

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 053**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2010 PCT/US2010/002448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11031309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010 E 10755258 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2475691**

54 Título: **Proceso de polimerización de olefina**

30 Prioridad:

11.09.2009 US 584755

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2017

73 Titular/es:

**INEOS USA LLC (100.0%)
3030 Warrenville Road, Suite 650
Lisle, IL 60532, US**

72 Inventor/es:

**GROSJEAN, ABEL;
STEINER, WILLIAM;
KILLOUGH, JAMES M. y
SHERRILL, SHIRLEY W.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 603 053 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 de polimerización de olefina

La presente invención se refiere a la polimerización de olefinas en reactores de fase en suspensión y, en particular, con el tamaño de partícula del polímero producido en el proceso.

5 La polimerización en fase de suspensión de olefinas es bien conocida, en la que un monómero de olefina y, opcionalmente, un co-monómero de olefina se polimerizan en presencia de un catalizador en un diluyente en el que el producto polimérico sólido se suspende y se transporta. Tales procesos pueden llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la introducción del monómero y, opcionalmente, el co-monómero en un tanque agitado o un reactor de bucle continuo, que comprende poliolefina y un catalizador para la polimerización.

10 Típicamente, en el proceso de polimerización en suspensión de polietileno, la suspensión en el reactor comprenderá el polímero en partículas, el diluyente o diluyentes de hidrocarburo, co-monómero o co-monómeros, catalizador, terminadores de cadena tales como hidrógeno y otros aditivos del reactor.

La polimerización se lleva a cabo típicamente a temperaturas en el intervalo de 50 a 125 °C y a presiones en el rango de 1 a 100 bares absolutos. El catalizador usado puede ser cualquier catalizador normalmente usado para la
15 polimerización de olefinas, tales como catalizadores de óxido de cromo, de Ziegler-Natta o de tipo metaloceno. La suspensión del producto que comprende polímero y diluyente, y, en la mayoría de los casos, catalizador, monómero de olefina y co-monómero puede descargarse intermitentemente o continuamente, usando, opcionalmente, dispositivos de concentración tales como hidrociclones o ramales de sedimentación para minimizar la cantidad de fluidos retirados con el polímero. El calor liberado de la polimerización se pierde desde el reactor a través de las
20 paredes del reactor, por lo general con la ayuda de una camisa de refrigeración que rodea el reactor.

Es bien sabido que en la polimerización a escala industrial, si las partículas de polímero son insolubles o sustancialmente insolubles en el diluyente, pueden adherirse entre sí para formar aglomerados o pueden depositarse sobre las paredes del reactor de polimerización. El denominado ensuciamiento conduce a una
25 disminución de la eficiencia del intercambio de calor entre el volumen del reactor y el refrigerante que rodea al reactor, así como la posible pérdida de control del reactor debido a sobrecalentamiento, o al reactor o fallo aguas abajo del equipo de procesamiento de polímeros debido a la obstrucción por aglomerados. Tal ensuciamiento está causado en parte por partículas muy pequeñas de polímero (partículas finas) y también por la acumulación de carga electrostática sobre las paredes del reactor. Los intentos para evitar el ensuciamiento durante la polimerización en
30 suspensión por lo general implican la adición de un agente antiensuciamiento al medio de polimerización. El documento WO 00/02931 divulga una composición de catalizador que comprende un catalizador de la polimerización soportado y una sal metálica de carboxilato como agente antiestático.

Típicamente, el agente antiensuciamiento actúa, por ejemplo, haciendo para que el medio sea más conductor, de modo que se impide en cierta medida la formación de carga electrostática, que es una causa de la acumulación de polímero en la pared del reactor.

35 El documento US 4182810 divulga el uso de un agente antiestático, tal como Stadis®450 para reducir el ensuciamiento en un reactor de polimerización.

En parte debido a los problemas con el ensuciamiento, las propiedades del polvo de polímero que sale del reactor son muy importantes. Los polvos de polímero que tienen un alto contenido de partículas finas pueden causar
40 problemas, tales como la acumulación de partículas finas en las plantas de reciclaje, y durante la transferencia y el embalaje del polvo y la obtención de muestras; también hay un riesgo de acumulación de electricidad estática en los transportadores y los tanques de almacenamiento. Además, durante el procesamiento posterior puede haber separación de partículas finas y gruesas en el polímero, lo que conduce a una variación del proceso (tales como diferencias de alimentación o de fusión entre las partículas gruesas y finas en la extrusora). Las partículas finas también reducen las velocidades de transferencia del polvo, de modo que se ralentiza el proceso, además de
45 suponer un riesgo ambiental o de explosión. Por lo tanto, un tamaño de partícula homogéneo tendría muchas ventajas.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras adjuntas, que se incorporan y constituyen una parte de esta memoria, ilustran realizaciones de la invención y, junto con la descripción, sirven para explicar las características, ventajas y principios de la invención. En
50 las figuras:

La figura 1 es un gráfico que muestra el porcentaje en volumen de las partículas finas en un proceso de polimerización de poliolefina en el que no se utiliza ningún agente antiestático.

