



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 913**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05748645 .8**
86 Fecha de presentación : **08.02.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1713841**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Procedimiento de polimerización de olefinas, en presencia de un agente anti-ensuciamiento.**

30 Prioridad: **13.02.2004 EP 04100594**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE

72 Inventor/es: **Miserque, Olivier;**
Hortmann, Kai;
Folie, Pascal y
Oreins, Renaud

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 290 913 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).

ES 2 290 913 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización de olefinas, en presencia de un agente anti-ensuciamiento.

5 La presente invención, se refiere a un nuevo procedimiento para la polimerización de olefinas, para evitar el ensuciamiento en el reactor de polimerización. La invención, se refiere a procedimientos de polimerización de propileno, que utilizan un catalizador del tipo de metaloceno, o un catalizador del tipo Ziegler - Natta.

10 Los procedimientos de polimerización de olefinas, son bien conocidos. Entre estos procedimientos, la polimerización en forma de lechada, en suspensión en un disolvente, o en el monómero líquido, se practica de una forma muy extensa. Tales tipos de procedimientos, se realizan en un reactor de tanque agitado, o en reactores cerrados, de bucle. Pueden utilizarse uno o más reactores. En tales tipos de procedimientos, las partículas sólidas de polímero, se hacen crecer en pequeñas partículas de catalizadores. El calor liberado por la polimerización, se elimina mediante el enfriamiento, a través de las paredes del reactor y/o un intercambiador de calor.

15 No obstante, se ha encontrado, a escala industrial, el hecho de que, mientras las partículas de polímero, son insolubles o substancialmente insolubles, en el diluyente, el producto polímero, tiene alguna tendencia a depositarse sobre las paredes del reactor de polimerización. El denominado "ensuciamiento" (o "incrustación"), conduce a un decrecimiento en la eficiencia del intercambio de calor, entre la masa del reactor, y refrigerante, alrededor del reactor. Esto conduce, en algunos casos, a una pérdida del control del reactor, debido al sobrecalentamiento, o al fallo del reactor o del equipo de procesado del polímero, corriente abajo, debido a la formación de aglomerados (ristras, pedazos).

20 El "ensuciamiento", es debido, en parte, a los "finos" y, también, a la acumulación de carga electrostática, sobre las paredes del reactor. Se han realizado intentos para evitar el ensuciamiento, durante la polimerización en suspensión, mediante la adición de un agente anti-ensuciamiento, en el medio de polimerización. Típicamente, el agente anti-ensuciamiento, actúa, por ejemplo, convirtiendo al medio en más conductivo, evitando, de este modo, en algún modo, la carga electrostática, la cual es una de las causas de formación de polímero en la pared del reactor.

30 La patente estadounidense US 3.995.097, da a conocer un procedimiento, mediante el cual, se procede a polimerizar una olefina, en un diluyente de hidrocarburo, utilizando un catalizador que comprende óxido de cromo, asociado con por lo menos uno de los compuestos consistentes en sílice, alúmina, zirconia, o toria. Se dice que, el ensuciamiento, en el reactor, se reduce procediendo a añadir una composición, la cual comprende una mezcla de sales de aluminio o de cromo de un ácido salicílico alcalino, y un alquil-sulfosuccinato de metal alcalino. Según se dice, es deseable el proceder a disolver la composición anti-ensuciamiento, en un disolvente de hidrocarburo, tal como el n-decano. Adicionalmente, además, se dice que, las parafinas de 9 a 20 átomos de carbono, son los disolventes preferidos, si bien, se mencionan, también, los disolventes nafténicos.

40 La patente europea EP 0 005 215, se refiere a un procedimiento para la polimerización de olefinas, en un diluyente de hidrocarburo, otra vez, utilizando un catalizador que contiene compuesto de cromo calcinado, asociado con por lo menos uno de los compuestos consistentes en sílice, aluminio, zirconia o toria, o utilizando un sistema de catalizador tal como el correspondiente a aquéllos que se dan a conocer en los documentos de patente estadounidenses US 2.908.671, US 3.919.185 y US 3.888.835. El procedimiento, utiliza un agente anti-ensuciamiento, el cual comprende un compuesto que contiene un residuo de ácido sulfónico. El agente anti-ensuciamiento, es una composición que comprende (a) un copolímero de polisulfona, b) una poliamida polimérica, y (c) un ácido sulfónico, soluble. Se menciona el hecho de que, el disolvente para el aditivo anti-ensuciamiento, puede ser el mismo material utilizado como diluyente, en la reacción de polimerización, o éste puede ser diferente, siempre y cuando, éste, no interfiera con la reacción de polimerización. En el ejemplo, como agente anti-ensuciamiento, se utiliza el producto aditivo conocido como STADIS 450 (en tolueno).

50 La patente europea 6.022.935 (equivalente a la patente europea EP 0 803 514), da a conocer un procedimiento para la preparación de polímeros de alqu-1-eno C_2-C_{12} , en el que se utiliza un sistema de catalizador que contiene un complejo de metaloceno. En el procedimiento, se utiliza un agente antiestático. Según se dice, de una forma general, pueden utilizarse todos los agentes antiestáticos que son apropiados para la polimerización. Los ejemplos proporcionados, son las mezclas de sales, que comprenden a las sales de calcio del ácido medialánico, y las sales de cromo del ácido N-estearilnranfílico, los jabones de ácidos grasos $C_{12}-C_{22}$ de ésteres sulfónicos de la fórmula general $(RR')-CHOSO_3Me$, los ésteres de polietilenglicoles con ácidos grasos, y los ésteres alquílicos de polioxietileno. Se menciona, también, el STADIS 450. El agente antiestático, se utiliza, de una forma preferible, en solución.

