

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 052**

51 Int. Cl.:

B01J 8/10 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2011 PCT/EP2011/063147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12013805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11738228 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2598542**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliolefinas y uso de agentes antiensuciamiento en el mismo**

30 Prioridad:

30.07.2010 EP 10171363

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

23.02.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**SIRAUX, DANIEL y
DEWACHTER, DAAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 603 052 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

Procedimiento de preparación de poliolefinas y uso de agentes antiensuciamiento en el mismo

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de poliolefinas y al uso de agentes antiensuciamiento en los mismos.

Antecedentes de la invención

10 Las poliolefinas, tal como polietileno (PE), se sintetizan mediante polimerización de monómeros, tal como etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Como son baratas, seguras y estables en la mayoría de los entornos, y fáciles de procesar, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como, pero sin limitaciones, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad), así como de peso molecular alto (PMA), peso molecular medio (PMM) y peso molecular bajo (PMB). Cada tipo de polietileno tiene diferentes propiedades y características.

15 Las polimerizaciones de olefina (tales como etileno) se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle usando un monómero (tal como etileno), un diluyente y un catalizador, opcionalmente un agente de activación, opcionalmente uno o más comonómero(s) y, opcionalmente, hidrógeno.

20 La polimerización en un reactor de bucle se lleva a cabo usualmente en condiciones de suspensión, con el polímero producido normalmente en forma de partículas sólidas suspendidas en diluyente. La suspensión se hace circular continuamente por el reactor con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas poliméricas sólidas en el diluyente líquido. La suspensión de polímero se descarga desde el reactor de bucle por medio de ramales de sedimentación, que funcionan según un principio por lotes para recuperar la suspensión. La sedimentación en los ramales se usa para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión finalmente recuperada como suspensión de producto. La suspensión de producto se descarga adicionalmente a través de líneas de evaporación rápida calentadas hasta un tanque de evaporación rápida, donde la mayor parte del diluyente y de los monómeros sin reaccionar se evaporan de forma rápida y se recirculan.

25 Opcionalmente, la suspensión de producto se puede alimentar a un segundo reactor de bucle conectado en serie al primer reactor de bucle, en el que se puede producir una segunda fracción polimérica. Típicamente, cuando se emplean dos reactores en serie de esta manera, el producto polimérico resultante es un producto polimérico bimodal, que comprende una primera fracción polimérica producida en el primer reactor y una segunda fracción polimérica producida en el segundo reactor, y tiene una distribución y densidad bimodal del peso molecular.

30 Después de que el producto polimérico se recoge del reactor y se eliminan los residuos de hidrocarburo, el producto polimérico se seca, se pueden añadir aditivos y, finalmente, el polímero se puede mezclar y granular.

35 Durante la etapa de mezcla, el producto polímero y los aditivos opcionales se mezclan íntimamente para obtener un compuesto lo más homogéneo posible. Preferentemente, la mezcla se realiza en un extrusor en el que los ingredientes se mezclan entre sí y el producto polimérico y, opcionalmente, algunos de los aditivos se funden de manera que puede producirse un mezclado íntimo. A continuación, la masa fundida se extruye en una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo para formar gránulos. De esta forma, el compuesto resultante puede usarse después para la fabricación de diferentes objetos.

40 Se ha encontrado a escala industrial que el producto polimérico puede depositarse sobre las paredes del reactor de polimerización. Este denominado "ensuciamiento" a menudo está causado, en parte, por finos y acumulación de carga electrostática en las paredes del reactor. Se añade agente antiensuciamiento al medio de polimerización y se dispersa bien por adelantado para evitar tal ensuciamiento durante la polimerización en suspensión.

45 Pueden producirse complicaciones durante la producción de poliolefina, particularmente polietileno. Las condiciones de procesamiento, tal como la temperatura y la presión, necesitan estar bien controladas, ya que, de lo contrario, podrían producirse condiciones subóptimas que podrían conducir a productos finales menos que óptimos. Sigue habiendo la necesidad en la técnica de un procedimiento de producción de poliolefina mejorado, en particular para polietileno, y, especialmente, para reducir los costes de producción, condiciones del procedimiento control y/o producir productos finales poliméricos óptimos.

Sumario de la invención

50 Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto una manera de mejorar los procedimientos de preparación de polietileno y superar uno o más de los problemas anteriores de la técnica anterior. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una poliolefina en un reactor de bucle en presencia de un agente antiensuciamiento que comprende las etapas de:

a) alimentar a dicho reactor de bucle diluyente, monómeros, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más co-monómeros para producir una fase líquida;

- b) introducir un agente antiensuciamiento en dicho reactor de bucle,
- c) introducir un catalizador en la fase líquida para producir una suspensión; y
- d) polimerizar los monómeros y los comonómeros opcionales para formar el polietileno

5 caracterizado porque el agente antiensuciamiento se introduce en dicho bucle como máximo 3 horas antes y 1 minuto antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida, o el agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle al menos 1 minuto después y como máximo 1 hora después de la introducción del catalizador de la etapa c) en dicha fase líquida.

En una realización, el procedimiento se caracteriza porque en la etapa c) el catalizador se introduce en la fase líquida cuando la concentración de agente antiensuciamiento está comprendida entre 0 y menos de 0,3 ppm.

10 Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que la presencia de niveles bajos de agente antiensuciamiento en la introducción inicial del catalizador en el reactor de polimerización de acuerdo con la invención, da como resultado un arranque rápido de la reacción de polimerización de olefinas, menor tiempo de inactividad del reactor, producto final de alta calidad y/o residuos reducidos, en particular partículas finas en el reactor y después del reactor.

15 Las características, rasgos y ventajas anteriores y otras de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención.

