



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 137**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/22 (2006.01)
C08F 4/76 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07728116 .0**
96 Fecha de presentación : **13.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004705**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Reducción de la carga electrostática en un procedimiento de polimerización.**

30 Prioridad: **13.04.2006 EP 06112662**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2010

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

72 Inventor/es: **Bodart, Philippe;**
Debras, Guy;
Dams, Mieke y
Bouquoyoue, Yahya

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Reducción de la carga electrostática en un procedimiento de polimerización.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de etileno, o la copolimerización de etileno y comonómero alfa-olefínico, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, en un reactor de polimerización en fase gaseosa.

10 Antecedentes y objetos de la invención

La electricidad estática es un problema conocido en la mayoría de los procedimientos de polimerización, más específicamente, en procedimientos de polimerización en fase gaseosa, más particularmente, en procedimientos en fase gaseosa en lecho fluido. De hecho, la polimerización de etileno en un procedimiento en fase gaseosa causa, frecuentemente, una generación de cargas electrostáticas que resultan en la acumulación de polvo sobre la superficie del reactor, conduciendo a la formación de laminados o costra.

“Laminado” es la formación de láminas de partículas de resina y catalizador fusionado que se adhieren a las paredes del reactor. Eventualmente, las láminas se caerán de la pared y, si las láminas son suficientemente grandes, pueden resultar en una oclusión del reactor. Ocurre un “derrame” cuando las láminas de polímero fundido que se forman en las paredes del reactor fluyen a lo largo de las paredes del reactor y se acumulan en la base del reactor. Esto puede resultar en una oclusión de la placa distribuidora en el reactor y una pérdida de fluidización.

La causa principal de la generación de carga electrostática en el reactor es el contacto por fricción de materiales diferentes mediante un procedimiento físico conocido como efecto triboeléctrico. Algunas causas adicionales para la generación de carga electrostática se mencionan en la técnica anterior, concretamente, disipación electrostática limitada, introducción al procedimiento de cantidades minúsculas de agentes pro-electricidad estática, y actividades catalíticas excesivas. En los reactores de producción de polímero en fase gaseosa, la carga electrostática es generada mediante contacto por fricción entre el catalizador y las partículas de polímero y las paredes del reactor. El contacto por fricción causa un flujo de cargas eléctricas desde las paredes del reactor metálico conectado a masa a o desde las partículas de polímero y de catalizador en el lecho fluido. El flujo de carga puede ser medido empleando sondas electrostáticas. Los flujos de carga (corrientes) típicos son de una magnitud de 0,1 a 10 microamperios por metro cuadrado de área superficial del reactor. Aunque estas corrientes son muy bajas, con el tiempo, pueden acumularse niveles relativamente altos de carga eléctrica en el reactor. Esta acumulación es permitida por las características altamente aislantes de las partículas de catalizador y polímero.

La técnica anterior describe algunos procedimientos para la medición de electricidad estática en reactores de polimerización, así como para su control, que implican normalmente la inyección en el sistema de un aditivo específico que eliminará las cargas electrostáticas o resultará en la desactivación de los finos.

Por ejemplo, el documento US 4.855.370 describe el uso de agua para evitar la formación de laminado. El documento WO 02/30993 describe un procedimiento para reducir cargas electrostáticas durante la polimerización de polímeros de olefina, especialmente cuando se usan catalizadores de metaloceno. El procedimiento consiste en tomar una muestra del polímero en la salida del reactor, medir su carga electrostática y añadir un agente de control electrostático al reactor. El documento US 6.111.034 divulga el uso de agua como un agente de control electrostático en la polimerización de olefina, y el documento US 4.803.251 describe el uso de alcoholes, oxígeno, óxido nítrico y cetonas.

El documento US 4.184.979 describe la titanización de un catalizador haciendo pasar vapores de un compuesto de titanio a través de un lecho fluido. Sin embargo, no aborda el problema de la electricidad estática en un reactor de polimerización en fase gaseosa.

El problema relacionado con los procedimientos de la técnica anterior es la necesidad de usar aditivos que, por ejemplo, pueden causar daños en el producto final o que pueden modificar considerablemente la actividad del catalizador o las propiedades finales de la resina. Dichos aditivos requieren también de un control cuidadoso de la tasa de inyección para evitar afectar a la reacción.

De esta manera, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para prevenir y/o reducir la formación de cargas electrostáticas en un reactor en fase gaseosa sin el uso de aditivos. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que requiera el suministro de esencialmente menos material adicional, o de ningún material adicional, en el reactor en fase gaseosa con el fin de reducir las cargas electrostáticas durante la polimerización.

Resumen de la invención

Los presentes inventores han descubierto que uno o más de estos objetos pueden conseguirse sorpresivamente mediante un procedimiento para la polimerización de etileno, o la copolimerización de etileno y comonómero alfa-olefínico, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, que comprende las etapas de inyectar un catalizador activado

en un reactor de polimerización en fase gaseosa, inyectar etileno y cualquier comonomero alfa-olefínico opcional en dicho reactor, dejar que dicho etileno y cualquier comonomero opcional polimerice o copolimerice y recuperar un polvo de polietileno, caracterizado en que el catalizador activado es producido mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- a) proporcionar un soporte con un compuesto de cromo depositado sobre el mismo;
- b) deshidratar el producto de la etapa a);
- c) titanizar el producto de la etapa b) en una atmósfera de gas inerte y seco, que contiene al menos un compuesto alcóxido de titanio vaporizado, a una temperatura de al menos 250°C, y
- d) activar el producto de la etapa c) a una temperatura de al menos 500°C.

