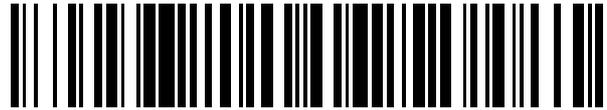


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 464**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/22** (2006.01)

**B01J 19/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12794725 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2794684**

54 Título: **Proceso para preparar polímeros de olefina que tienen una densidad de polvo alta mediante la polimerización en solución acuosa**

30 Prioridad:

**20.12.2011 EP 11194421**

**20.12.2011 US 201161577992 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.02.2016**

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)  
Brühler Strasse 60  
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**KÖLLING, LARS y  
MIHAN, SHAHRAM**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 559 464 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar polímeros de olefina que tienen una densidad de polvo alta mediante la polimerización en solución acuosa

5 La invención se refiere a un proceso para la preparación de homopolímeros o copolímeros de etileno en presencia de un catalizador de cromo con soporte mediante la polimerización o copolimerización en solución acuosa de olefinas donde el polvo de polímero resultante tiene una mayor densidad.

10 Los homopolímeros y los copolímeros de etileno con alfa-olefinas más altas como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1 octeno pueden prepararse, por ejemplo, mediante la polimerización en presencia de compuestos de cromo con soporte conocidos como catalizadores Phillips. En US 6,699,947 se describen catalizadores de cromo con soporte y su preparación, a través de los cuales se trata material de soporte en suspensión con una solución de sal de cromo y posteriormente, después de la remoción del disolvente, se calcina en una atmósfera que contiene oxígeno a temperaturas superiores a los 300°C. El catalizador que tiene un tamaño de partícula media menor a 100 µm se obtiene moliendo o triturando el soporte o el catalizador en cualquier etapa de preparación.

20 Hace tiempo que se conocen los procesos de polimerización de la suspensión. En W02005/028098 se describe un proceso en el cual la polimerización se produce en un reactor de circulación y es particularmente útil para la polimerización de etileno y de etileno junto con otros comonómeros olefínicos. En los reactores de circulación, la mezcla de polimerización se bombea continuamente a través de un tubo de reactor cíclico. La circulación de la mezcla de polimerización ayuda a alcanzar una homogeneización óptima de la mezcla de reacción, mejora la distribución del catalizador y evita también la sedimentación del polímero suspendido.

25 Asimismo, en US 6,239,235 se describe un proceso de polimerización en un reactor de circulación, donde se logra un aumento en la proporción media de sólidos de hasta un 53% en peso en el reactor mediante un sistema de descarga continua.

30 Muchos polímeros y copolímeros de etileno se venden comercialmente como en forma de polvo. Para alcanzar una logística eficiente y una mayor velocidad de línea durante el procesamiento de este polvo, se requiere una densidad aparente alta de los productos con el objeto de mantener las condiciones económicas en la producción industrial.

35 En W003/054035, se describe el uso de una mezcla de dos catalizadores ZN que comprende un compuesto donante de titanio y un electrón soportado en cloruro de magnesio y que tiene un tamaño de partícula diferente y/o porosidad diferente para producir, en un reactor de circulación, polímeros de propileno que tienen mayor densidad aparente o, para la misma densidad aparente, mayor porosidad. Debido a que la invención se enfoca en la preparación de un polímero de propileno, no trata el problema de la generación de partículas finas de polímero cuando produce partículas de polímero de menor tamaño medio.

40 De hecho, se sabe que las partículas catalizadoras más pequeñas producen partículas de polímero más pequeñas con mayor densidad aparente. Sin embargo, dichos productos muestran, lamentablemente, una cantidad alta de partículas finas totalmente inaceptable, donde más de un 1,5% de las partículas tienen un diámetro de partícula menor a 125 µm. En particular, en la polimerización de etileno, dicha cantidad alta de partículas finas implica el riesgo de explosiones de polvo debido a los problemas de carga y/o traspaso electroestático y por ende, es la causa de problemas técnicos importantes durante el procesamiento. A menor tamaño de partícula de polímero, mayor carga electroestática. Dichas partículas cargadas aumentan el riesgo de problemas operativos durante la polimerización a causa de la laminación de pared u obstrucción del reactor, redundando en un mayor consumo de energía por la bomba del reactor.

50 Un objeto de la invención es un proceso para la preparación de polímeros de etileno en donde la densidad del polvo polimérico aumenta a la vez que se mantiene un contenido de partículas finas satisfactoriamente bajo y simultáneamente aumentar la densidad del reactor (contenido sólido) y la producción de etileno sin causar la obstrucción del reactor.

55 El objeto anteriormente mencionado se cumple sorprendentemente de conformidad con la invención mediante un proceso como se mencionó inicialmente, donde se utiliza un cromo con soporte que contiene un catalizador de polimerización con un contenido de cromo de entre un 0,01 y un 5% en peso, en base al elemento en el catalizador terminado y muestra una distribución de tamaño de partícula medida de conformidad con la ISO 13320-2009, que comprende dos fracciones principales, una de las cuales tiene una  $d_{50}$  de entre 15 y 40 µm y la otra tiene una  $d_{50}$  entre 45 y 80 µm y un valor de  $d_{10}$  total menor a 20 µm.