Descripción de las figuras

20 La figura 1 representa un gráfico que representa el flujo de catalizador y agente antiensuciamiento en función del tiempo en una reacción de polimerización, en el que la agente antiensuciamiento se inyectó 6 horas antes del inicio de la inyección del catalizador.

La figura 2 representa un gráfico que representa partículas finas (por debajo de 125 μm) (en % en peso), el tamaño de partícula (D50 en μm) y la actividad en función del tiempo para una reacción de polimerización, en la que el agente antiensuciamiento se inyectó 6 horas antes del inicio de la inyección del catalizador.

25 La figura 3 representa un gráfico que representa el flujo de catalizador y agente antiensuciamiento en función del tiempo en un procedimiento de polimerización de acuerdo con una realización de la invención, en el que la agente antiensuciamiento se inyectó 25 minutos antes del inicio de la inyección del catalizador.

La figura 4 representa un gráfico que representa partículas finas (<125 μm) en % en peso, el tamaño de partícula (D50 en μm) y la actividad en función del tiempo para una reacción de polimerización, en la que el agente antiensuciamiento se inyectó 25 minutos antes del inicio de la inyección del catalizador.

Descripción detallada de la invención

30 Antes de describir el presente procedimiento usado en la invención, debe entenderse que la presente invención no se limita a procedimientos, componentes o dispositivos concretos descritos, ya que dichos procedimientos, componentes y dispositivos pueden, por supuesto, variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento no se pretende que sea limitante, ya que el alcance de la presente invención solo estará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

Como se usa en el presente documento, las formas del singular "un" "uno/una" y "el/la" incluyen las referencias tanto al singular como al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

40 Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido", tal como se usan en el presente documento, son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", y son incluyentes o abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimientos adicionales no citados.

Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".

La mención de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales citados.

45 A menos que se defina otra cosa, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluidos los términos técnicos y científicos, tienen el mismo significado que un experto en la técnica a la que esta invención pertenece entiende habitualmente. Por medio de una orientación adicional, se incluyen definiciones para los términos usados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

50 La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a "una realización" significa que un rasgo, estructura o característica concretos descritos en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, la aparición de la frase "en una realización" en diversos lugares a lo largo de esta

memoria descriptiva no necesariamente se refiere a la misma realización, pero podría. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas, pero no otras, características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención, y forman diferentes realizaciones, como entenderán los expertos en la técnica.

Por ejemplo, en las reivindicaciones adjuntas, se puede usar cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una poliolefina en un reactor de bucle introduciendo catalizador en una fase líquida de diluyente, monómeros, agente antiensuciamiento, opcionalmente hidrógeno y, opcionalmente, uno o más co-monómeros, y preparar una suspensión de dicha fase líquida mediante la introducción de catalizador. Tras la introducción del catalizador, la fase líquida contiene solo niveles bajos de agente antiensuciamiento. La invención da como resultado un arranque rápido de la reacción de polimerización de olefinas, un tiempo de inactividad del reactor reducido, un producto final de alta calidad y/o una reducción de los residuos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polietileno, preferentemente a un procedimiento de preparación de polietileno con presencia de cantidades bajas o nulas de agente antiensuciamiento tras la introducción de catalizador en el reactor.

Preferentemente, el polietileno se produce en condiciones de suspensión.

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polietileno, preferentemente un polietileno, en un reactor de bucle en presencia de un agente antiensuciamiento, que comprende las etapas de:

- a) alimentar a dicho reactor de bucle diluyente, monómeros, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más co-monómeros para producir una fase líquida;
- b) introducir un agente antiensuciamiento en dicho reactor de bucle,
- c) introducir un catalizador en la fase líquida para producir una suspensión; y
- d) polimerizar los monómeros y los comonómeros opcionales para formar el polietileno,

en el que en la etapa c) el catalizador se introduce en la fase líquida cuando la concentración de agente antiensuciamiento está comprendida entre 0 y menos de 0,3 ppm.

Preferentemente, el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de: e) incrementar posteriormente la concentración del agente antiensuciamiento.

De acuerdo con la invención, la diferencia de tiempo entre la introducción del agente antiensuciamiento y la introducción del catalizador es, como máximo, de 3 horas, por ejemplo, como máximo de 2 horas, por ejemplo, como máximo 1 hora, por ejemplo como máximo 50 minutos, preferentemente como máximo 30 minutos, preferentemente como máximo 20 minutos y lo más preferentemente como máximo 10 minutos.

El agente antiensuciamiento se introduce en el reactor de bucle como máximo 3 horas antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida de la etapa a), por ejemplo, como máximo 2 horas, por ejemplo, como máximo 1 hora, por ejemplo como máximo 50 minutos, preferentemente como máximo 40 minutos, preferentemente como máximo 30 minutos, más preferentemente como máximo 20 minutos y, lo más preferentemente, como máximo 10 minutos antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida de la etapa a).

El agente antiensuciamiento se introduce en el reactor de bucle al menos 1 minuto antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida de la etapa a), preferentemente al menos 2 minutos, más preferentemente al menos 3 minutos, por ejemplo al menos 5 minutos, aún más preferentemente aproximadamente 5 minutos antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida de la etapa a), por ejemplo al menos 1 minuto y, como máximo, 40 minutos, preferentemente como máximo 30 minutos, más preferentemente como máximo 20 minutos y, lo más preferentemente, como máximo 10 minutos antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida de la etapa a). La adición del agente antiensuciamiento justo antes de la adición del catalizador permite tener un mínimo de agente antiensuciamiento en el reactor para ayudar a la dispersión del catalizador. Al menos 1 minuto antes, permite inyectar el mínimo necesario para utilizar el efecto antiestático del agente antiensuciamiento y ayudar a dispersar el catalizador (mediante el efecto antiestático).