La figura 2 es un gráfico que muestra el porcentaje en volumen de las partículas finas en un proceso de polimerización de acuerdo con la invención, en el que se utiliza un agente antiestático.

La figura 3 es un gráfico que muestra el nivel de partículas finas durante un proceso de polimerización de acuerdo con la invención con un nivel constante de agente antiestático.

- 5 La figura 4 es un gráfico que muestra el nivel de partículas finas durante un proceso de polimerización de acuerdo con la invención tras la eliminación del agente antiestático.

Los inventores han encontrado que es posible obtener polímero que tenga una proporción significativamente menor de partículas finas mediante la adición de un agente antiestático al proceso de polimerización.

- 10 Por consiguiente, en un primer aspecto la presente invención proporciona un proceso para producir un polímero de olefina en un proceso de polimerización en suspensión que opera a una temperatura de 90 °C a 107 °C y usar un catalizador de cromo que tiene una actividad de al menos 1000 g de polímero/g de catalizador/hora en un soporte que tiene un volumen de poros de al menos 1,3 cm³/g, que comprende la adición a la mezcla de polimerización de 0,1 a 100 ppm en peso de un agente antiestático, seleccionado de un compuesto de amonio cuaternario o ácido sulfónico o sulfonato soluble en aceite, en el que el polímero resultante tiene una distribución del tamaño de partícula tal que menos de 8 % en volumen, preferiblemente menos de 5 % en volumen de las partículas de polímero tienen un diámetro promedio de 125 µm o menos.

- 20 Un aspecto adicional de la invención comprende el uso de 0,1 a 100 ppm en peso de un agente antiestático seleccionado de un compuesto de amonio cuaternario o ácido sulfónico o sulfonato soluble en aceite, en un proceso de polimerización en suspensión que opera a una temperatura de 90 °C a 107 °C y usar un catalizador de cromo que tiene una actividad de al menos 1000 g de polímero/g de catalizador/hora en un soporte que tiene un volumen de poros de al menos 1,3 cm³/g, para controlar la distribución del tamaño de partícula del polímero producido en dicho proceso, de forma que menos de 8 % en volumen, preferiblemente menos de 5 % en volumen de las partículas de polímero tienen un diámetro promedio de 125 µm o menos.

- 25 Entre los compuestos de amonio cuaternario, se prefieren los cloruros de dialquildimetilamonio, en el que las cadenas alquilo varían, preferiblemente, de C8 a C22 y pueden ser saturados o insaturados. Un ejemplo es cloruro de dicocoildimetilamonio.

- 30 Se sabe que el agente antiestático normalmente reduce la actividad del catalizador. Esto sugeriría que se reduciría un tamaño promedio de partícula de polvo menor que la cantidad de polímero producido por peso de catalizador. Los inventores han observado que la adición de agente antiestático no disminuye el tamaño promedio de partículas de la escama. El agente antiestático parece estimular un crecimiento más estable de las partículas de polvo o parece reducir la fragmentación de las partículas.

La cantidad de agente antiestático añadido es para proporcionar una concentración en la mezcla de reacción, que está, preferiblemente, entre 0,2 y 50 ppm en peso, más preferiblemente entre 0,2 y 30 ppm en peso, y, lo más preferiblemente, entre 0,4 y 10 ppm en peso.

- 35 Preferiblemente, la cantidad de partículas que tienen un diámetro promedio de 125 µm o menos se reduce en al menos 30 % en volumen, más preferiblemente al menos 50 % en volumen, en comparación con el nivel en un proceso idéntico en el que no se ha añadido agente antiestático alguno.

- 40 El tamaño de las partículas de polvo puede medirse mediante análisis por tamizado (como ASTM D-1921 para la medición del tamaño de partículas de los materiales plásticos, Método A) o, como alternativa, mediante difracción de la luz láser. Durante esta medición, las partículas se pasan a través de un haz láser. La técnica utiliza la intensidad angular de la luz dispersada para determinar la distribución del tamaño de partícula del polvo.