60 El catalizador de cromo se prepara preferentemente siguiendo las siguientes etapas:

- (a) La preparación de una solución homogénea que comprende un compuesto de cromo orgánico o inorgánico en un disolvente polar prótico o aprótico,
- 65 (b) El contacto de la solución preparada en el punto a) anterior con un material de sílice secado por pulverización;
- (c) La remoción del disolvente del sólido y

(d) La calcinación del sólido a temperaturas entre 350 y 1050°C, preferentemente, entre 400°C y 950°C, en condiciones oxidativas.

5 Dicho proceso se caracteriza por el hecho de que al menos en una de las etapas (b) a (d) el sólido comprende una combinación de dos fracciones sólidas principales, donde una tiene una  $d_{50}$  entre 15 y 40  $\mu\text{m}$  y la otra tiene una  $d_{50}$  entre 45 y 80  $\mu\text{m}$ .

10 Preferentemente, la etapa b) se lleva a cabo con las fracciones únicas del material de soporte de sílice secado por pulverización. Los productos resultantes de la etapa (b) llevada a cabo con las fracciones únicas se someten a la etapa (c) de manera independiente y las fracciones catalizadoras se combinan antes de la etapa (d) donde se puede utilizar una combinación de dos materiales de soporte de sílice secado por pulverización, donde el primero tiene una  $d_{50}$  entre 15 y 40  $\mu\text{m}$  y la segunda tiene una  $d_{50}$  entre 45 y 80  $\mu\text{m}$ .

15 Alternativamente, los productos resultantes de la etapa (b) llevada a cabo con fracciones únicas pueden combinarse y someterse posteriormente a las etapas (c) y (d) o la combinación puede producirse antes de la etapa (b). En un procedimiento alternativo, las fracciones catalizadoras se someten a la etapa (d) en primer lugar y luego se combinan antes de su uso en la polimerización.

20 Sin embargo, combinar las diferentes fracciones después de la conclusión de la etapa (c) y antes del comienzo de la etapa (d) constituye una realización preferida.

25 Los catalizadores anteriormente mencionados tienen una actividad y productividad altas aún a temperaturas de activación bajas y producen polímeros de alto peso molecular aún a temperaturas de calcinación altas. Los polímeros tienen, particularmente, una densidad de polvo alta de 500 g/L o mayor y una viscosidad intrínseca alta de 1 dL/g o mayor.

30 Preferentemente, el catalizador de cromo de la presente invención comprende compuestos de cromo soportados en un soporte compuesto de dos materiales de sílice secados por pulverización, donde el primero tiene una  $d_{50}$  de 20 a 30  $\mu\text{m}$  y el segundo tiene una  $d_{50}$  de 45 a 60  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, si se produce una mezcla de ambos de 1:1, ésta tendrá una  $d_{50}$  de 30 a 40  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, las dos fracciones catalizadoras tienen una distribución de tamaño de partículas (PSD) limitada. Se puede calcular la amplitud de PSD de conformidad con la siguiente fórmula

$$35 \quad \frac{P90 - P10}{P50}$$

40 donde P90 es el valor del diámetro, de forma tal que un 90% de las partículas totales tiene un diámetro menor que dicho valor; P10 es el valor del diámetro de forma tal que un 10% de las partículas totales tiene un diámetro menor que dicho valor y P50 es el valor del diámetro de forma tal que un 50% de las partículas totales tiene un diámetro menor a dicho valor. A los efectos de la presente invención, sería preferible que ambas fracciones catalizadoras tuvieran una PSD calculada con la fórmula anterior menor a 1,8 y preferentemente menor a 1,2. Aún más preferentemente, el valor de  $d_{10}$  referido a las fracciones totales de las partículas catalizadoras es menor a 15  $\mu\text{m}$ .

45 Debido a la distribución bimodal del tamaño de partícula del catalizador y a su tamaño de partícula adaptado, fue sorprendentemente posible aumentar la densidad del polvo hasta 520 g/l o más, donde la cantidad de partículas de polímero finas, que tienen un diámetro de 125  $\mu\text{m}$  o menos, es aún muy baja y no excede el 1,5% en peso calculado sobre el peso total del polvo de polímero y es preferentemente menor a un 1,4% en peso.

50 En principio, es posible utilizar todos los compuestos de cromo y todos los compuestos de los elementos anteriormente mencionados que son suficientemente solubles en el disolvente seleccionado para formar una solución homogénea y son inertes con respecto al disolvente.

55 Se da preferencia al uso de compuestos de cromo que tienen una valencia menor a seis, particularmente y preferentemente compuestos Cr(III). Los compuestos de este tipo incluyen, por ejemplo, hidróxido de cromo y sales solubles de cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, p.ej., acetatos, oxalatos, sulfatos o nitratos. Se prefiere particularmente las sales de ácidos que, durante la activación, se convierten esencialmente en cromo(VI) sin dejar un residuo, p.ej., nitrato nonahidratado de cromo(III). Además, se pueden utilizar los compuestos de quelato de cromo, p.ej., derivados de cromo de  $\beta$ -dicetonas,  $\beta$ -cetoaldehídos o  $\beta$ -dialdehídos y/o complejos de cromo, p.ej., acetilacetato de cromo(III) o hexacarbonilo de cromo o compuestos organometálicos de cromo, p.ej., bis(ciclopentadienil)cromo(II), ésteres crómicos(VI) orgánicos o bis(areno)cromo(0).