Como alternativa, el agente antiensuciamiento se introduce en el reactor de bucle como máximo 1 hora después de la introducción del catalizador de la etapa c) en dicha fase líquida, por ejemplo, como máximo 50 minutos, preferentemente como máximo 40 minutos, preferentemente como máximo 30 minutos, más preferentemente como máximo 20 minutos y, lo más preferentemente, como máximo 10 minutos después de la introducción del catalizador de la etapa c) en dicha fase líquida.

El agente antiensuciamiento se introduce en el reactor de bucle al menos 1 minuto después de la introducción del catalizador de la etapa c) en dicha fase líquida, por ejemplo al menos 2 minutos, por ejemplo al menos 3 minutos, por ejemplo al menos 5 minutos, preferentemente al menos 1 minuto y, como máximo, 40 minutos, preferentemente como máximo 30 minutos, más preferentemente como máximo 20 minutos y, lo más preferentemente, como máximo 10 minutos después de la introducción del catalizador de la etapa c) en dicha fase líquida.

Los presentes inventores han encontrado, sorprendentemente, que tales diferencias de tiempo minimizan las interacciones no deseadas y dan como resultado un arranque rápido de la reacción de polimerización de olefinas, un menor tiempo de inactividad del reactor, un producto final de alta calidad y/o una reducción de residuos, en particular partículas finas.

Preferentemente, las etapas del procedimiento de la presente invención representan etapas consecutivas. En la etapa a), la fase líquida se prepara alimentando diluyente, monómeros, opcionalmente hidrógeno, y, opcionalmente, uno o más co-monómeros en el reactor de bucle. Los ingredientes de la fase líquida también se pueden alimentar, preferentemente, en el reactor de bucle durante las etapas posteriores b) y c) y, según sea apropiado, durante la etapa d). En una realización, el agente antiensuciamiento se introduce después de la etapa a) y antes de la etapa c), es decir, antes de la introducción del catalizador. En otra realización, el agente antiensuciamiento se introduce después de la etapa c), es decir, después de la introducción del catalizador.

De acuerdo con una realización de la invención, en la etapa c) el catalizador se introduce en la fase líquida cuando la concentración de agente antiensuciamiento está comprendida entre 0 y menos de 0,3 ppm y, preferentemente, entre 0 y menos de 0,1 ppm en dicha fase líquida. El catalizador puede añadirse, preferentemente, a la suspensión durante la etapa d).

De acuerdo con una realización, en una etapa e), la concentración de agente antiensuciamiento en el reactor se incrementa posteriormente. Preferentemente, la concentración de agente antiensuciamiento se incrementa después de la adición del catalizador, más preferentemente después de comenzada la polimerización de olefinas en poliolefina en el reactor de bucle, y, lo más preferentemente, cuando las condiciones de polimerización en el reactor se han estabilizado. Preferentemente, durante la etapa e), la concentración de agente antiensuciamiento en el reactor se incrementa y oscila, preferentemente, de 0,3 ppm, más preferentemente de 0,5 ppm, lo más preferentemente de 1 ppm y, preferentemente, a 10 ppm, más preferentemente a 5 ppm, lo más preferentemente a 3 ppm.

Para el propósito de esta invención, "introducción" se define como primera adición al reactor.

Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que la presencia de niveles bajos o nulos de agente antiensuciamiento en la introducción inicial del catalizador en el reactor de polimerización da como resultado un arranque rápido de la reacción de polimerización de olefinas, menor tiempo de inactividad del reactor, producto final de alta calidad y/o residuos reducidos, en particular partículas finas. Por consiguiente, después del inicio y, preferentemente, de la estabilización de la reacción de polimerización en el reactor, la concentración de agente antiensuciamiento en el reactor de bucle puede aumentarse para evitar el ensuciamiento.

El reactor de bucle adecuado para dicho procedimiento comprende tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor, y una bomba axial que comprende, preferentemente, un motor, un eje y un impulsor, en el que dicha suspensión de polímero se hace circular a través de dicho reactor de bucle por medio de dicha bomba.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "suspensión de polimerización" o "suspensión de polímero" o "suspensión" significa sustancialmente una composición de múltiples fases que incluye al menos sólidos poliméricos y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, monómero disuelto tal como etileno, co-monómero, agentes de control del peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiensuciamiento, secuestrantes y otros aditivos del procedimiento.

Como se usa en la presente invención, la expresión "agente antiensuciamiento" se refiere a material que evita el ensuciamiento del interior de la pared del reactor. En una realización, el agente antiensuciamiento se selecciona de agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o mezclas de los mismos.

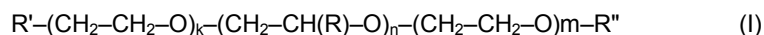
Los ejemplos adecuados de agentes catiónicos pueden seleccionarse de sales de amonio cuaternario, sales de sulfonio o fosfonio con una cadena hidrocarbonada larga (preferentemente C₅₋₂₀), por ejemplo, sales de cloruro, sulfato, nitrato o fosfato de hidrógeno de los mismos.

Los ejemplos de agentes aniónicos adecuados se pueden seleccionar entre aceites sulfatados, aceites de amidas sulfatadas, aceites de ésteres sulfatados, sales de ésteres sulfúricos de ácidos grasos, sales de ésteres alquilsulfónicos, sales de ácidos sulfónicos de ácidos grasos, sales de ácidos alquilsulfónicos (por ejemplo alquil sulfonatos de sodio), sales de ácido alquil-naftaleno-sulfónico, sales de ácido alquilbenceno-sulfónico, ésteres fosfóricos (por ejemplo fosfonato de alquilo), fosfatos de alquilo, ditiocarbamato de alquilo o mezclas de los mismos.