- 45 El polvo de polímero producido por la invención puede ser cualquier poliolefina, aunque la invención es particularmente adecuada para polietileno. El polietileno puede ser un polietileno monomodal o multimodal, tal como un polietileno bimodal. En este último caso, se hace, preferiblemente, mediante un proceso que comprende las etapas de introducir etileno, un catalizador de la polimerización y, opcionalmente, un alfa-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono en un primer reactor, polimerizando el etileno en dicho primer reactor para formar un primer polímero, a continuación, transfiriendo una mezcla que comprende dicho polímero y el catalizador, en el que tiene lugar una polimerización adicional, opcionalmente en presencia de una alfa-olefina adicional que contiene de 3 a 12 átomos de carbono, para formar un segundo polímero de etileno, en el que la relación en peso de los dos polímeros es de (30 a 70):(70 a 30). En una realización, el primer polímero es un polímero de bajo peso molecular y el segundo polímero es un polímero de alto peso molecular (determinado mediante GPC). En una realización alternativa, el primer polímero es un polímero de alto peso molecular y el segundo polímero es un polímero de peso molecular bajo.

En la realización más preferida, se produce un polietileno monomodal. Esto puede hacerse, opcionalmente, en un proceso multi-reactor, por ejemplo un proceso en cascada en dos reactores. Los reactores en cascada pueden funcionar de tal manera que se produzca esencialmente el mismo polímero en cada reactor, o de tal manera que se usen esencialmente las mismas condiciones de reacción en cada reactor. Como alternativa, pueden funcionar de tal manera que se usen diferentes condiciones de reacción y/o que se produzcan propiedades de los polímeros en cada reactor. Por "monomodal" se entiende que el polímero no tiene dos o más picos distintos en su distribución de peso molecular, determinado por GPC.

Cualquier catalizador de la polimerización de olefinas basado en cromo se puede usar en el proceso de la invención. En el sólido catalítico que comprende un catalizador de cromo, el cromo generalmente está presente en una proporción que va de 0,05 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, más en particular de 0,25 a 2 % en peso de cromo basado en el peso total del sólido catalítico.

Con los catalizadores de alta actividad preferidos de la invención, la actividad puede ser satisfactoria sin ninguna adición de co-catalizador y, por lo tanto, la adición de co-catalizador no es esencial. Sin embargo, si se utiliza un co-catalizador, se prefiere para su uso con un catalizador de cromo los compuestos organometálicos de aluminio o de boro. Los mejores resultados se obtienen con compuestos de organoboro, ya que hacen posible aumentar la actividad catalítica. Los compuestos de organoboro que pueden usarse incluyen trialkilboros, en los que las cadenas de alquilo comprenden hasta 20 átomos de carbono. En general, se prefieren aquellos en los que las cadenas de alquilo son lineales y comprenden hasta 18 átomos de carbono, más particularmente de 2 a 8 átomos de carbono. Se prefiere trietilboro.

El soporte usado con un catalizador de cromo tiene, preferiblemente, un área de superficie específica de al menos 100 m²/g, en particular al menos 180m²/g, siendo los valores de al menos 220 m²/g los más preferidos. El área de superficie específica no excede generalmente de 800 m²/g y, por lo general, no es superior a 650 m²/gramo. El área superficial específica (SS) del soporte se mide según el método BET volumétrica de la norma británica BS 4359/1 (1984). El soporte tiene preferiblemente un volumen de poros de al menos 1,3 cm³/g, y más preferiblemente al menos 1,6 cm³/gramo. El volumen de poros es generalmente no más de 4 cm³/g, en particular, no más de 3 cm³/gramo. El volumen de poro (PV) se define como la suma de los volúmenes de poros de poros que tienen un radio de menos de o igual a 75Å, medida por el método de penetración de nitrógeno (BET) de acuerdo con la técnica volumétrica se describe en el estándar británico BS 4359/1 (1984), y del volumen de poros medido por el método de penetración de mercurio usando un porosímetro de tipo poro 2000 comercializado por Carlo Erba Co, de acuerdo con la norma belga NBN B 05-202 (1976). Los buenos resultados se pueden obtener cuando la superficie específica (SS) y el volumen de poro (PV) del soporte corresponden a la siguiente relación: SS < (564PV-358), en el que SS y PV son, respectivamente, los valores numéricos de la superficie específica expresada en m²/g y del volumen de poro expresado en cm³/g.

Preferentemente, el soporte está en forma de un polvo que comprende partículas de 20 a 200 µm de diámetro.