65 También es posible utilizar dopantes secundarios que incluyen todos los compuestos orgánicos e inorgánicos de elementos seleccionados de Mg, Ca, Sr, B, Al, Si, P, Bi, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ti Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W que se solubilizan de inmediato en el disolvente polar seleccionado. Se da preferencia especial a Zr. Los compuestos también incluyen quelatos de los elementos.

Se prefieren los dopantes secundarios en el uso de compuestos de circonio de la fórmula general  $Zr(OR)_nX_{4-n}$ , donde R es preferentemente un compuesto hidrocarburo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, se selecciona preferentemente del grupo que consiste de grupos alquilo sustituidos o no sustituidos como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, bencilo, fenilo; X es preferentemente un átomo de halógeno, un grupo carboalcoxi, un grupo carboxilo, un acil alquenato, o un compuesto hidrocarburo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono y n es un número entero entre 0 y 4. Los compuestos de circonio preferidos se seleccionan del grupo que consiste de  $ZrCl_4$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $ZrOSO_4$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(OR)_4$ , acetato de circonio, etilhexanoato de circonio, pentanodionato de circonio y acetilacetato de circonio. Se prefiere particularmente propóxido de circonio (IV).

Los disolventes adecuados incluyen todos los disolventes polares próticos o apróticos, con preferencia por los disolventes orgánicos. Se prefieren particularmente los disolventes próticos orgánicos. Los disolventes polares son disolventes que tienen un momento dipolar permanente. El disolvente es preferentemente un líquido orgánico aromático, saturado o insaturado.

A los efectos de la presente invención, un medio prótico es un disolvente o mezcla de disolvente que comprende entre un 1% y un 100% en peso, preferentemente entre un 50% y un 100% en peso y particularmente, preferentemente, un 100% en peso de un disolvente prótico o una mezcla de disolventes próticos y entre un 99% y un 0% en peso, preferentemente entre un 50% y un 0% en peso y particularmente, preferentemente un 0% en peso, de un disolvente aprótico o una mezcla de disolventes apróticos, en cada caso, en base al medio prótico.

Los disolventes próticos son, por ejemplo, alcoholes  $R^1-OH$ , aminas  $NR^1_{2-x}H_{x-1}$ , ácidos carboxílicos  $C_1-C_5$  y ácidos acuosos inorgánicos como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico diluido, agua, amoníaco acuoso o mezclas de estos, preferentemente alcoholes  $R^1-OH$ , donde los radicales  $R^1$  son, cada uno, independientemente del otro, alquilo  $C_1-C_{20}$ , alqueno  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono en la parte alquilo y entre 6 y 20 átomos de carbono en la parte arilo o  $SiR^2_3$ , los radicales  $R^2$  son cada uno, independientemente del otro, alquilo  $C_1-C_{20}$ , alqueno  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo que tienen entre 1 y 10 átomos de carbono en la parte alquilo y entre 6 y 20 átomos de carbono en la parte arilo y x es 1 o 2. Los radicales  $R^1$  o  $R^2$  son, por ejemplo, los siguientes: alquilo  $C_1-C_{20}$  que puede ser lineal o ramificado, p.ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros, que puede tener a su vez un grupo arilo  $C_6-C_{10}$  como sustituyente, p.ej., ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano o ciclododecano, alqueno  $C_2-C_{20}$  que puede ser lineal, cíclico o ramificado, donde el enlace doble puede ser interno o terminal, p.ej., vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo  $C_6-C_{20}$  que puede tener grupos alquilo como sustituyentes, p.ej., fenilo, naftilo, bifenilo, antranilo, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo, o aralquilo que puede tener grupos alquilo como sustituyentes, p.ej., bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde los dos  $R^1$  o los dos  $R^2$  pueden, en cada caso, unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros y los radicales orgánicos  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser sustituidos por halógenos como flúor, cloro o bromo. Los ácidos carboxílicos preferidos son ácido  $C_1-C_3$ -carboxílico como ácido fórmico o ácido acético. Los alcoholes preferidos  $R^1-OH$  son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, 2,2-dimetiletanol o 2,2-dimetilpropanol, en particular, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol o 2-etilhexanol. El contenido de agua del medio prótico es preferentemente menor a un 20% en peso.

Los disolventes apróticos son, por ejemplo, cetonas, éteres, ésteres y nitrilos, a modo ejemplificativo.

Después de la preparación de la solución homogénea, los componentes activos se aplican en un material de soporte que comprende (ya sea en forma independiente o combinada) materiales de sílice secados por pulverización, donde el primero tiene una  $d_{50}$  de 20 a 30  $\mu m$  y el segundo tiene una  $d_{50}$  de 48 a 53  $\mu m$ , respectivamente. Dichos soportes de sílice con una distribución de tamaño de partícula limitada están disponibles comercialmente, por ejemplo, son vendidos actualmente por Grace con el nombre comercial XPO 2485 y XPO 2107, respectivamente. Si se prepara una mezcla 1:1 de ambos, se obtiene una combinación que tiene una  $d_{50}$  de 32 a 37  $\mu m$ . También es posible preparar dichos soportes de un tamaño de partícula definido sometiendo los soportes de distribución de tamaño de partícula más amplios a técnicas de cribado. Para formar el precursor catalizador, la solución entra en contacto con el material de soporte de sílice secado por pulverización como se especificó anteriormente en la segunda etapa (b).

La solución homogénea que comprende el compuesto de cromo y, de corresponder, el compuesto de los otros elementos, se agrega preferentemente al soporte, pero el soporte también puede suspenderse en una solución que comprende el compuesto de cromo adecuado y los constituyentes líquidos de la mezcla de reacción pueden evaporarse con una mezcla continua, preferentemente homogénea.