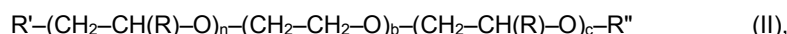
Ejemplos de agentes no iónicos adecuados pueden seleccionarse de ésteres de ácidos grasos parciales de alcoholes polihídricos; alcoholes grasos alcoxilados tales como alcoholes grasos etoxilados o propoxilados; ésteres de polietilenglicol (PEG) de ácidos grasos y alquilfenoles; ésteres de glicerilo de ácidos grasos y ésteres de sorbitol; aductos de óxido de etileno de aminas grasas o amidas de ácidos grasos; aductos de óxido de etileno de alquilfenoles; aductos de óxido de etileno de alquilnaftoles; polietilenglicol y ésteres de ácidos grasos de alquildietanolaminas, o mezclas de los mismos.

Ejemplos de agentes organometálicos adecuados pueden seleccionarse de titanatos y circonatos de neoalquilo, o mezclas de los mismos.

Ejemplos de agentes poliméricos adecuados se pueden seleccionar de compuestos polioxialquilénicos tales como éter de polietilenglicol hexadecilo; copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un agente antiensuciamiento de copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno adecuado puede comprender uno o más $-(CH_2-CH_2-O)_k-$, en el que cada k está en el intervalo de 1 a 50; y uno o más $-(CH_2-CH(R)-O)_n-$, en el que R comprende un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y cada n está en el intervalo de 1 a 50 y termina por un R' y un R'', en el que R' es OH o un alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R'' es H o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En una realización, el agente antiensuciamiento es un polímero de bloque, más preferentemente un polímero de tres bloques. En una realización, el agente antiensuciamiento es un polímero de bloque de fórmula general:



o



en la que R comprende un grupo alquilo; R' y R'' son grupos terminales, k es de 1 a 50, n es de 1 a 50, m es mayor o igual a 1, a es de 1 a 50, b es de 1 a 50 y c es de 0 a 50; k y m y a y c pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, R es un grupo alquilo de C₁ a C₃. Más preferentemente, R es un grupo metilo. Preferentemente, en una realización, k es mayor que 1 y m es mayor que 1. También preferentemente, en otra realización, a es 0 o c es 0. Los grupos R' y R'' preferentes incluyen H; OH; y los grupos alquilo y alcoxi. Los grupos alquilo preferentes son grupos alquilo C₁ a C₃. Los grupos alcoxi preferentes son grupos alcoxi C₁ a C₃. En las fórmulas (I) y (II) anteriores, se prefiere que R' sea OH o un grupo alcoxi, preferentemente OH o un grupo alcoxi C₁ a C₃. Además, se prefiere que R'' sea H o un grupo alquilo, preferentemente H o un grupo alquilo C₁ a C₃. Un polímero particularmente preferente tiene la fórmula general (III): $R'-(CH_2-CH_2-O)_k-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_m-R''$ (III), en la que R', R'', k, n, y m son, de forma independiente, como se ha definido en cualquier lugar anteriormente. Un polímero preferente adicional tiene la fórmula general (IV): $OH-(CH_2-CH_2-O)_k-(CH_2-CH(R)-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_m-H$ (IV), en la que R, k, n, y m son, de forma independiente, como se ha definido en cualquier lugar anteriormente. Se apreciará que, en virtud de los pesos moleculares preferentes para el agente antiensuciamiento y los contenidos de óxido de etileno preferentes en el presente agente antiensuciamiento dado anteriormente, los valores preferentes para a, b, c, k, N, y m pueden derivarse. Preferentemente, el porcentaje en peso de óxido de etileno en el agente antiensuciamiento está en el intervalo de 5 a 40 %, más preferentemente de 8 a 30 %, incluso más preferentemente de 10 a 20 %, lo más preferentemente aproximadamente 10%. En una realización, el copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno tiene un peso molecular (PM) mayor que 1000 Daltons, preferentemente mayor que 2000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 2000-4500 Daltons.

Ejemplos de agentes antiensuciamiento disponibles comercialmente adecuados incluyen aquellos con la designación comercial Armostat® (tal como Armostate 300 (N,N-bis-(2-hidroxietil)-alquilamina(C₁₀-C₂₀)), Armostate 410 (bis(2-hidroxietil)cocoamina) y Armostat® 600 (N,N-bis(2-hidroxietil)alquilamina) de Akzo Nobel Corporation; aquellos con la designación comercial Atmre 163 (N,N-Bis(2-hidroxietil) alquilamina) de ICI Americas; aquellos con la designación comercial Statsafe 6000 (ácido dodecibenzenosulfónico) de Innospec Limited; aquellos con la designación comercial Octastat® 3000 (aproximadamente 40-50 % de tolueno, aproximadamente 0-5 % propan-2-ol, aproximadamente 5-15 % DINNSA (ácido dinoniinaftasulfónico), aproximadamente 15-30 % de disolvente nafta, aproximadamente 1-10 % de polímero de secreto comercial que contiene N, y aproximadamente 10-20 % de polímero de secreto comercial que contiene S) de Ocel Performance Chemicals; aquellos con la designación comercial Kerostate 8190 (aproximadamente 10-20 % de alquenos (polímero con dióxido de azufre), aproximadamente 3-8 % de ácido benzenosulfónico (4-derivados de sec-alquilo C₁₀₋₁₃) y disolvente orgánico de BASF, aquellos con la designación comercial Stadis® 450 (aproximadamente 14 % en peso de sulfato de polibuteno, aproximadamente 3 % en peso de polímero de aminoetanoliclorohidrina, aproximadamente 13 % en peso de ácido alquilbenzenosulfónico, aproximadamente 70 % en peso de tolueno y cantidades residuales de sal de amonio cuaternario alquilalifático y alcohol propílico) de E. I. Du Pont de Nemours & Co.; Synperonic PEL121 copolímero de bloque óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, aproximadamente 10 % de óxido de propileno, PM de aproximadamente 400 Da) de Uniqema y similares.