60 La patente estadounidense US 0 820 474, se refiere a la prevención de los problemas de recubrimientos laminares, en reactores de fase de gas, en procedimientos correspondientes a procesos de polimerización, los cuales comprenden por lo menos un reactor de bucle, seguido por lo menos por un reactor de fase de gas. Estos problemas, se reconducen, procediendo a utilizar un agente preventivo de ensuciamiento, el cual es una mezcla de una sal de Cr del ácido alquil- $C_{14}-C_{18}$ -salicílico, un dialquil-sulfosuccinato de Ca, y un copolímero de metacrilato de alquilo, con 2-metil-5-vinilpiridina, en solución en xileno. Se mencionan, los catalizadores del tipo de cromo, los catalizadores del tipo de Ziegler y los catalizadores de metaloceno. En los ejemplos, el agente de prevención de ensuciamiento, es el producto comercial TOLAD 511, en propano, ó ASA 3 (en xileno).

ES 2 290 913 T3

La patente japonesa JP 2000 - 327.707, da a conocer un procedimiento de polimerización de olefina en suspensión. El procedimiento, reconduce el problema de ensuciamiento y laminación de la pared del reactor, el cual se observa, de una forma particular, cuando el catalizador, es un catalizador de metaloceno sobre soporte. El procedimiento, según de indica, se lleva a cabo en presencia de un compuesto elegido de entre el óxido de polialquileno, éter alquílico, alquil-
5 dietanolamina, polioxialquilen-alquilamina, y bloque de óxido de polialquileno. El compuesto elegido, se utiliza en forma líquida.

Los agentes anti-ensuciamiento dados a conocer en la patente japonesa JP 2000-327.707, de una forma general, pueden considerarse como productos poliméricos viscosos. Su viscosidad (en la región de una viscosidad Brookfield
10 de aproximadamente 1200 cps), convierte al agente anti-ensuciamiento, en difícil de bombear.

Es posible el reducir la viscosidad, procediendo a calentar el agente y, en el pasado, se han realizado muchos esfuerzos, enfocados a bombear el agente anti-ensuciamiento, con objeto de resolver este problema. No obstante, los presentes inventores, han encontrado el hecho de que, esto, es en realidad técnicamente complicado, y provoca ciertas
15 preocupaciones en cuanto a lo concerniente a la seguridad.

La patente europea EP 1.316.566, da a conocer la polimerización de propileno, en un reactor de bucle, de masa. La revelación, se refiere, de una forma específica, a la transición, de un tipo de catalizador, a otro, en un reactor de bucle, de masa, y a los problemas asociados con ésta. El procedimiento, involucra el inyectar un catalizador de metaloceno y
20 un catalizador de Ziegler - Natta, al interior del reactor de bucle, de masa. Se menciona, en la página 3, párrafo [0009], que en una forma de presentación de, puede introducirse un volumen de agente anti-ensuciamiento, en el punto de contacto de una corriente de propileno, con una corriente de catalizador, o en un lugar que se encuentre corriente abajo de dicho punto de contacto. El agente anti-ensuciamiento, se utiliza en forma líquida. En concordancia con la revelación de la patente europea EP 1 316 566, cualquier agente anti-ensuciamiento, no se solvatará, en cualquier
25 etapa, en un disolvente que comprende ciclohexano.

En vistas a lo anteriormente expuesto, arriba, se verá el hecho de que se conocen muchos de los denominados agentes anti-ensuciamiento, para su uso en varios procedimientos de polimerización de olefinas. No obstante, han existido algunos problemas, asociados con los agentes previos conocidos. Se observa un incremento del consumo de catali-
30 zador, debido a la pérdida de actividad, en presencia del agente anti-ensuciamiento, incluso a los reducidos niveles típicamente utilizados en los procedimientos de polimerización. La pérdida de la actividad del catalizador, se encuentra unida al envenenamiento de los sitios activos, por ejemplo, las porciones polares del agente anti-ensuciamiento (alcohol y sulfonato...). Otros problemas con los agentes previos conocidos, se refieren al problema de toxicidad. Esto es una particular preocupación, con un agente anti-ensuciamiento a base de Cr, o con agentes tales como el corres-
35 pondiente al agente comercial Stadis 450, tal y como se describe en la patente europea EP 0 005 215, debido a su contenido en tolueno (como disolvente) y en ingrediente activo.

Se encuentran, también, problemas prácticos, con muchos agentes anti-ensuciamiento, previamente conocidos. Estos problemas prácticos, aparecen, debido al hecho de que, algunos agentes anti-ensuciamiento, son susceptibles
40 de poderse utilizar únicamente con un tipo de catalizador dado. Esto convierte a la transición entre los sistemas de catalizadores, durante el procesado, en más difícil.

Un problema adicional, aparece, para un procedimiento de polimerización de etileno. Ello es debido al hecho de que, no es deseable, para el propileno monómero, el que éste se utilice en un medio de suspensión, para el agente
45 anti-ensuciamiento, puesto que, en estas circunstancias, la viscosidad, significa que, el líquido, es demasiado difícil de bombear. La viscosidad, es importante, porque, ésta, afecta a la facilidad de bombear el líquido. Adicionalmente, además, la concentración del líquido bombeado, afecta a la precisión o exactitud del bombeo, y también, a problemas relacionados con la presión. Con respecto a la precisión o exactitud del bombeo, se entenderá el hecho de que, el grado de error, por ejemplo, de más o menos 0,5, en una solución de concentración que se bombea a un caudal de 1 litro por
50 hora, tiene más efecto, que en una solución que se bombea a un caudal de 5 litros por hora, en donde se bombea la misma cantidad de agente anti-ensuciamiento, por hora, en cada caso.

En este sentido, permanece una particular necesidad, en cuanto al hecho de proporcionar nuevos agentes anti-ensuciamiento, para su uso en procedimientos de polimerización de propileno, en donde, no es deseable, para el
55 propileno monómero, el que éste se utilice como un medio de suspensión, para el agente anti-ensuciamiento.

Los presentes inventores, han identificado el hecho de que, un agente anti-ensuciamiento solvatado, puede solucionar este problema.

60 Existe, no obstante, un prejuicio técnico, contra la utilización de un disolvente, debido al hecho de que, la introducción de un material adicional, en un medio de polimerización, puede afectar a la reacción y al producto final y, de una forma general, éste, debe evitarse.