La aplicación del compuesto de cromo se realiza preferentemente entre un 0,05% de resistencia en peso y un 15% de resistencia en peso de una solución de compuesto de cromo que se convierte en condiciones de activación en óxido de cromo(VI) o alcohol  $C_1-C_4$  con el disolvente respectivo que contiene preferentemente no más de un 20% en peso de agua. La carga del soporte sin uso de disolventes, por ejemplo, mediante mezcla mecánica, también es posible.

El compuesto de cromo está presente en una concentración que oscila generalmente entre un 0,05% y un 20% en peso, preferentemente, entre un 0,1% y un 15% en peso y particularmente, preferentemente entre un 0,5% y un 10% en peso, en base al disolvente polar. El compuesto del elemento está presente, de corresponder, en una concentración de generalmente entre un 0,05 y un 30% en peso, preferentemente, entre un 0,1 y un 20% en peso, y particularmente, preferentemente entre un 0,5% y un 15% en peso en base al medio prótico. La relación molar del compuesto de cromo y el compuesto de otro elemento, de haber, oscila generalmente entre 10:1 y 1:10, preferentemente entre 5:1 y 1:7 y particularmente, preferentemente, entre 4:1 y 1:5.

La relación de peso de los compuestos de cromo y compuestos de otros elementos y el soporte durante la carga es, en cada caso, preferentemente, de 0,001:1 200:1, más preferentemente de 0,005:1 y 100:1. La cantidad de solución utilizada durante el dopaje en la etapa (b) es preferentemente menor que el volumen de poro del soporte.

Las etapas de reacción a) y b) pueden realizarse independientemente de la otra a temperaturas que oscilan entre 0 y 150°C. Por cuestiones de costo, se prefiere la temperatura ambiente en ambos casos. Para mejorar la capacidad del disolvente, también se puede preferir una temperatura apenas elevada hasta 60°C. El aislamiento óptimo de uno de los productos de reacción formado en la solución puede lograrse de conformidad con la invención, pero no se prefiere.

Después de la aplicación del compuesto de cromo y el dopante secundario, de haber, el precursor catalizador se libera del disolvente en gran medida, preferentemente a temperaturas entre 20 y 150°C y presiones entre 300 mbares y 1 mbar, de ser necesario para la calcinación posterior (etapa c opcional). Esto puede realizarse, de ser adecuado, a una presión reducida y/o temperatura elevada. El precursor catalizador obtenido de esta manera puede estar completamente seco o puede tener un contenido húmedo residual. Los constituyentes volátiles aún presentes conforman, preferentemente, no más del 20% en peso, en particular, no más del 10% en peso, del precursor catalizador que contiene cromo inactivado.

El precursor catalizador obtenido de la etapa de reacción b) o c) puede someterse inmediatamente a la etapa d) o, alternativamente, puede calcinarse de antemano en una etapa intermedia en una atmósfera de gas inerte libre de agua a temperaturas por encima de 300°C. La calcinación se realiza preferentemente en gas inerte a temperaturas de entre 300 y 800°C en un lecho fluidizado en un período de tiempo de 10 a 1000 minutos.

La calcinación final del precursor catalizador (etapa d) se realiza a temperaturas entre 350 y 1050°C, preferentemente, entre 400 y 950°C. A los efectos de la invención, la calcinación es la activación térmica del catalizador en una atmósfera de oxidación, salvo que se indique lo contrario, donde el compuesto de cromo aplicado se convierte completa o parcialmente en el estado hexavalente, es decir, se activa, si el cromo no está presente ya en el estado hexavalente. La elección de la temperatura de calcinación se determina en base a las propiedades del polímero que se preparará y la actividad del catalizador. El límite superior se impone mediante sinterizado del soporte y el límite inferior se impone mediante la disminución de la actividad del catalizador. La calcinación se lleva a cabo, preferentemente a al menos entre 20 y 100°C por debajo de la temperatura de sinterizado. Se conoce en principio la influencia de las condiciones de calcinación en el catalizador y se describen, por ejemplo, en *Advances in Catalysis*, Volumen 33, página 48 ff. La calcinación se produce, preferentemente, en una atmósfera que contiene oxígeno. El intermedio obtenido de la etapa b) o c) se activa preferentemente de manera directa en el lecho fluidizado mediante reemplazo del gas inerte por un gas que contiene oxígeno y mediante el aumento de la temperatura a la temperatura de activación. Se calienta preferentemente a la temperatura de calcinación adecuada en una corriente de gas libre de agua que comprende más de un 10% en volumen de oxígeno en un período de tiempo de entre 10 y 1000 minutos, en particular entre 150 y 750 minutos, y posteriormente se enfría a temperatura ambiente, resultando en un catalizador Phillips que se utilizará de conformidad con la invención. Además de la calcinación oxidativa, también es posible una calcinación en condiciones de gas inerte que se llevará a cabo antes o después.

La activación puede realizarse en un lecho fluidizado y/o en un lecho estacionario. Se prefiere la activación térmica en reactores de lecho fluidizado.

El precursor catalizador también puede llenarse con flúor. El dopaje con flúor puede realizarse durante la preparación del soporte, la aplicación de los compuestos metálicos de transición (dopaje básico) o durante la activación. En una realización preferida de la preparación del catalizador de soporte, se coloca un agente de fluoración en la solución junto con los compuestos de cromo y circonio deseados en la etapa (a) y la solución se aplica en el soporte en la etapa (b).