Ejemplos preferentes de agentes antiensuciamiento para su uso en la invención son Stadis 450, Statsafe 6000 y Synperonic PEL121. Preferentemente se usan Stadis 450 y Statsafe 6000 para catalizadores de cromo y de Ziegler-Natta. Synperonic PEL121 es particularmente preferente para su uso con catalizadores de metaloceno.

Preferentemente, el agente antiensuciamiento se alimenta al reactor como una composición con un disolvente, preferentemente disuelto en un disolvente. Preferentemente, el disolvente se selecciona de compuestos alifáticos C₄-C₁₀ y olefínicos. Preferentemente, el disolvente se selecciona de compuestos insaturados (olefina) C₄-C₁₀. En una realización, dicho disolvente se selecciona de hexano, hexeno, ciclohexano o heptano. Lo más preferentemente, el disolvente es hexeno.

Preferentemente, la composición antiensuciamiento comprende de 0,1 a 50 %, más preferentemente de 0,5 a 30 %, lo más preferentemente de 1 a 10% en peso de agente antiensuciamiento.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que causa un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin que se consuma en la reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. Estos catalizadores se denominarán catalizadores de la polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En la presente invención es especialmente aplicable a catalizadores de la polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo y/o catalizadores de Ziegler-Natta, preferentemente catalizador de metaloceno.

En una realización preferente de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de metaloceno. El término "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de los metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos por uno o dos grupos de ciclo-pentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene varias ventajas. La clave para los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y geometría del metaloceno se puede variar para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un solo sitio metálico, que permite un mayor control de la ramificación y la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena creciente de polímero.

En una realización, el catalizador de metaloceno tiene la fórmula general (I) o (II):



o



en el que los metalocenos según la fórmula (I) son metalocenos sin puentes y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puentes;

en el que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes unos de otros;

en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en el que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidroxililo, un grupo SiR₂³ en el que R² es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en la que M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en la que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

en la que R¹ es un grupo o resto divalente en puente entre los dos grupos Ar y seleccionado del grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, y en la que dicho R¹ está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR₃³ en el que R³ es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

Con el término "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono" como se usa en el presente documento se quiere hacer referencia a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo C₁–C₂₀; cicloalquilo C₃–C₂₀; arilo C₆–C₂₀; alquilarilo C₇–C₂₀ y arilalquilo C₇–C₂₀, lineal o ramificado, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo. Entre los ejemplos de átomos de halógeno se incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, y de estos átomos de halógeno, son preferentes el flúor y el cloro.

Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, pero no se limitan a, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio(Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio(Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio(Cp₂HfCl₂); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenilinden-1-il)circonio, dicloruro de difenilmetileno(ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-terc-butil-2-metilciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Los catalizadores de metalloceno se proporcionan, preferentemente, sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que es químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metalloceno convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y de sílice-alúmina. Son materiales de soporte preferentes sílice, alúmina y los óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13. Ejemplos preferentes de tales óxidos mixtos son los de sílice-alúmina. Es más preferente la sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena o de otro tipo. El soporte es, preferentemente, un compuesto de sílice. En una realización, el catalizador de metalloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice. En una realización, el catalizador para su uso en el presente procedimiento es un catalizador de metalloceno-alumoxano soportado que consiste en un metalloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice porosa.

En otra realización preferente de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de cromo. El término "catalizadores de cromo" hace referencia catalizadores obtenidos mediante depósito de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o de aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero no se limitan a, CrSiO₂ o CrAl₂O₃.

En otra realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de Ziegler–Natta. La expresión "catalizador de Ziegler–Natta" o "catalizador ZN" hace referencia a catalizadores que tienen una fórmula general M¹X_v, en la que M¹ es un compuesto de metal de transición seleccionado de los grupos IV a VII, en la que X es un halógeno y en la que v es la valencia del meta. Preferentemente, M¹ es un metal del grupo IV, del grupo V o del grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente, cloro. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metales de transición comprenden, pero no se limitan a, TiCl₃, TiCl₄. Los catalizadores ZN adecuados para su uso en la invención se describen en los documentos US 6930071 y US6864207.

En una realización, el catalizador se añade al reactor como una suspensión de catalizador. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas pueden suspenderse en el diluyente, de forma espontáneamente o mediante técnicas de homogeneización, tales como mezcla. Las partículas sólidas pueden distribuirse de forma no homogénea en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

Opcionalmente, el agente de activación se utiliza en los procedimientos de acuerdo con la invención. La expresión "agente de activación" hace referencia a materiales que pueden usarse junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se refiere en particular a un compuesto organoaluminio, opcionalmente halogenado, de fórmula general AIR¹¹R¹²R¹³ o AIR¹¹R¹²Y, en la que R¹¹, R¹², R¹³ es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R¹¹, R¹², R¹³ pueden ser iguales o diferentes y en la que Y es hidrógeno o un halógeno, como se divulga en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan en el presente documento como referencia. Los agentes de activación preferentes son tri-etil aluminio (TEAl), tri-iso-butil aluminio (TIBAl), trimetil aluminio (TMA) y metilmetiletil aluminio (MMEAl). TEAl es particularmente preferente. En una realización, el agente de activación se añade al reactor de bucle en una suspensión de agente de activación a una concentración de menos del 90 % en peso de la composición de suspensión del agente de activación, más preferentemente de 10 a 50 % en peso, por ejemplo, aproximadamente del 20 % por peso. Preferentemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es inferior a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 100 partes por millón, más preferentemente de 20 a 70 ppm y por ejemplo de aproximadamente 50 ppm.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "monómero" se refiere a un compuesto de olefina que se va a polimerizar. Ejemplos de monómeros olefínicos son etileno y propileno. Preferentemente, la invención se refiere a etileno.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en estado líquido, líquido a temperatura ambiente y, preferentemente, líquido en las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes que son adecuados para su uso de acuerdo con el presente documento pueden comprender, pero no se limitan a, diluyentes hidrocarbonados tales como disolventes hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos saturados de C₁₂ o inferiores, de cadena lineal o de cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos de C₅ a C₉ saturados o hidrocarburos halogenados de C₂ a C₆. Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferente de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debe quedar claro a partir de la presente invención que pueden aplicarse también otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