Con esta finalidad, los presentes inventores, identificaron y consideraron varios de los denominados resultados, deseables, a ser alcanzados cuando se trata de proporcionar un agente anti-ensuciamiento, solvatado. En primer lugar, se necesitaba un disolvente "ligero", el cual fuese fácil de eliminar del producto polímero. En segundo lugar, el tolueno debía encontrarse exento de tolueno o aromáticos, por razones de seguridad. En tercer lugar, el disolvente, tenía que disolver, de una forma suficiente, al agente anti-ensuciamiento. En agente anti-ensuciamiento, es generalmente

ES 2 290 913 T3

viscoso, y necesita disolverse, con objeto de mejorar la precisión o exactitud de proyección por pulverización (rociado por spray). Finalmente, debía existir una facilidad de separación del monómero y del producto polímero, del disolvente.

5 Este problema, se ha solucionado, ahora, por lo menos parcialmente, mediante la aportación de un procedimiento de polimerización de propileno, llevado a cabo en presencia de un agente anti-ensuciamiento, caracterizado por el hecho de que, el agente anti-ensuciamiento, comprende un polímero anti-ensuciamiento, el cual contiene:

10 (1) uno o más bloques $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_k$, en donde, cada k , se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 1 a 50; y

10 (2) uno o más bloques $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}))_n$, en donde, R , comprende un grupo alquilo, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y, cada n , se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 1 a 50;

15 y se encuentra terminado por grupos terminales R' y R'' , en donde, 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;

y el polímero anti-ensuciamiento, se solvata en un disolvente que comprende ciclohexano, cuando se añade al medio de polimerización.

20 En el presente procedimiento, los bloques de $(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{O})_n$, pueden considerarse como siendo lipofílicos, mientras que, los bloques de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k$, pueden considerarse como siendo hidrofílicos. De una forma preferible, un extremo del polímero, es hidrofílico, y el otro extremo de la parte media o central del polímero, es lipofílica.

25 Tal tipo de polímero, tal y como se contiene en el agente anti-ensuciamiento de la presente invención, es en sí mismo conocido, particularmente, fuera del sector de la polimerización de olefinas.

30 No obstante, se ha encontrado, de una sorprendente, por parte de los presentes inventores, el hecho de que, tal tipo de polímero, puede utilizarse de una forma ventajosa en un procedimiento de polimerización de propileno, cuando se aplica en un disolvente que comprende ciclohexano. La muy buena solubilidad de tal tipo de polímero, en ciclohexano, tal y como se describe anteriormente, arriba, era totalmente inesperada. En una forma de presentación, se determinó una solubilidad "perfecta" de polímero en ciclohexano, a la temperatura ambiente. Adicionalmente, además, la selección de ciclohexano, cumple también con los requerimientos de una baja toxicidad y de la facilidad de eliminación.

35 El polímero diluido, tiene una reducida viscosidad. Esto lo convierte en fácil de bombear, especialmente, en las reducidas cantidades generalmente utilizadas en el procedimiento. Adicionalmente, además, se apreciará el hecho de que, el ciclohexano, evita los problemas de seguridad que se encuentran asociados con algunos otros disolventes, tales como el tolueno y los aromáticos, los cuales, hasta ahora, se han venido utilizando ampliamente, como disolventes para agentes anti-ensuciamiento.

40 Adicionalmente, además, se ha encontrado el hecho de que, en el presente procedimiento, acontece una actividad mejorada o por no menos, la no pérdida de actividad, si se compara con un procedimiento equivalente, el cual utiliza Stadis 450 en tolueno, como agente anti-ensuciamiento. Esto significa el hecho de que, el presente procedimiento, puede utilizarse, de una forma apropiada, en un proceso de polimerización de olefinas, realizado en presencia de uno cualquiera o más, de un catalizador del tipo de metaloceno, un catalizador de metal de transición del tipo anterior, o un catalizador del tipo Ziegler - Natta. Esto es particularmente ventajoso, puesto que, por razones de índole logística, es preferible el tener la capacidad de utilizar un agente anti-ensuciamiento en procedimientos de polimerización de olefinas, independientemente del tipo de catalizador. Esto, no obstante, no es posible con la mayoría de los agentes anti-ensuciamiento previamente conocidos, sin pérdida de la actividad, con uno de los tipos de catalizadores.

50 De una forma preferible, el polímero, en el presente agente anti-ensuciamiento, se diluye a una concentración comprendida dentro de unos márgenes que van de un 10 a un 20%, en peso. La concentración óptima, puede obtenerse procediendo a equilibrar las ventajas de una baja viscosidad y un líquido menos concentrado, contra las desventajas asociadas con la introducción de un gran volumen de disolvente.

55 Se entenderá el hecho de que, en el presente procedimiento, allí en donde sea necesario, se necesitará un agente de activación, para activar el catalizador, o para modificar las propiedades del producto polímero. Los agentes apropiados de activación, allí en donde se necesiten, son bien conocidos en este arte especializado de la técnica. Los agentes de activación apropiados, incluyen a los compuestos organometálicos o híbridos del Grupo I a III, como por ejemplo, 60 aquéllos de la fórmula general AlR_3 , tal como los Et_3Al , Et_2AlCl , Et_3Al , e $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$. Un agente de activación preferido, es el triisobutilaluminio.

Allí en donde, el procedimiento de polimerización, sea el correspondiente a un proceso de polimerización en suspensión, de una forma típica, el proceso de polimerización, se realizará en suspensión, en la masa líquida del 65 propileno monómero. Puede requerirse un diluyente por separado del catalizador.

El agente anti-ensuciamiento, puede añadirse en cualquier etapa apropiada del procedimiento. La adición, puede realizarse de una forma continua, o en lotes, a modo de "batch". El polímero anti-ensuciamiento solvatado, puede

ES 2 290 913 T3

añadirse al medio de polimerización, por separado, o puede mezclarse con el propileno monómero y, a continuación, añadirse al medio de polimerización, con el propileno monómero y, a continuación, añadirse al medio de polimerización. De una forma ventajosa, el agente anti-ensuciamiento solvatado, puede añadirse, vía la caída de la cabeza del monómero, con objeto de introducir el agente, de una forma uniforme, en el reactor.