En otra realización preferida, el dopaje con flúor se realiza con posterioridad a la etapa (b) o (c) durante la etapa de calcinación (d) del proceso de la invención. El dopaje con fluoruro se realiza particular y preferentemente junto con la activación a temperaturas entre 400 y 900°C en aire. Un aparato adecuado a este efecto es, por ejemplo, un activador de lecho fluidizado.

Los agentes de fluoración se seleccionan preferentemente del grupo que consiste de  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (hexafluorosilicato de amonio, ASF por su abreviatura),  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  y

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ . Se prefiere el uso de agentes de fluoración seleccionados del grupo que consiste de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$ . Se prefiere, particularmente, el uso de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

El agente de fluoración se utiliza generalmente en una cantidad que oscila entre un 0,3% en peso y un 10% en peso, preferentemente entre un 0,5% en peso y un 8% en peso, particularmente, preferentemente, entre un 0,5% en peso y un 5% en peso, muy particularmente preferentemente entre un 0,5% en peso y un 3% en peso, en base a la masa total del catalizador utilizado. Se prefiere utilizar entre un 1% en peso y un 2,5% en peso, en base a la masa total del catalizador utilizado. Las propiedades de los polímeros preparados pueden variar como una función de la cantidad de fluoruro en el catalizador.

La fluoración del sistema de catalización puede derivar, ventajosamente, en una distribución de masa molar más limitada de los polímeros obtenibles por una polimerización que en el caso de una polimerización mediante un catalizador no fluorado.

Con posterioridad a la calcinación, el catalizador calcinado puede, de ser adecuado, reducirse, por ejemplo, mediante gases de reducción como CO o hidrógeno, preferentemente a una temperatura entre 350 y 950°C, para obtener las especies catalíticamente activas reales. Sin embargo, la reducción también puede producirse únicamente durante la polimerización mediante agentes reductores presentes en el reactor, p.ej., etileno, alquilos metálicos y similares.

El secado de la suspensión que comprende el hidrogel de partículas finas para dar soporte se realiza mediante secado por pulverización. Sin embargo las partículas de soporte secadas por pulverización pueden secarse, además, térmicamente.

Las condiciones del secado por pulverización pueden variar dentro de una amplia gama. Las propiedades de las partículas de soporte después del secado por pulverización se determinan ampliamente mediante las propiedades de la suspensión de conformidad con principios conocidos, para que los parámetros de secado por pulverización individuales sean no críticos para las propiedades del soporte. La configuración de los parámetros del secado por pulverización para alcanzar las propiedades deseadas de las partículas de soporte, p.ej., temperatura, cantidad de gas, temperatura de ingreso y salida de gas y/o contenido húmedo inicial y final, es conocida por los entendidos en la técnica y se selecciona de conformidad con las propiedades del aparato.

Las partículas de soporte que se producen mediante secado por pulverización tienen generalmente una forma esferoidal, es decir, tipo esfera. El tamaño de partícula medio deseado de los soportes con posterioridad al secado por pulverización se ajusta de conformidad con las técnicas conocidas como cribado para obtener la distribución bimodal de tamaño de partícula como se especificó anteriormente.

Las partículas de soporte preparadas mediante este proceso tienen un volumen de poro que está preferentemente debajo de 2 ml/g, más preferentemente entre 1,8 ml/g y 1,25 ml/g.

Las partículas de soporte preparadas mediante este proceso tienen un diámetro de poro que está preferentemente debajo de 200 Å, más preferentemente debajo de 150 Å, particularmente preferentemente entre 50 Å y 130 Å.

El área de superficie del soporte inorgánico puede variar también dentro de un intervalo amplio mediante el proceso de secado, en particular, el proceso de secado por pulverización. Se prefiere producir partículas de soporte inorgánico, en particular, un producto de un secador por pulverización, que tiene un área de superficie entre 100 m<sup>2</sup>/g y 1000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 150 m<sup>2</sup>/g y 700 m<sup>2</sup>/g y particularmente, preferentemente entre 200 m<sup>2</sup>/g y 500 m<sup>2</sup>/g. Los soportes que se pueden utilizar para la polimerización tienen preferentemente un área de superficie entre 200 m<sup>2</sup>/g y 500 m<sup>2</sup>/g. El área de superficie específico de las partículas de soporte es el área de superficie de las partículas determinadas mediante la absorción de nitrógeno de conformidad con la técnica BET.

La densidad aparente de los soportes inorgánicos para los catalizadores oscila preferentemente entre 250 g/l y 1200 g/l, y la densidad aparente puede variar como una función del contenido de agua del soporte. La densidad aparente de las partículas de soporte que contienen agua oscila preferentemente entre 500 g/l y 1000 g/l, más preferentemente, entre 600 g/l y 950 g/l y particularmente, preferentemente entre 650 g/l y 900 g/l. En el caso de los soportes que contienen muy poca agua, de contener algo, la densidad aparente oscila preferentemente entre 250 g/l y 600 g/l.