La polimerización de etileno adecuada incluye, pero no se limita a, homopolimerización de etileno, copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefinas que son adecuados para su polimerización con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas alifáticas de C₃-C₂₀. Entre los ejemplos de alfa-olefinas de C₃-C₂₀ adecuadas se incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. El término "copolímero" se refiere a un polímero, que se forma uniendo dos tipos diferentes de en la misma cadena polimérica. El término "homopolímero" se refiere a un polímero, que se forma uniendo monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros. En una realización de la presente invención, dicho comonómero es 1-hexeno.

En una realización preferente, se usan reactivos que comprenden el monómero etileno, isobutano como diluyente de hidrocarburo, un catalizador, al menos un agente antiensuciamiento, el comonómero 1-hexeno.

La polimerización puede realizarse en un amplio intervalo de temperaturas. Preferentemente, la temperatura está dentro del intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 110 °C. Un intervalo más preferente es de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 80 a 110 °C.

La presión del reactor se mantiene preferentemente entre 2 y 10 bares, de 3 a 5 MPa, más preferentemente a una presión de 3,7 a 4,5 MPa. En una realización, el flujo de suspensión se puede ajustar entre 5 y 15 m/s.

El siguiente ejemplo no limitante ilustra la invención.

Ejemplo

Ejemplo 1

Al iniciarse el procedimiento de polimerización, se alimentan monómero de etileno, comonómero, un catalizador de metaloceno, hidrógeno, agente de activación y aproximadamente 2 t/h de isobutano en un reactor de un solo bucle. Se utiliza una bomba axial para bombear alrededor de la suspensión resultante. Se introducen en el reactor 10 g/h de una composición antiensuciamiento que comprende 2,5 % de agente antiensuciamiento Synperonic PEL121 disuelto en hexeno. Después de 10 minutos, se introduce un catalizador de metaloceno a 200-240 kg/h de isobutano.

La producción de partículas finas de catalizador es limitada y el reactor se estabiliza rápidamente para la producción de polietileno.

Ejemplo 2

Experimento 1: Al iniciarse un proceso de polimerización en un reactor de bucle de suspensión, se alimentaron monómero de etileno, comonómero, hidrógeno, agente de activación e isobutano en un reactor de un solo bucle. Se usó una bomba axial para bombear alrededor de la suspensión resultante. Se introdujo una composición antiensuciamiento en el reactor. 6 horas después de la introducción del agente antiensuciamiento se introdujo un catalizador de metaloceno en el reactor. Se controló el flujo de agente antiensuciamiento y el catalizador en función del tiempo y se muestra en la Figura 1. Los porcentajes de partículas con un tamaño de partícula por debajo de 125 µm (también denominado partículas finas) se midieron junto con el tamaño medio de partícula D50. La actividad del catalizador también se controló durante la reacción de polimerización. El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño menor que el D50, que se mide mediante tamizado. Los resultados se muestran en la Figura 2. La Figura 2 muestra la generación de partículas finas y el crecimiento lento de la actividad debido al hecho de que el agente antiensuciamiento se inyectó durante aproximadamente 6 horas antes de añadir el catalizador de metaloceno. El tiempo para obtener la morfología y la actividad nominal correctas fue de más de 24 horas.

Experimento 2: Al iniciarse un proceso de polimerización en un reactor de bucle de suspensión, se alimentaron monómero de etileno, comonómero, hidrógeno, agente de activación e isobutano en un reactor de un solo bucle. Se

usó una bomba axial para bombear alrededor de la suspensión resultante. Se introdujo una composición antiensuciamiento en el reactor. 25 minutos después de la introducción del agente antiensuciamiento se introdujo un catalizador de metaloceno en el reactor. Se controló el flujo de agente antiensuciamiento y el catalizador en función del tiempo y se muestra en la Figura 3. Los porcentajes de partículas con un tamaño de partícula por debajo de 125 μm (también denominado partículas finas) se midieron junto con el tamaño medio de partícula D50. La actividad del catalizador también se controló durante la reacción de polimerización. Los resultados se muestran en la figura 4. Como se muestra en la figura 4, y en comparación con el experimento 1, se generan menos partículas finas y se alcanzó rápidamente la actividad nominal gracias a la puesta en marcha del agente antiensuciamiento solo 25 minutos antes de la inyección del catalizador. Después de 4 a 5 horas, se obtuvo una morfología y actividad correctas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de polietileno en un reactor de bucle en presencia de un agente antiensuciamiento que comprende las etapas de:
 - a) alimentar a dicho reactor de bucle diluyente, monómeros, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más co-monómeros para producir una fase líquida;
 - b) introducir un agente antiensuciamiento en dicho reactor de bucle,
 - c) introducir un catalizador en la fase líquida para producir una suspensión; y
 - d) polimerizar los monómeros y los comonómeros opcionales para formar el polietileno,
- 5 **caracterizado porque** el agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle como máximo 3 horas antes y al menos 1 minuto antes de la introducción del catalizador de la etapa c) en la fase líquida, o
- 10 el agente antiensuciamiento se introduce en dicho reactor de bucle al menos 1 minuto después y como máximo 1 hora después de la introducción del catalizador de la etapa c) en dicha fase líquida.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polietileno se produce en condiciones de suspensión.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que en la etapa c) el catalizador se introduce en la fase líquida cuando la concentración de agente antiensuciamiento está comprendida entre 0 y menos de 0,3 ppm.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el procedimiento comprende además la etapa de (e) incrementar posteriormente la concentración de agente antiensuciamiento de 0,5 a 5 ppm.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente antiensuciamiento se selecciona de agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o mezclas de los mismos.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador es un catalizador de metaloceno.