Los catalizadores de cromo particularmente preferidos incluyen catalizadores de cromo sobre un soporte de sílice pura, que por lo general tienen un volumen de poros de al menos 1,3 cm³/g y un tamaño de partícula que varía de 30 a 70 micrómetros. Ejemplos de tales catalizadores son ES370X de Ineos Silica/PQ Corporation y HA30B de WR Grace. Otros catalizadores preferidos incluyen catalizadores de alta porosidad de sílice/titania y soportes de cogel y vergel, tales como catalizador 963 de WR Grace. Los catalizadores preferidos tienen una actividad relativamente alta en comparación con los catalizadores anteriores, debido a la presencia de un alto volumen de poros y microestructura fina.

Un tipo preferido de reactor utilizado para tales polimerizaciones es un reactor de bucle, que es una construcción tubular continua que comprende al menos dos, por ejemplo cuatro, secciones verticales y al menos dos, por ejemplo, cuatro secciones horizontales. El calor de polimerización se retira típicamente usando intercambio indirecto con un medio de enfriamiento, preferiblemente agua, en camisas que rodean al menos parte del reactor de bucle tubular. El volumen de un reactor puede variar, pero está típicamente, en el intervalo 10-200 m³.

En un modo preferido de funcionamiento, la presión empleada en tal reactor de bucle es suficiente para mantener el sistema de reacción "lleno de líquido", es decir el diluyente y los reactivos (es decir, monómeros y terminadores de cadena) están sustancialmente en una fase líquida sin espacio de gas por encima. Normalmente, las presiones usadas están entre 1-100 bares absolutos, preferiblemente entre 30-50 bares absolutos. En la polimerización de etileno, la presión parcial de etileno se elige, con más frecuencia, de 0,1 a 5 MPa, preferiblemente de 0,2 a 2 Mpa, más particularmente de 0,4 a 1,5 Mpa. Las temperaturas seleccionadas son tales que sustancialmente todo el polímero producido está esencialmente (i) en partículas sólidas no pegajosas y no aglomerantes y (ii) insolubles en el diluyente. La temperatura de polimerización depende del diluyente hidrocarbonado elegido y del polímero que se está produciendo. En la polimerización de etileno, generalmente es inferior a 130 °C, típicamente entre 50 y 125 °C, preferiblemente entre 75 y 115 °C. Por ejemplo, en la polimerización de etileno en diluyente de isobutano, la presión empleada en el bucle está, preferiblemente, en el intervalo de 30-50 bares absolutos, la presión parcial de etileno está, preferiblemente, en el intervalo de 0,2-2 MPa y la temperatura de polimerización está en el intervalo de 75-

115 °C.

Se puede añadir hidrógeno al reactor de polimerización a nivel de hasta el 5 % en moles en el diluyente. El hidrógeno actúa como agente de terminación de cadena para la polimerización y, como tal, puede reducir la longitud promedio de la cadena polimérica. Se prefieren niveles inferiores al 2 % en moles cuando la polimerización se lleva a cabo con catalizadores de cromo.

Los catalizadores con alta actividad de polimerización son ventajosos como el polímero correspondiente tendrá, normalmente inferiores y requerirá menor uso de catalizador. En condiciones de funcionamiento típico del reactor, la productividad del catalizador está en el intervalo de 2.000 a 20.000 g de polímero por g de catalizador, y, más típicamente, entre 3.000 y 15.000 g de polímero por g de catalizador. El tiempo de residencia de polimerización está, típicamente, entre 40 minutos y 3 horas.

El contenido de sólidos de la mezcla de reacción en el reactor es, típicamente, entre 30 y 60 % en peso, y más habitualmente, entre 35 y 50 % en peso.

El agente antiestático se puede introducir directamente en el reactor o diluir antes de la introducción. Por ejemplo, se puede preparar una solución de antiestático diluida mezclando el agente antiestático con un disolvente tal como isobutano o hexano u otros hidrocarburos. Esta solución normalmente se almacena en un recipiente y, después, se introduce mediante una bomba en el reactor. Se puede usar un sistema medidor para medir el flujo durante el funcionamiento. En una realización, se usa un reactor único y el agente antiestático se introduce después en este reactor, ya sea por separado o juntos, ya sea con el diluyente o con uno de los reactivos. Preferiblemente, se añade de forma continua, aunque se puede añadir por lotes.

Para la fabricación de polímeros monomodales, se puede usar un reactor o dos o más reactores en serie. Al reactor único o primero de la serie se suministra catalizador o prepolímero y, opcionalmente, el co-catalizador además del diluyente y el monómero, y a cada reactor posterior se suministra, al menos, monómero, en particular etileno y con la suspensión resultante de un reactor anterior de la serie, comprendiendo esta mezcla el catalizador y una mezcla de los polímeros producidos en un reactor precedente de la serie.