El soporte utilizado de conformidad con la invención se prepara sobre la base de un hidrogel de sílice. El soporte comprende, preferentemente, una proporción alta de SiO<sub>2</sub>. Se prefiere que el contenido de sílice del soporte esté en alrededor de ≥10% en peso, preferentemente en ≥15% en peso, más preferentemente en ≥20% en peso, particularmente, preferentemente en ≥25% en peso, más particularmente preferentemente en ≥30% en peso, especialmente en ≥40% en peso, muy particularmente, preferentemente, en ≥50% en peso, en base al peso total del soporte.

El material de soporte puede modificarse total o parcialmente antes del uso en el proceso de la invención. El material de soporte puede, por ejemplo, tratarse en condiciones de oxidación o no oxidación a temperaturas entre

200 y 1000°C, si corresponde, en presencia de agentes de fluoración como hexafluorosilicato de amonio. De esta manera es posible, entre otras cosas, variar el contenido de agua y/o el contenido del grupo OH. El material de soporte se seca preferentemente a una temperatura entre 100 y 200°C a presión reducida durante 1 a 10 horas antes de utilizarse en el proceso de la invención.

Los catalizadores soportados de conformidad con la invención se pueden utilizar, en particular, para la polimerización y/o copolimerización de etileno por sí solos o junto con otras olefinas. La presente invención se refiere a un proceso para preparar un polímero de etileno mediante polimerización de etileno y de corresponder, olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> como comonómeros en presencia del catalizador de polimerización de soporte de conformidad con la invención.

Los sistemas catalizadores que se preparan de conformidad con la invención se utilizan en los procesos de polimerización catalíticos conocidos como el proceso de polimerización de la suspensión. Los reactores adecuados incluyen, por ejemplo, reactores de circulación operados en forma continua. La reacción también puede realizarse en una pluralidad de reactores, conectados en serie. El tiempo de reacción depende críticamente de las condiciones de reacción seleccionadas en cada caso. Suele oscilar entre 0,2 horas y 20 horas, por sobre todo entre 0,5 horas y 10 horas. Los intervalos de presión y temperatura ventajosos para las reacciones de polimerización pueden variar dentro de intervalos amplios y oscilan preferentemente entre -20°C y 300°C y/o entre 1 bar y 100 bares, dependiendo del método de polimerización.

Se puede agregar, opcionalmente, la antiestática en la polimerización. La antiestática preferida es, por ejemplo ZnO y/o MgO, con preferencia por el uso de esta antiestática en cantidades que oscilan entre un 0,1% en peso y un 5% en peso, en base a la cantidad total de la mezcla de catalización. El contenido de agua de ZnO o MgO es preferentemente menor a un 0,5% en peso, más preferentemente menor a un 0,3% en peso, en base a la masa total respectiva. Los ejemplos de productos comerciales que pueden utilizarse son Statsafe 3000, Statsafe 6000, ambos obtenibles de Innospec o Kerostat 8190 obtenibles de BASF. Las antiestáticas que pueden utilizarse se conocen de, por ejemplo, EP 229368, US 5026795, U52010072427, W02008107371 y US 4182810.

En una polimerización y/o copolimerización que utilizan los catalizadores de soporte que pueden prepararse de conformidad con la invención, la producción de polímero que tiene un tamaño de partícula entre >0 µm y ≤125 µm está, en realizaciones particulares, por debajo de un 1,5% en peso, en base a la producción total de polvo.

Los productos de polvo muy poco finos que pueden lograrse en los procesos de polimerización utilizando los soportes que pueden prepararse mediante el proceso de la invención constituyen una ventaja particular de la presente invención. Una producción baja del polvo polimérico fino puede derivar en un producto de polimerización que tiene mejores propiedades, por ejemplo, un grado de película mejorado y/o una frecuencia menor de puntos en las películas poliméricas. Una producción menor de polvo polimérico fino también puede derivar en un mejor manejo del proceso de polimerización. Una producción menor del polvo polimérico fino puede derivar, ventajosamente, en la prevención de o al menos una reducción significativa en la formación de grumos, depósitos en paredes y aglomerados en el reactor que, particularmente en procesos de fases gaseosas, bloquean las líneas de producción y pueden requerir el cierre o la limpieza de la planta.

Los sistemas catalizadores con soporte que pueden prepararse de conformidad con la invención también permiten producir, en realizaciones particularmente preferidas que utilizan los sistemas catalizadores con soporte que pueden prepararse de conformidad con la invención, polímeros y/o copolímeros, en particular aquellos que pueden prepararse a partir de 1-alqueno, que tiene una densidad en bruto alta y proporciones pequeñas de material fino y/o muy fino.

Como resultado del uso de los catalizadores preparados mediante el proceso de la invención, es posible y preferible producir un polvo polimérico que tiene una densidad de polvo de 500 g/l y más, preferentemente de 520 g/l y más, en un reactor de polimerización en circulación de suspensión.

Otra ventaja de las realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención para preparar catalizadores es una actividad y una productividad sorprendentemente altas de los catalizadores de soporte en la polimerización y copolimerización de olefinas.

En realizaciones preferidas, la productividad de los catalizadores soportados en estos soportes en la polimerización y/o copolimerización de olefinas oscila entre 500 g de polímero por g de catalizador y 9000 g de polímero por g de catalizador; en realizaciones más preferidas entre 1000 y 9000 g de polímero por g de catalizador, en realizaciones especialmente preferidas entre 4000 y 9000 g de polímero por g de catalizador y en realizaciones particularmente preferidas, entre 5000 y 9000 g de polímero por g de catalizador.