El agente anti-ensuciamiento, de una forma deseable, es líquido, a la temperatura ambiente y, como tal, el polímero anti-ensuciamiento, es líquido, a la temperatura ambiente. Existen dos factores principales, los cuales determinan el hecho de si, el polímero anti-ensuciamiento, es líquido, a la temperatura ambiente. Estos son: el peso molecular del polímero anti-ensuciamiento, y el porcentaje en peso de óxido de etileno, en el agente anti-ensuciamiento.

De una forma preferible, el porcentaje en peso de óxido de etileno, en el agente anti-ensuciamiento, es el correspondiente a unos márgenes que van desde un 5 a un 40%, en peso, de una forma más preferible, de un 8 a un 30%, en peso y, de una forma todavía más preferible, de un 10 a un 20%, en peso, siendo mayormente preferible, un porcentaje del 10%, en peso.

Adicionalmente, además, el polímero anti-ensuciamiento, contiene, de una forma preferible, un peso molecular (MW) no mayor de 5000. Con objeto de evitar cualquier efecto de envenenamiento en el catalizador, y con objeto de minimizar la elución de los residuos procedentes del producto polímero formado, el peso molecular, es mayor de 1000 Dalton, de una forma preferible, mayor de 2000 Dalton, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes de 2000 - 4500 Dalton.

Se entenderá el hecho, a raíz de lo anteriormente expuesto, arriba, de que con objeto de asegurar que el polímero anti-ensuciamiento, sea líquido, a la temperatura ambiente, debe equilibrarse el peso molecular del polímero anti-ensuciamiento, y el porcentaje en peso de óxido de etileno, en el polímero anti-ensuciamiento. Deberá tomarse debida nota en cuanto al hecho de que, la actividad del polímero anti-ensuciamiento, decrece, a medida que se incrementa el peso molecular. Así, por lo tanto, en la práctica, puede ser deseable el proceder a incrementar el porcentaje en peso de óxido de etileno, en el polímero anti-ensuciamiento, con objeto de asegurar el hecho de que, el agente anti-ensuciamiento, sea líquido a la temperatura ambiente, en lugar de incrementar el peso molecular del polímero anti-ensuciamiento.

Se apreciará el hecho, a raíz de lo expuesto anteriormente, arriba, de que, el peso molecular del polímero anti-ensuciamiento, debe seleccionarse en combinación con el contenido de óxido de etileno, en porcentaje en peso, en el polímero anti-ensuciamiento. A efectos de un valor de guía, los presentes inventores, han encontrado el hecho de que, un polímero anti-ensuciamiento que tenga un contenido de óxido de etileno de un 10%, en peso, y un peso molecular correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 4000 a 5000, es particularmente de utilidad en el presente procedimiento.

El ciclohexano, tiene un alto punto de congelación (6,5°C), y una solución del presente polímero anti-ensuciamiento en ciclohexano, congelará a una temperatura de aproximadamente 0°C. Debido a ello, durante un tiempo frío, es deseable el utilizar, en el presente procedimiento, una mezcla de disolventes en el agente anti-ensuciamiento. Allí en donde se utiliza una mezcla de disolventes, la mezcla de disolventes, comprende ciclohexano y otro disolvente, el cual sirve para reducir el punto de congelación del agente anti-ensuciamiento.

De una forma preferible, el otro disolvente, reduce el punto de ebullición, sin reducir substancialmente la solubilidad del agente anti-ensuciamiento, en el disolvente. Con esta finalidad, de una forma preferible, el otro disolvente, se selecciona de entre el grupo consistente en hexano lineal, hexano ramificado, pentano lineal, pentano ramificado, ciclopentano, y mezclas de entres éstos. De una forma más preferible, el otro disolvente, se selecciona de entre el grupo consistente en hexano ramificado y pentano ramificado. El hexano ramificado y el pentano ramificado, son los que se prefieren, por razones de seguridad. El isohexano, es el que se prefiere, de una forma particular. Como tal, la mezcla de disolventes, comprende, de una forma preferible, ciclohexano e isohexano. Esto sirve, de una forma ventajosa, para reducir el punto de ebullición del agente anti-ensuciamiento en solución, sin reducir la solubilidad.

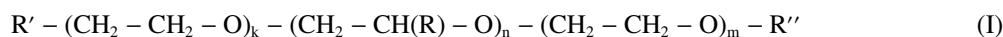
De una forma preferible, la mezcla de disolventes, contiene ciclohexano, y una cantidad correspondiente a un porcentaje de hasta aproximadamente un 15%, en peso, del otro disolvente, de una forma preferible, una cantidad correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 8 hasta aproximadamente un 15%, en peso, siendo la cantidad mayormente preferible, la correspondiente a un porcentaje del 10%, en peso.

De una forma general, el agente anti-ensuciamiento, se utiliza a la concentración más baja posible que sea efectiva para evitar, o reducir de una forma substancial el ensuciamiento. Esto puede determinarse mediante experimentación de rutina. De una forma preferible, se utiliza una concentración comprendida dentro de unos márgenes que van desde 0,5 hasta 20 ppm, en peso, el medio de polimerización, siendo, la concentración mayormente preferible, la correspondiente a unos márgenes que van desde 2 hasta 10 ppm, en peso.

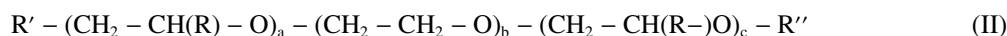
De una forma preferible, el polímero anti-ensuciamiento, es un polímero de bloque, de una forma preferible, un polímero tri-bloque.

ES 2 290 913 T3

Preferiblemente, el agente anti-ensuciamiento, es un polímero de bloque de la fórmula general:



5
ó



10
en donde,

R, comprende un grupo alquilo;

15 R' y R'', son grupos terminales;

K, es un número de 1 a 50;

20 n, es un número de 1 a 50;

m, es mayor o igual a 1;

a, es un número de 1 a 50;

25 b, es un número de 1 a 50; y

c, es un número de 0 a 50.