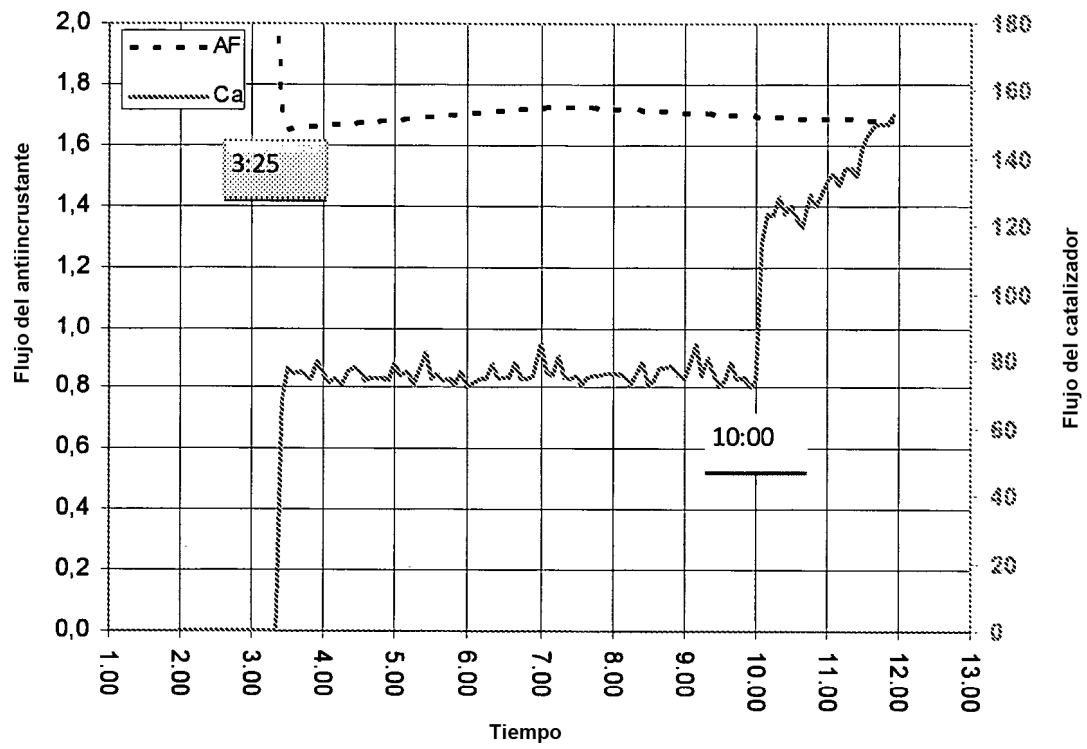


FIG. 1

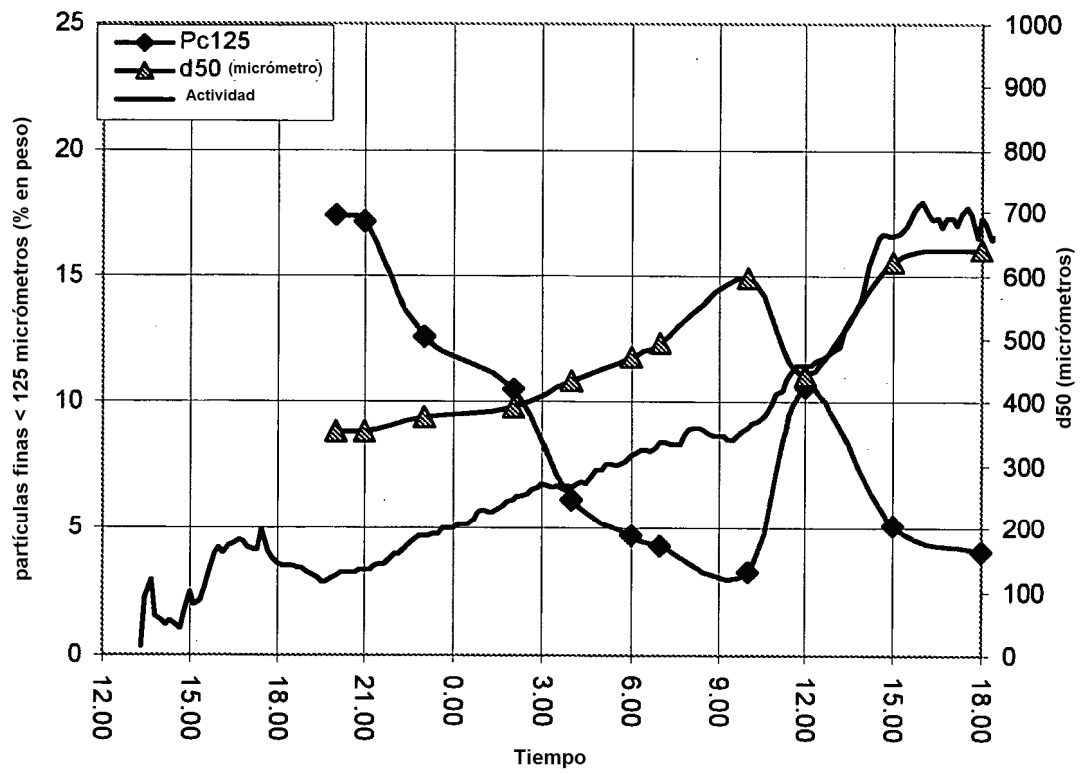


FIG. 2