Para la fabricación de polímeros multimodales, generalmente se utilizan dos o más reactores en serie. A un primer reactor de la serie se suministra catalizador o prepolímero y, opcionalmente, el co-catalizador además del diluyente y el monómero, y a cada reactor posterior se suministra, al menos, monómero, en particular etileno y con la suspensión resultante de un reactor anterior de la serie, comprendiendo esta mezcla el catalizador y una mezcla de los polímeros producidos en un reactor precedente de la serie. Opcionalmente es posible suministrar un segundo reactor y/o, en su caso, al menos uno de los siguientes reactores con catalizador fresco y/o co-catalizador. Sin embargo, es preferible introducir el catalizador y el co-catalizador exclusivamente en un primer reactor.

El agente antiestático se introduce, preferentemente, en cada reactor, pero puede introducirse solamente en el primer reactor, dado que cierta cantidad de agente antiestático se transferirá con el producto y diluyente al segundo reactor.

Ejemplos

Ejemplo 1

El reactor en este ejemplo fue un reactor de bucle de suspensión de polietileno que produce aproximadamente 4.100 kg/h de polietileno con un tiempo de residencia aproximado de 3 horas. Las alimentaciones de la reacción fueron diluyente etileno, hexeno, isobutano, y un catalizador de cromo ES370X disponible en Ineos Silica/PQ Corporation. El catalizador ES370X tiene un volumen de poros de agua de 1,3 cm³/g mínimo y un área de superficie de 300 m²/g medida mediante BET y tiene un tamaño promedio de partícula (d₅₀) medido por Malvern cerca de 50 µm. El catalizador se preparó antes de la introducción en el reactor mediante secado y oxidación a 760 °C durante ocho horas al aire.

Una corriente que contiene el polietileno junto con isobutano, el etileno sin reaccionar y el hexeno sin reaccionar se extrajo continuamente del reactor. El reactor funciona a una temperatura de 101 °C, una presión de 490 a 510 psig, y una concentración de etileno de aproximadamente 4 % en moles. La productividad del catalizador fue de entre 3.000 y 12.500 g de polímero por g de catalizador y se mantuvo la concentración de sólidos entre 35 y 46 % en peso.

Las propiedades del producto diana eran un M_w/M_n de 5 g/10 min y una densidad de 954,5 kg/m³. La distribución del tamaño de partícula se midió usando dispersión de luz láser con un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer con una lente de 4-2000 µm. La figura 1 muestra la tendencia del porcentaje en volumen de partículas de 125 µm y más pequeñas, normalmente denominadas partículas finas. No se utilizó ningún agente antiestático y la Figura 1 muestra que la cantidad de partículas finas se mantuvo esencialmente constante durante la duración de la

polimerización. Esta cantidad de partículas finas habría sido una cantidad inaceptable para los clientes. La figura 1 también muestra la cantidad de partículas que tienen un tamaño entre 125 y 250 μm (indicado como "<250"). El tamaño promedio de las partículas durante esta producción se indica como D(50) y era cercano a 400 μm .

Ejemplo 2

- 5 La figura 2 muestra una reacción de polimerización adicional realizada en el mismo reactor en esencialmente las mismas condiciones. Se utilizó el mismo catalizador de cromo ES370X que en el Ejemplo 1.

La mayor parte de la polimerización se llevó a cabo sin el uso de un agente antiestático. Cerca del final de la carrera (en el punto indicado en la figura 2), se añadió agente antiestático al reactor. El agente antiestático era un cloruro de dialquildimetilamonio disponible de Akzo con el nombre comercial Arquad® R 2C-75. Las condiciones del reactor se controlaron durante la carrera en un intento de controlar la cantidad de partículas finas que se producen. La temperatura se redujo de 98 °C a 96 °C, la concentración de etileno se aumentó de 5 % en moles a 7 % en moles y la presión se aumentó de 490 psig a 510 psig. Estos cambios se produjeron durante un período de más de 36 horas y no redujeron significativamente el nivel de partículas finas producidas.

Desde que se añadió la solución de agente antiestático a 3,8 litros/h), las condiciones del reactor se mantuvieron constantes a 96 °C, 510 psig y 7 % en moles de etileno durante toda la adición del antiestático. La concentración relativa del agente antiestático en el reactor era cercana a 20 ppm en peso de diluyente isobutano. La productividad del catalizador durante los ejemplos 1 y 2 fue de entre 3.000 y 12.500 g de polímero por g de catalizador. La concentración de sólidos se mantuvo entre 35 y 46 % en peso.

La Figura 2 muestra los efectos significativos dentro de un par de tiempos de residencia del reactor, con una reducción significativa de la cantidad de partículas pequeñas. El tamaño promedio de las partículas después de la adición del antiestático era cercano a 1000 μm .