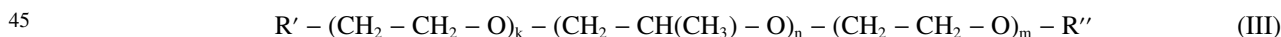
30 K y n, pueden ser iguales o diferentes.

Preferiblemente, R es un grupo alquilo C₁-C₃. De una forma preferible, R, es un grupo metilo.

35 De una forma preferible, en una forma de presentación, k, es mayor de 1 y, m, es mayor de 1. También de una forma preferible, en otra forma de presentación, a, es 0 ó c, es 0.

De una forma preferible, los grupos R' y R'', incluyen H; grupos OH, alquilo, y alcoxi. Los grupos alquilo preferidos, son grupos alquilo C₁ a C₃. Los grupos alcoxi preferidos, son grupos alcoxi C₁ a C₃. En este sentido, tal y como se menciona aquí, en este documento, los extremos de del polímero, deben ser hidrofílicos. Así, por lo tanto, en las fórmulas (I) y (II) anteriormente facilitadas, arriba, se prefiere el hecho de que, R', sea OH ó un grupo alcoxi, de una forma preferible, OH ó un grupo alcoxi C₁ a C₃. Adicionalmente, además, se prefiere el hecho de que, R'' sea OH o un grupo alquilo, de una forma preferible, H ó un grupo alquilo C₁ a C₃.

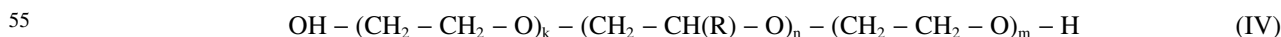
Un polímero anti-ensuciamiento particularmente preferido, es el que tiene la fórmula general (III):



45
en donde,

50 R', R'', k, n y m, son, de una forma independiente, tal y como se definen anteriormente, arriba, en relación a las fórmulas I y II.

Un polímero anti-ensuciamiento adicionalmente preferido, es el que tiene la fórmula general (IV):



en donde,

60 R', k, n y m, son, de una forma independiente, tal y como se definen en cualquier lugar, anteriormente, arriba.

Se apreciará el hecho de que, en virtud de los pesos moleculares preferidos para el presente polímero anti-ensuciamiento y los contenidos preferidos de óxido de etileno, en el presente polímero anti-ensuciamiento descrito anteriormente arriba, pueden derivarse preferidos a, b, c, k, n, y m.

65 El presente procedimiento, puede utilizarse para proporcionar un homopolímero o copolímero de propileno, o un polímero de orden superior. Allí en donde se utilice el presente procedimiento, para realizar un copolímero de propileno, o un polímero de mayor orden, de propileno, los comonomeros preferidos, incluyen al etileno y el butileno.

ES 2 290 913 T3

El copolímero, o polímero de mayor orden, puede ser en una configuración aleatoria, alternante, o de bloque. Los copolímeros preferidos, incluyen a un copolímero de propileno - etileno, y a un copolímero de propileno - butileno. Un terpolímero preferido, es un terpolímero de etileno - butileno.

5 Allí en donde, el copolímero o polímero de mayor orden, sea en una configuración en bloque, una manera de fabricar el polímero, es la consistente en fabricar los "bloques" de homopolímero y, subsiguientemente, introducir estos "bloques" pre-fabricados en el medio de polimerización, con un comonomero. De una forma alternativa, el polímero de "bloque", puede realizarse en un medio de polimerización, que contiene un monómero de propileno, con una reducida cantidad de comonomero.

10 Una gama de temperaturas preferida, puede decirse que es la correspondiente a unos márgenes comprendidos entre unas temperaturas que van desde 40°C hasta 110°C, de una forma más preferible, desde 50°C hasta 90°C, de una forma mayormente preferible, desde 60°C a 80°C.

15 Una gama de presiones preferidas, a ser aplicadas, puede decirse que es la correspondiente a unos márgenes comprendidos entre unas presiones que van desde 5 hasta aproximadamente 200 barg, de una forma más preferible, desde 30 hasta 70 barg, en dependencia de la configuración del reactor, y del diluyente.

20 Generalmente, los catalizadores del tipo Ziegler - Natta susceptibles de poderse utilizar en el proceso correspondiente a la presente invención, comprenden un compuesto de metal de transición del Grupo IV - VIII (principalmente, Mg, Ti, ó V), soportado, o no, sobre un portador o soporte. Tales tipos de catalizadores, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica. Ejemplos de catalizadores de Ziegler - Natta, son $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4 , $VOCl_3$. Se prefiere el cloruro de titanio, soportado sobre un soporte clorado de Mg, o un soporte clorado de Mg/sílice.

25 Los últimos metales de transición susceptibles de poderse utilizar en el presente procedimiento, incluyen a los complejos de níquel y a los complejos de hierro, tal y como se dan a conocer, por ejemplo, en el trabajo de Ittel *et al.* (S.T. Ittel, L.K. Jonson y M. Brookhaert, en Chem. Rev. 2000, 1169.) y en el trabajo de Gibson y Spitzmesser (V.C. Gibson y S.K. Spitzmesser, en Chem. Rev. 2003, 283.). Los catalizadores de este tipo, son bien conocidos en el arte especializado de la técnica.

30 Generalmente, los catalizadores de metaloceno utilizables en el presente procedimiento, comprenden un complejo organometálico. Un catalizador del tipo metaloceno preferido, es un complejo de un compuesto organoléptico y MAO.

35 En el presente procedimiento, se prefiere, de una forma general, el hecho de que, el proceso, se lleve a cabo en presencia de un catalizador del tipo de metaloceno. Se prefiere adicionalmente, además, el hecho de que, el catalizador del tipo de metaloceno, se active mediante tri-isobutil-aluminio, como agente activante. Se prefiere asimismo, además, el hecho de que, el catalizador del tipo de metaloceno, se soporte, de una forma deseable, en un soporte de sílice.