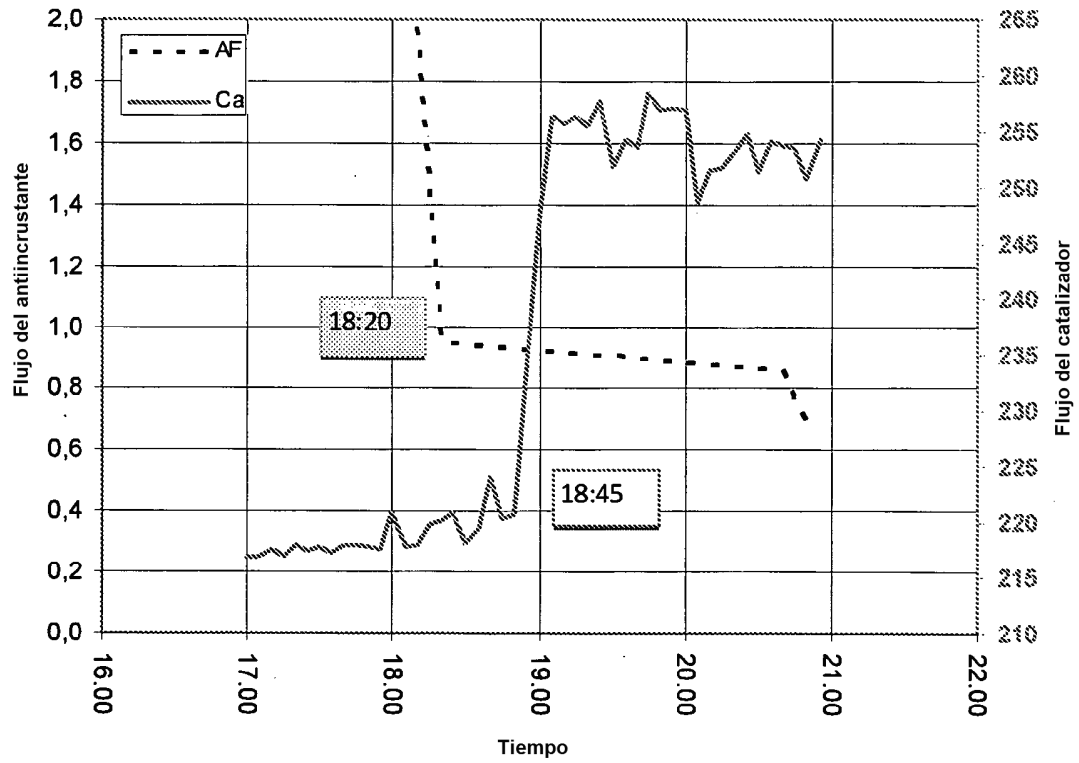


FIG. 3

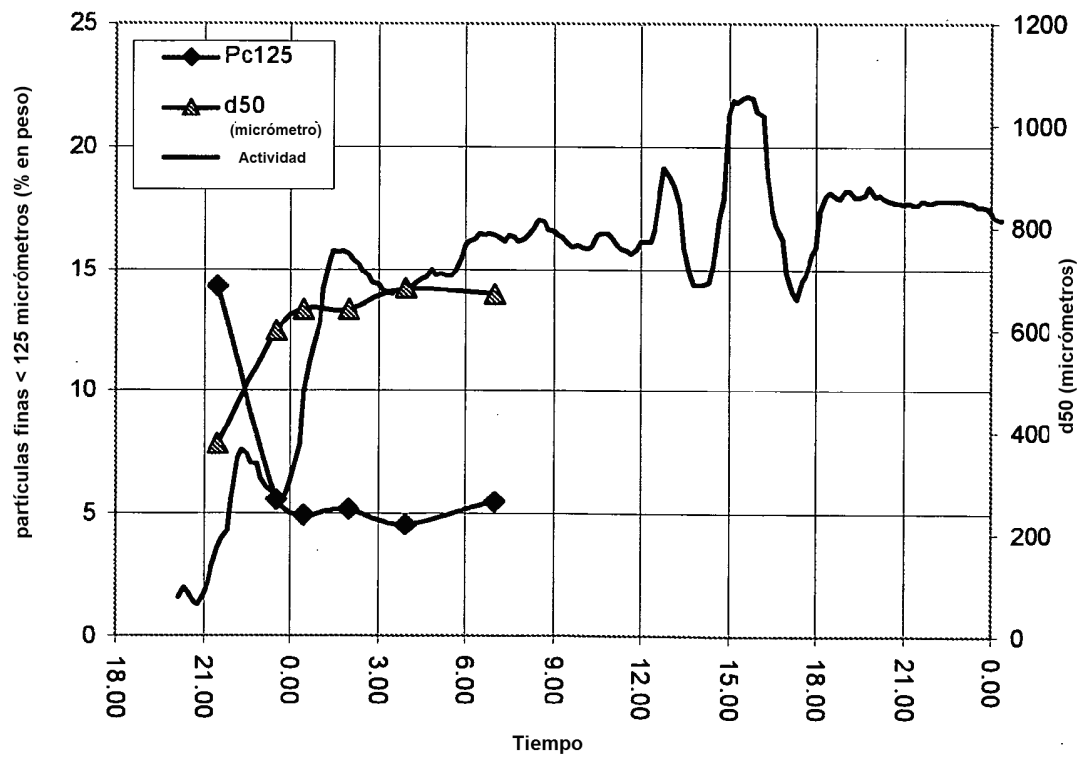


FIG. 4