Ejemplo 3

En este ejemplo se produjeron aproximadamente 11.000 kg/h de polietileno en un proceso de bucle de suspensión lleno de líquido que funciona a una temperatura de 99 °C, una presión de 490 a 510 psig, una concentración de etileno de aproximadamente 7 % en moles, una concentración de hidrógeno por debajo de 0,1 % en moles y que tiene un tiempo de residencia total aproximado de 2 horas. Las alimentaciones de la reacción fueron diluyente etileno, hexeno, isobutano, hidrógeno y un catalizador de cromo EP311 disponible en INEOS Silica/PQ Corporation. El catalizador EP311 tiene un volumen de poro en agua de 1,45 cc/g mínimo y un área de superficie de 345 a 435 m^2/g medido mediante BET. El catalizador se preparó antes de la introducción en el reactor mediante secado y oxidación a 760 °C durante ocho horas al aire. Este catalizador tiene un tamaño promedio de partícula (d_{50}) medido por Malvern de 90 a 130 μm . Las propiedades del producto diana eran un $\text{MI}_{21.6}$ de 13,5 g/10 min y una densidad de 950,5 kg/m^3 .

La reacción se suministró con una alimentación de agente antiestático en un período de más de 24 horas. El agente antiestático era cloruro de dialquildimetilamonio disponible en Akzo con el nombre comercial Arquad® R 2C-75. El agente antiestático se introdujo como una solución en isobutano. La concentración final del agente antiestático en la reacción fue de aproximadamente 5 ppm en peso en el diluyente isobutano. El polímero producido en estas condiciones se analizó para determinar la distribución del tamaño de partícula utilizando un analizador del tamaño de partícula Malvern Mastersizer con una lente de 4-2000 μm y se midió la proporción de partículas menores que 125 μm . El nivel de partículas menor que 125 μm promedió aproximadamente 2 % en volumen durante esta parte de la reacción. La figura 3 muestra la medición del tamaño de partícula del polímero durante esta polimerización. El nivel de partículas finas menores de 125 μm es estable en un nivel bajo.

Ejemplo 4

Este ejemplo describe una continuación de la reacción de polimerización descrita en el Ejemplo 3. La polimerización se continuó pero la adición de agente antiestático se detuvo 34 horas después del inicio de la reacción. Como consecuencia, la concentración del agente antiestático en la suspensión de reacción se redujo con el tiempo a medida que la suspensión se diluyó con reactivos frescos y más isobutano. Después de varias horas, la concentración del agente antiestático en la zona de reacción fue baja y su efecto ya no se observó. Las condiciones del reactor se controlaron durante esta parte de la reacción para producir polietileno con el mismo índice de fusión y densidad. Las condiciones del reactor y el polímero producido se monitorizaron durante más de 24 horas después del cese de la adición de antiestático. La temperatura era de 98 °C, la concentración de etileno fue de 7 % en moles y la presión era de 490 a 510 psig. La concentración de hidrógeno fue inferior a 0,1 % en moles. La productividad del catalizador fue de entre 3500 y 7000 g de polímero por g de catalizador.

El nivel de partículas pequeñas (partículas finas) se inició en un valor bajo desde las condiciones iniciales durante la adición del agente antiestático y aumentó con el tiempo. La proporción de partículas menores de 125 μm se midió como 6,4, 13,2 y 11,7 % en volumen a aproximadamente 26, 30 y 34 horas respectivamente después del cese de la alimentación del antiestático.