Los catalizadores utilizados en la presente invención permiten producir polímeros de etileno que tienen una masa molar media mayor a 30 000, preferentemente mayor a 40 000, particularmente preferentemente mayor a 50 000 con una productividad mayor a 5000 g de polímero por g de catalizador. La polidispersión M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de los polímeros oscila entre 13 y 30, preferentemente entre 13 y 25, particularmente entre 13 y 22.

Debido a sus buenas propiedades mecánicas, los polímeros y los copolímeros de olefinas que se preparan utilizando catalizadores de soporte que pueden prepararse de conformidad con la invención, son particularmente adecuados para la producción de películas, fibras y moldeos que comprenden polímeros de olefinas de conformidad de la presente invención como componentes significativos o exclusivos.

5

### Ejemplos

Los parámetros físicos del catalizador o los polímeros se determinaron mediante los siguientes métodos:

|   |  |
|---|--|
| Densidad  | ISO 1183   |
| Viscosidad intrínseca $\eta$ :  | ISO 1628 a 130°C y una concentración de 0,001 g/ml en decalina.  |
| Resistencia al impacto Izod:  | ISO 180/A  |
| Masas molares $M_w, M_n, M_w/M_n$   | Cromatografía por permeación en gel a temperatura alta utilizando un método en base a DIN 55672 utilizando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente, un flujo de 1 ml/min a 140°C. La calibración se realizó utilizando estándares PE en Waters 150C      |
| Área de superficie, volumen del poro:   | Absorción de nitrógeno utilizando la técnica BET (S.Brunnauer et al., J de Am. Chem. Soc. 60, pp 209-319, 1929).   |
| Densidad del polvo:<br>MFR2, MFR21  | DIN 53468, medido en el polvo polimérico.<br>Cociente de fluidez del material fundido de conformidad con ISO 1133 a una temperatura de 190°C y en una carga de 2,16 o 21,6 kg.   |
| Análisis granulométrico (polímero):<br>Distribución del tamaño de partícula (catalizador, material de soporte):<br>Contenido de ceniza: | DIN 53477<br>ISO 13320-2009 junto con ISO 9276-1, 9276-2, 9276-4, ISO 14887 y 14488<br>Determinado por el peso de las cenizas después de que la incineración de polímero tuvo lugar en un horno de combustión de microondas a 800°C durante 10 minutos |

#### 10 Ejemplo 1:

##### (1) Preparación del catalizador

Se colocaron 3 kg de sílice A secado por pulverización (Grace XPO 2107) que tiene un tamaño de partícula media de 55  $\mu\text{m}$  en un secador de cono doble. Se disolvieron 240 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 2,5 l de 1-propanol mediante agitación en un recipiente de vidrio con agitación 10 l. Posteriormente se agregaron 314 g de propóxido de Zr(IV) (como una solución incolora con un 70% de resistencia en n-propanol), y la solución azul intenso anterior se tornó verde intenso. La solución se bombeó lentamente en el secador de cono doble. El recipiente de vidrio con agitación se enjuagó con 0,5 l de n-propanol y la suspensión se mezcló a 8rpm durante 1 hora. Después de la mezcla, el precursor catalizador se secó durante 8 horas a una presión reducida a una temperatura externa de 120°C.

##### (2) Activación

La activación del precursor catalizador de la etapa (1) se produjo a una temperatura entre 520°C y 850°C. Se agregó un 2,5% en peso de hexafluorosilicato de amonio (ASF), en base a la masa total del precursor catalizador en forma de polvo. Para la activación, el precursor catalizador se calentó a la temperatura de activación deseada, se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas y posteriormente se enfrió, a una temperatura por debajo de los 350°C en nitrógeno. Las condiciones exactas se muestran en la Tabla 1.

##### (3) Polimerización

Las polimerizaciones se produjeron como procesos de suspensión en isobutano en un reactor de circulación PF de 50  $\text{m}^3$ . El cociente de fluidez del material fundido (MFR) y la densidad se fijaron mediante la concentración de hexano o eteno. La polimerización se llevó a cabo a temperaturas del reactor de entre 99°C y 170°. La presión del reactor fue de 4,5 MPa. Las condiciones de polimerización se resumen en la Tabla 1.

#### 35 Ejemplo 2

##### (1) Preparación del catalizador

La aplicación al soporte se produjo al igual que en el Ejemplo 1, pero en lugar de utilizar sílice A (Grace XPO 2107) se utilizó un sílice B secado por pulverización (Grace XPO 2485) que tiene un diámetro de partícula medio de 25  $\mu\text{m}$ .

##### (2) Activación

La activación se produjo mediante un método análogo al método del Ejemplo 1. Las condiciones exactas aparecen en la Tabla 1.

40

(3) Polimerización

La polimerización se produjo al igual que en el Ejemplo 1. Las condiciones exactas aparecen en la Tabla 1.

5 **Ejemplo 3**

El catalizador del Ejemplo 1 (con posterioridad a la etapa (1)) se combinó con el catalizador del Ejemplo 2 (con posterioridad a la etapa (1)) en una cantidad de 1:1. El valor de d10 total fue de 10,95 µm.

10 b) Activación

La activación se produjo mediante un método análogo al Ejemplo 1. Las condiciones exactas aparecen en la Tabla 1.

c) Polimerización

15 La polimerización se produjo al igual que en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2. Las condiciones exactas aparecen en la Tabla 1.