40 Los catalizadores del tipo de metaloceno particularmente preferidos, se gobernarán mediante el producto final deseado. Así, en este sentido, la persona experta en el arte especializado de la técnica, conocerá ciertos tipos de catalizadores de metaloceno para preparar un polipropileno sindiotáctico. Así, por ejemplo, se prefiere un catalizador del tipo de metaloceno que tenga la fórmula (1), para fabricar un polipropileno sindiotáctico:



en donde,

50 Cp, es un grupo ciclopentadienilo;

Cp', es un grupo fluorenilo;

55 R', es un puente estructural, el cual imparte estereo-rigidez al catalizador;

M, es un átomo de metal del Grupo IV(b), V(b) ó VI(b); y,

60 cada Q, es un grupo hidrocarbilo, el cual tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un halógeno, y p, es la valencia M, menos 2.

Cp y Cp', pueden encontrarse sustituidos, con la restricción en cuanto al hecho de que, los sustituyentes, se seleccionen para preservar simetría Cs del componente catalizador. La persona experta en el arte especializado de la técnica, conocerá la naturaleza de los sustituyentes preferidos.

65 Adicionalmente, además, la persona experta en el arte especializado de la técnica, conocerá el número preferido de sustituyentes y el posicionamiento preferido de cualquier tipo de sustituyentes.

ES 2 290 913 T3

La persona experta en el arte especializado de técnica, conocerá, también, los catalizadores apropiados para fabricar un propileno isotáctico. Así, por ejemplo, para fabricar un propileno isotáctico, se prefiere un catalizador de la fórmula general (2):



en donde,

10 cada Ind, es el mismo, o es diferente, y es un indenilo ó tetraindenilo, sustituido o insustituido;

R'', es un puente, el cual imparte esterero-rigidez al catalizador;

M, es metal del Grupo IV ó vanadio; y

15 cada Q, de una forma independiente, es un grupo hidrocarbilo, el cual tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o un halógeno;

Z, es la valencia M, menos 2, y

20 los sustituyentes, en los indenilos o tetraindenilos, en el caso de que se encuentren presentes, se seleccionan para impartir simetría C1 ó C2, al componente catalizador.

Un reactor del tipo de masa el cual puede aplicarse en los procedimientos de polimerización en suspensión, es reactor de flujo turbulento, tal como un reactor continuo de tuberías, en forma de un bucle. Un reactor continuo de tuberías, en forma de un bucle, se hace funcionar según un funcionamiento operativo en modo lleno de líquido, utilizando propileno líquido, como medio líquido. Tal tipo de reactor al que se le denomina reactor de bucle, es bien conocido, y éste se describe en la Encyclopaedia of Chemical Technology, - Enciclopedia de tecnología química -, 3ª edición, volumen 16, página 390. Éste puede producir resinas de LLDPE y HDPE, en el mismo tipo de equipamiento.

30 Un reactor de bucle, puede conectarse a uno o más reactores adicionales, tal como, por ejemplo, otro reactor de bucle. A un reactor de bucle que se encuentra conectado a otro reactor adicional, se le puede hacer referencia como reactor de "doble bucle".

35 Pueden utilizarse otros tipos de reactores de masa, tales como los correspondientes a los tipos de reactores de tanque agitado, en lugar de un reactor de bucle, otra vez, utilizando el monómero de masa, como medio líquido. Un reactor de tanque agitado, puede utilizarse, también, en combinación con un reactor de bucle, allí en donde, un primer reactor, que es un reactor de bucle, se encuentre conectado con un segundo reactor, el cual sea un reactor de tanque agitado.

40 En algunos casos, puede ser ventajoso, el proceder a incorporar un reactor en fase de gas. El reactor en fase de gas, puede ser un segundo reactor, el cual se encuentre conectado a un primer reactor, tal como un reactor de bucle, o un reactor de tanque agitado. De una forma alternativa, puede incorporarse un reactor en fase de gas, como un tercer reactor, en el aparato. En el reactor de fase de gas, (en el caso en el que éste se encuentre presente), puede producirse la parte elastomérica de un producto copolímero, o de un producto polímero de orden superior. La parte elastomérica del producto polimérico, proporciona, al producto, propiedades frente al impacto. La parte elastomérica del producto polimérico, de una forma típica, es rica en comonómero.

45 El reactor o reactores de masa, pueden conectarse a un reactor en fase de gas, por ejemplo, allí en donde sea deseable el proceder a preparar un polímero de "bloque". Así, por ejemplo, puede fabricarse un copolímero de "bloque" de propileno - etileno, procediendo, en primer lugar, a polimerizar monómeros de propileno, en el reactor de masa. Opcionalmente, puede encontrarse presente una pequeña cantidad de comonómeros de etileno.

55 La presente invención, se describirá ahora, en mayor detalle, con referencia a los dibujos anexados, en los cuales:

La figura 1, muestra un esquema general para la introducción de agente anti-ensuciamiento, al interior del reactor de polimerización de etileno. El bombeo, se realiza mediante una bomba dosificadora.

60 La figura 2, muestra un reactor de doble bucle, el cual es utilizable en el procedimiento en concordancia con la presente invención.

La figura 3, representa la viscosidad de "synperonic", expresada en cps, como función de la temperatura expresada en °C.

65 La presente forma de presentación, describe un aparato que es utilizable en el presente procedimiento, que comprende por lo menos dos reactores, en donde, el primer reactor, es un reactor de bucle: En el primer reactor, el monómero de propileno, líquido, polimeriza en presencia de hidrógeno, catalizador, agente activante, agente anti-ensuciamiento y, opcionalmente, un comonómero.

ES 2 290 913 T3

- El primer reactor, consiste esencialmente en dos o más secciones de tubería verticales, provistas de camisa de envoltura (1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f), conectadas mediante codos pasantes (3a, 3b, 3c, 3d, 3e, 3f), tal y como se muestra, por ejemplo, en la figura 2, en donde se encuentran seis secciones de tubería, verticales, provistas de camisa de envoltura. En el reactor, en la figura 2, se encuentran tres codos pasantes inferiores (3b, 3d, 3f) y tres codos pasantes superiores (3a, 3c, 3e). La suspensión, se mantiene en circulación, en el reactor, mediante una bomba axial (2). El calor de polimerización, puede extraerse mediante camisas de envoltura de enfriamiento por agua, alrededor de las secciones de tubería verticales (patas). Los reactivos, el diluyente y el agente anti-ensuciamiento, se introducen, de una forma conveniente, en uno de los codos pasantes inferiores del primer reactor, cerca de la bomba de circulación. Así, por ejemplo, en la figura 2, esto podría ser en la posición marcada como "4".