- 5 El nivel de partículas finas durante el período de la reacción se muestra en la figura 4, de la que se puede ver que este nivel aumenta, en última instancia, significativamente después del cese de la adición de antiestático.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir un polímero de olefina en un proceso de polimerización en suspensión que opera a una temperatura de 90 °C a 107 °C y que usa un catalizador de cromo que tiene una actividad de al menos 1000 g de polímero/g de catalizador/hora en un soporte que tiene un volumen de poros de al menos 1,3 cm³/g, que comprende la adición a la mezcla de polimerización de un agente antiestático seleccionado de un compuesto de amonio cuaternario o ácido sulfónico o sulfonato soluble en aceite, en una cantidad de 0,1 a 100 ppm en peso en base al diluyente en la suspensión, en el que el polímero resultante tiene una distribución del tamaño de partícula tal que menos de 8 % en volumen, preferiblemente menos de 5 % en volumen de las partículas de polímero tienen un diámetro promedio de 125 µm o menos.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añaden de 0,2 a 30 ppm en peso, preferiblemente de 0,4 a 10 ppm en peso del agente antiestático a la mezcla de polimerización.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que agente antiestático es un cloruro de dialquildimetilamonio.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que las cadenas de alquilo del cloruro de dialquildimetilamonio son tanto de C8 a C22.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el cloruro de dialquildimetilamonio es cloruro de dicocoildimetilamonio.
6. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el soporte de catalizador de cromo tiene un volumen de poro de al menos 1,3 cm³/g, y, más preferiblemente, al menos 1,6 cm³/g.
7. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el soporte de catalizador de cromo tiene un área de superficie específica no superior a 800 m²/gramo y, preferiblemente, no superior a 650 m²/g.
8. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el soporte de catalizador de cromo está en forma de un polvo que comprende partículas de 20 a 200 µm de diámetro.
9. Uso de 0,1 a 100 ppm en peso de un agente antiestático seleccionado de un compuesto de amonio cuaternario o ácido sulfónico o sulfonato soluble en aceite, en un proceso de polimerización en suspensión que opera a una temperatura de 90 °C a 107 °C y que usa un catalizador de cromo que tiene una actividad de al menos 1000 g de polímero/g de catalizador/hora en un soporte que tiene un volumen de poros de al menos 1,3 cm³/g, para controlar la distribución del tamaño de partícula del polímero producido en dicho proceso, de forma que menos de 8 % en volumen, preferiblemente menos de 5 % en volumen de las partículas de polímero tienen un diámetro promedio de 125 µm o menos.
10. Proceso o uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la cantidad de partículas que tienen un diámetro promedio de 125 µm o menos se reduce en al menos 30 % en volumen, preferiblemente al menos 50 % en volumen, en comparación con el nivel en un proceso idéntico en el que no se ha añadido agente antiestático alguno.