**Ejemplo comparativo C4**

20 a) Preparación del catalizador

La aplicación al soporte se realizó al igual que en el Ejemplo 1, pero en lugar de utilizar sílice A (Grace XPO 2107) se utilizó un sílice C secado por pulverización (Sylopol XP02408) que tiene un diámetro de partícula medio de 35 µm.

25 b) Activación

La activación se produjo mediante un método análogo al Ejemplo 1. Las condiciones exactas aparecen en la Tabla 1.

c) Polimerización

30 La polimerización se produjo al igual que en el Ejemplo 1. Las condiciones exactas aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

| Ejemplo N°                                  | 1        | 2        | 3                           | C4         |
|---|----------|----------|-----------------------------|------------|
| Temperatura del reactor [°C]                | 106,4    | 106,3    | 106,4                       | 106,4      |
| Eteno [% en volumen]                        | 13,0     | 13,0     | 12,9                        | 13,1       |
| Hexeno [% en volumen]                       | 0        | 0        | 0                           | 0          |
| Ejemplo N°                                  | 1        | 2        | 3                           | C4         |
| Producción [kg/h]                           | 6100     | 5500     | 7000                        | 5400       |
| Contenido de cenizas [ppm]                  | 220      | 150      | 160                         | 190        |
| MFR <sub>21</sub> [g/10 min]                | 3,12     | 3,1      | 3,12                        | 3,15       |
| Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]               | 955,0    | 955,0    | 954,9                       | 954,8      |
| Densidad del polvo [g/l]                    | 480      | 570      | 545                         | 505        |
| Soporte                                     | Sílice A | Sílice B | Sílice A más Sílice B (1:1) | Sílice a C |
| Contenido de Cr [% en peso]                 | 1        | 1        | 1                           | 1          |
| Contenido de Zr [% en peso]                 | 2        | 2        | 2                           | 2          |
| Contenido de partículas finas [%] (<125 pm) | 0,5      | 10,8     | 0,62                        | 5,4        |
| Temp. de activación [°C]                    | 640      | 640      | 640                         | 640        |

35 Viendo los resultados, es evidente que solo el Ejemplo 3 produce polvo polimérico que tiene una densidad de polvo alta en combinación con un contenido bajo de partículas finas. El Ejemplo 2 produce un polímero que tiene una densidad de polvo alta, pero en combinación con ella, un contenido alto de partículas finas insatisfactorio mientras que el Ejemplo C4 comparativo produce un polímero que tiene una densidad de polvo baja y en combinación con esta, también un contenido alto de partículas finas insatisfactorio.

40

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un homopolímero o copolímero de etileno en presencia de un catalizador de cromo con soporte mediante la polimerización o copolimerización en solución acuosa, a través de la cual el polvo polimérico resultante tiene una mayor densidad, en donde el catalizador de cromo con soporte tiene un contenido de cromo entre un 0,01% y un 5% en peso, en base al elemento en el catalizador terminado, y muestra una distribución de tamaño de partícula medida de conformidad con la ISO 13320-2009 que comprende dos fracciones principales, una de las cuales tiene una  $d_{50}$  entre 15 y 40  $\mu\text{m}$  y la otra tiene una  $d_{50}$  entre 45 y 80  $\mu\text{m}$  y un valor  $d_{10}$  total menor a 20  $\mu\text{m}$ .
- 10 2. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1 donde el valor de  $d_{10}$  total es menor a 15  $\mu\text{m}$ .
- 15 3. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1 en donde una de las dos fracciones principales tiene una  $d_{50}$  entre 20 y 30  $\mu\text{m}$  y la otra tiene una  $d_{50}$  entre 30 y 40  $\mu\text{m}$ .
- 20 4. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el catalizador de soporte se prepara mediante las siguientes etapas:
- (a) la preparación de una solución homogénea que comprende un compuesto de cromo orgánico o inorgánico en un disolvente polar prótico o aprótico,
- (b) el contacto de la solución a) con un material de sílice secado por pulverización,
- (c) la remoción del disolvente del sólido y
- (d) la calcinación del sólido a temperaturas entre 350 y 1050°C, en condiciones oxidativas, donde dicho proceso se caracteriza por el hecho que en al menos una de las etapas (b)-(d), el sólido comprende una combinación de dos fracciones principales, donde una tiene una  $d_{50}$  entre 15 y 40  $\mu\text{m}$  y la otra tiene una  $d_{50}$  entre 45 y 80  $\mu\text{m}$ .
- 25 5. Un proceso de conformidad con la reivindicación 2, en donde la combinación se produce con anterioridad a la etapa (d), en la cual se prepara una combinación de dos materiales de soporte de sílice secado por pulverización, donde el primero tiene una  $d_{50}$  entre 15 y 40  $\mu\text{m}$  y el otro tiene un a  $d_{50}$  entre 45 y 80  $\mu\text{m}$ .
- 30 6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la polimerización en presencia de un catalizador se ejecuta en un reactor de circulación a una presión menor a 100 bares.
- 35 7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la polimerización en presencia del catalizador se ejecuta en un reactor de circulación en donde el polímero se descarga continuamente.
8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero tiene una densidad bruta alta de  $\geq 500$  g/l con un nivel de partículas finas ( $< 125$   $\mu\text{m}$ ) por debajo de un 1,5 % en peso.
- 40 9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los compuestos de cromo utilizados son sales de cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, en particular, acetatos, oxalatos, sulfatos o nitratos.
- 45 10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto utilizado es un compuesto de Zr.