- El producto de propileno, puede extraerse de uno o más de los codos pasantes inferiores del reactor, con algún disolvente. De una forma típica, el producto, se retira desde un codo pasante diferente, al codo pasante en el cual se introducen el diluyente y el agente anti-ensuciamiento. Así, por ejemplo, en la figura 2, cuando los reactivos, diluyente y agente anti-ensuciamiento se introducen en la posición "4", el producto, podría retirarse desde los codos pasantes 3b ó 3d.

El producto procedente del primer reactor, puede transferirse, a continuación, al segundo reactor. Si el segundo reactor, es también un reactor de bucle, el producto procedente del reactor 1 y, opcionalmente, agente anti-ensuciamiento adicional y reactivos adicionales, se introducen en uno o más de los codos pasantes inferiores del segundo reactor, cerca de la bomba de circulación. En el caso en el que se desee un producto copolímero, puede llevarse a cabo una reacción de homopolímero, en el primer reactor, y llevarse a cabo una reacción de copolímero, en el segundo reactor. Los aparatos apropiados para tales tipos de procedimientos, se muestran en la figura 20, en la página 508, de la Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, - Enciclopedia de la ciencia e ingeniería de los polímeros -, volumen 13, 1998.

En algunas formas de presentación, será ventajoso, el hecho de que, el segundo reactor, sea un reactor de fase de gas. De una forma alternativa, allí en donde, el segundo reactor, no sea un reactor de fase de gas, puede ser ventajoso, el hecho de que, el aparato, comprenda un tercer reactor, el cual se encuentre conectado al segundo reactor, el cual es un reactor de fase de gas.

Si el procedimiento se lleva a cabo utilizando dos reactores en serie, el producto del primer reactor de bucle, recogido a través del sistema de retirada de la suspensión, se reinyecta en el segundo reactor, con diluyente adicional y monómero. En caso requerido, puede también añadirse agente anti-ensuciamiento al segundo reactor. A veces puede realizarse una concentración de las suspensiones entre los reactores, por ejemplo, mediante la utilización de sistemas hidro-ciclones.

Puede utilizarse un sistema continuo de descarga.

De una forma alternativa, la retirada de la suspensión, puede realizarse mediante patas de ajuste y válvulas de descarga discontinua o, la retirada de la suspensión, puede realizarse utilizando una columna de lavado o un aparato centrífugo.

Allí en donde, la retirada de la suspensión, se realice mediante patas de ajuste y válvulas de descarga discontinua, se quita una pequeña fracción del flujo total de circulación.

Después de la retirada de la suspensión, del reactor, se recupera el producto. El producto, puede recuperarse utilizando una variedad de técnicas, incluyendo una columna de lavado. De una forma alternativa, éste puede trasladarse a una sección de desgasificación del polímero, en la cual, se incrementa el contenido de sólidos. Al mismo tiempo que se despresuriza, la suspensión, puede desgasificarse, por ejemplo, durante la transferencia a través de líneas de evaporación instantánea, a un tanque de evaporación instantánea. La desgasificación, puede completarse en una columna de purgado.

El producto en polvo, se activa y se procesa adicionalmente, para su conversión en gránulos o granza, o en materia en polvo aditivada.

Experimentos

Se procedió a llevar a cabo la polimerización de polipropileno, en un reactor de doble bucle, con un sistema catalizador a base de metaloceno. El "synperonic" tiene una viscosidad muy alta, la cual decrece, con el incremento de la temperatura, tal y como puede verse en la Figura 3, la cual presenta la viscosidad del "synperonic", expresada en cps, como función de la temperatura, expresada en °C. Se añadió así, de este modo, como una solución de un 19%, en peso, en ciclohexano, con objeto de reducir la viscosidad, posibilitando con ello el bombear la solución a la temperatura ambiente (en invierno, podría ser necesario el añadir una cantidad de hexano de hasta un 10%, con objeto de evitar el que la solución se congele). El agente anti-ensuciamiento, se añadió a un caudal de carga volumétrica, que dio como resultado una concentración de hasta 5 ppm en el reactor. Los resultados obtenidos, se recopilan en la Tabla 1.

ES 2 290 913 T3

TABLA 1

5		Unidades	
	Caudal de carga del reactor	Tm/hora	30
10	Alimentación de propileno	m ³ /hora	100
	Alimentación de catalizador	Kg/hora	3
15	Alimentación de synperonic	l/hora	4
20	Tiempo de funcionamiento del reactor o ensuciamiento del reactor	Horas	100

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 290 913 T3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de propileno, realizado en presencia de un agente anti-ensuciamiento; **caracterizado** por el hecho de que, el agente anti-ensuciamiento, comprende un polímero anti-ensuciamiento que contiene:

(1) uno o más bloques $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_k$, en donde, cada k, se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 1 a 50; y

(2) uno o más bloques $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}))_n$, en donde, R, comprende un grupo alquilo, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y, cada n, se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 1 a 50;

y se encuentra terminado por grupos terminales R' y R'', en donde, 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 e carbono;

y el polímero anti-ensuciamiento, se solvata en un disolvente que comprende ciclohexano, cuando se añade al medio de polimerización.

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, R, es metilo.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en donde, el polímero anti-ensuciamiento, se encuentra presente a una concentración que va de un 10% a un 20%, en peso, en el disolvente.

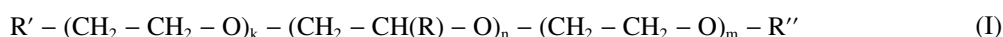
4. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, el polímero anti-ensuciamiento, es líquido, a la temperatura ambiente.

5. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde, el disolvente, comprende adicionalmente un disolvente seccionado de entre el grupo consistente en hexano lineal, hexano ramificado, pentano lineal, pentano ramificado, ciclopentano, y mezclas de entre éstos.

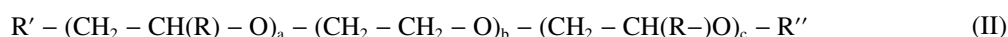
6. Un procedimiento, según la reivindicación 5, en donde, el disolvente adicional, se encuentra presente en el disolvente, a un nivel comprendido dentro de unos márgenes que van de un 8 a un 15%, en peso.

7. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el polímero, tiene un peso molecular comprendido dentro de unos márgenes que van de 2000 a 4500 Dalton.

8. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el polímero anti-ensuciamiento, es un copolímero de bloque de la fórmula general:



ó



en donde,

R, comprende un grupo alquilo;

R' y R'', son grupos terminales, tal y como se definen en la reivindicación 1;

K, es un número de 1 a 50;

n, es un número de 1 a 50;

m, es mayor o igual a 1;

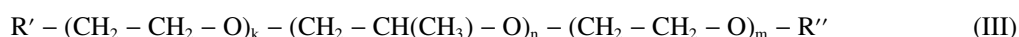
a, es un número de 1 a 50;

b, es un número de 1 a 50; y

c, es un número de 0 a 50.

9. Un procedimiento, según la reivindicación 8, en donde, el polímero anti-ensuciamiento, es un copolímero de bloque, que tiene la fórmula general (III):

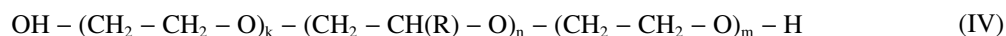
ES 2 290 913 T3



en donde,

5 R' , R'' , k , n y m , son, de una forma independiente, tal y como se definen en la reivindicación 8.

10 10. Un procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, el polímero anti-ensuciamiento, es un copolímero de bloque, que tiene la fórmula general (IV):



en donde,

15 R' , k , n y m , son, de una forma independiente, tal y como se definen en la reivindicación 8.

20 11. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el procedimiento, se realiza en presencia de un reactor de bucle.

25 12. Un procedimiento, según la reivindicación 11, en donde, el procedimiento, se realiza en un reactor de doble bucle.

30 13. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el procedimiento, se realiza a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van de 40 a 110°C.

35 14. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el procedimiento, se realiza a una presión comprendida dentro de unos márgenes que van de 5 a 200 barg.

40 15. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el procedimiento, se realiza en presencia de un catalizador de metaloceno.

45 16. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el procedimiento, es para fabricar un homopolímero de propileno.

50 17. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde, el procedimiento, es para fabricar un copolímero de propileno.

40

45

50

55

60

65

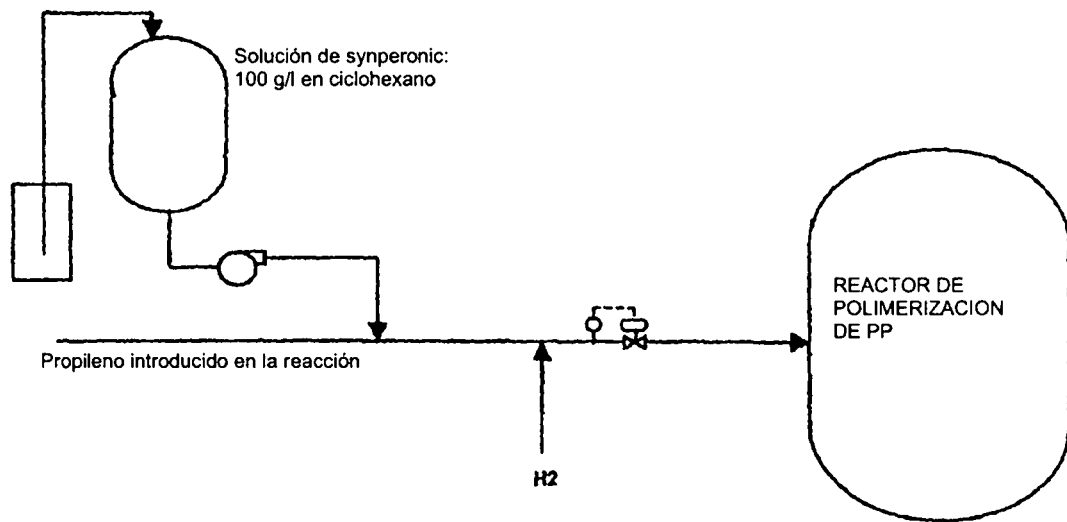


FIGURA 1

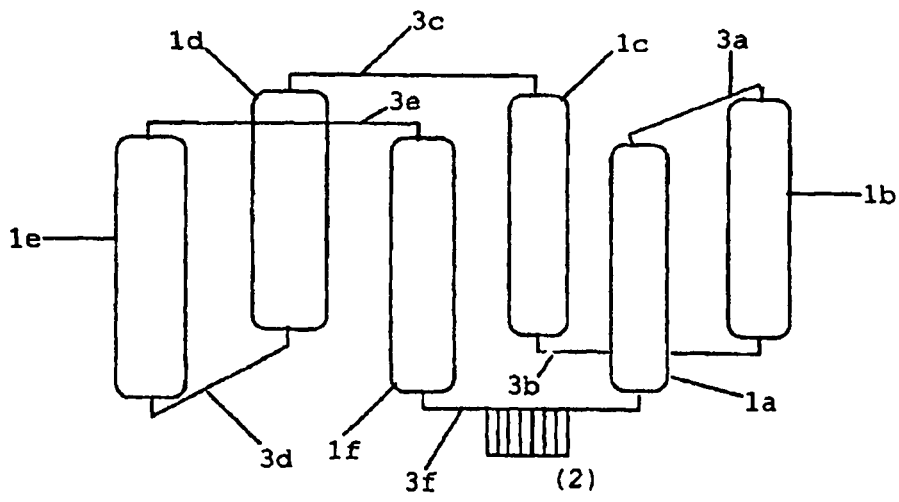


FIGURA 2

FIGURA 3