Fig. 1

EJEMPLO 1 - SIN ANTIESTÁTICO

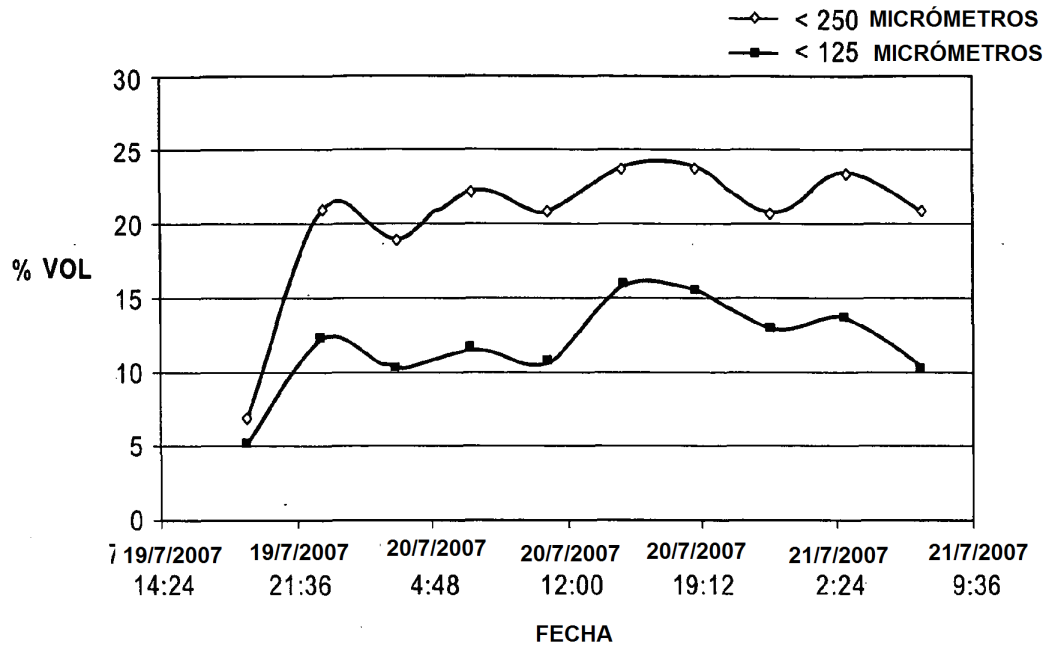


Fig. 2

EJEMPLO 2- CON ANTIESTÁTICO

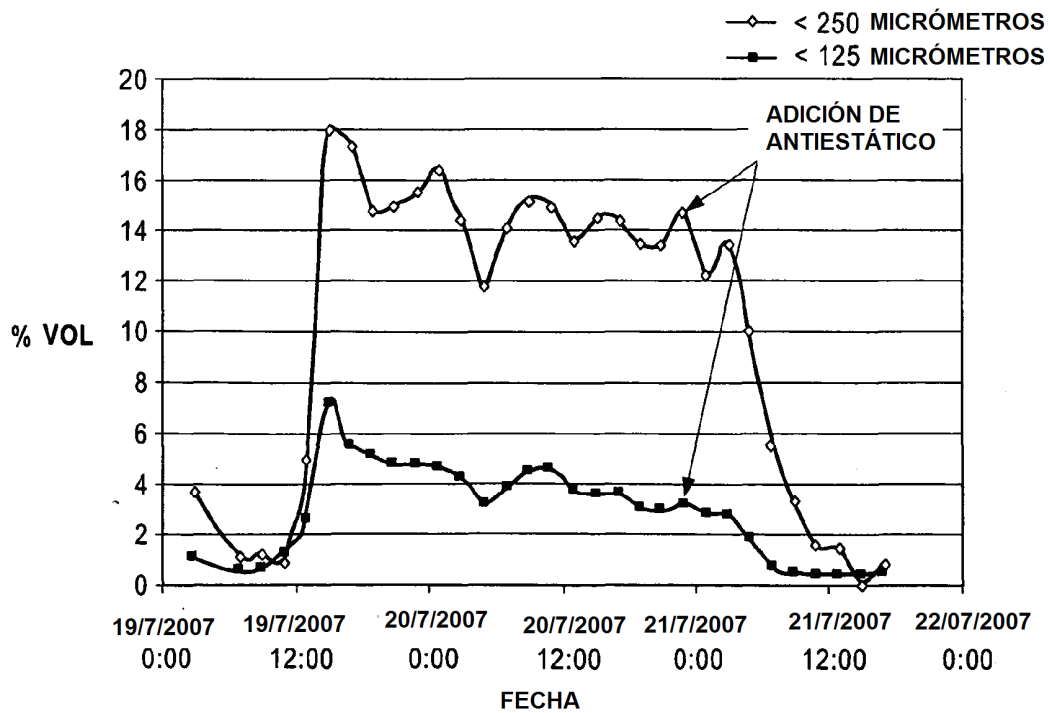


Fig. 3

EJEMPLO 3

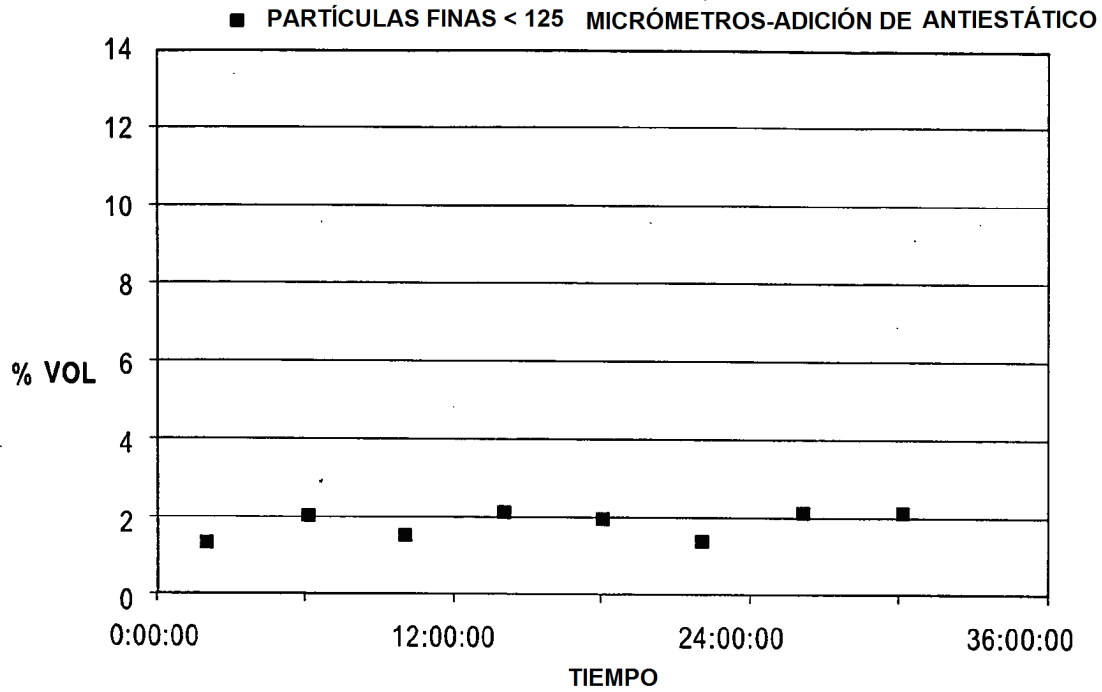


Fig. 4

EJEMPLO 4