La presente invención proporciona también un uso, en una polimerización en fase gaseosa de etileno, de un catalizador basado en cromo activado, obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- a) proporcionar un soporte con un compuesto de cromo depositado sobre el mismo;
- b) deshidratar el producto de la etapa a);
- c) titanizar el producto de la etapa b) en una atmósfera de gas inerte y seco, que contiene al menos un compuesto alcóxido de titanio vaporizado, a una temperatura de al menos 250°C, y
- d) activar el catalizador basado en cromo titanizado de la etapa c) a una temperatura de al menos 500°C.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una curva de voltaje electrostático como una función del tiempo para el Ejemplo 1.

La Figura 2 muestra una curva de voltaje electrostático como una función del tiempo para el Ejemplo Comparativo 1.

La Figura 3 muestra una curva de voltaje electrostático como una función del tiempo para el Ejemplo Comparativo 2.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno, o la copolimerización de etileno y un comonomero alfa-olefínico, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, que comprende las etapas de inyectar un catalizador activado en un reactor de polimerización en fase gaseosa, inyectar etileno y cualquier comonomero alfa-olefínico en dicho reactor, dejar que dicho etileno y cualquier comonomero opcional polimericen o copolimericen y recuperar un polvo de polietileno, caracterizado porque dicho catalizador activado es fabricado mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- a) proporcionar un soporte con un compuesto de cromo depositado sobre el mismo;
- b) deshidratar el producto de la etapa a);
- c) titanizar el producto de la etapa b) en una atmósfera de gas inerte y seco, que contiene al menos un compuesto alcóxido de titanio vaporizado, a una temperatura de al menos 250°C, y
- d) activar el producto de la etapa c) a una temperatura de al menos 500°C.

De esta manera, la presente invención proporciona un procedimiento que permite la retirada, al menos parcial, del problema de la electricidad estática mediante el uso de un tipo específico de catalizador de cromo, permitiendo, de esta manera, evitar completamente o reducir el uso de aditivos específicos para la reducción de cargas electrostáticas.

Mediante “polimerización de etileno” en la presente descripción, se hace referencia tanto a la homopolimerización de etileno como a la copolimerización de etileno con un comonomero alfa-olefínico, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, aunque éste no se indique siempre expresamente. Preferentemente, el comonomero alfa-olefínico es seleccionado de entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo más preferente, 1-hexeno.

El soporte comprende preferentemente silicio y, más preferentemente, un soporte basado en sílice. Puede estar basado también en un óxido de grupo IIIa/IVa/Va. De esta manera, el soporte comprende, preferentemente, un óxido de silicio, tal como dióxido de silicio, y puede comprender también óxido de fósforo, titanio y/o aluminio. Los soportes

ES 2 341 137 T3

basados en sílice comprenden al menos el 50% en peso de sílice amorfa. Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice o un soporte de sílice alúmina. En el caso de soportes de sílice alúmina, el soporte comprende como máximo el 15% en peso de alúmina.

5 Algunos soportes adecuados que pueden ser usados en la presente invención son soportes basados en sílice, que consisten en sílice amorfo que tiene un área superficial de al menos 250 m²/g, preferentemente de al menos 280 m²/g, y menos de 600 m²/g, preferentemente menos de 380 m²/g y más preferentemente menos de 350 m²/g. El área superficial específica se mide mediante absorción de N₂ usando la técnica BET bien conocida. Típicamente, el soporte tiene un volumen de poro de 1 cm³/g a 3 cm³/g.

10 Los soportes con un volumen de poro de 1,3 -2,0 cm³/g son preferentes. El volumen de poro se mide mediante desadsorción de N₂ usando el procedimiento BJH para poros con un diámetro menor de 1000 Å. Los soportes de una porosidad demasiado pequeña resultan en una pérdida de índice de fusión potencial y en actividad inferior. Los soportes con un volumen de poro mayor de 2,5 cm³/g, o incluso con un volumen de poro superior a 2,0 cm³/g son menos deseables debido a que requieren etapas de preparación especiales y caras (por ejemplo, secado aceotrópico) durante su síntesis o su modificación subsiguiente con compuestos de cromo. Además, debido a que son normalmente más sensibles a atrición durante la manipulación, la activación o el uso del catalizador en la polimerización, estos soportes conducen, frecuentemente, a la producción de más finos de polímero, lo cual es perjudicial en un proceso industrial.

20 El soporte puede ser preparado mediante varias técnicas conocidas, tales como, pero sin limitarse a, gelificación, precipitación y/ secado por pulverización. Normalmente, el tamaño de partícula D50 es de 20 µm, preferentemente de 30 µm y más preferentemente de 35 µm, de hasta 150 µm, preferentemente de hasta 100 µm y más preferentemente de hasta 70 µm. D50 se define como el diámetro de partícula para el que el 50% en peso de las partículas tienen un diámetro menor que dicho diámetro y el 50% en peso de las partículas tienen un diámetro mayor que dicho diámetro. El tamaño de partícula D90 es de hasta 200 µm, preferentemente de hasta 150 µm, más preferentemente de hasta 110 µm. D90 se define como un diámetro de partícula para el que el 90% en peso de las partículas tienen un diámetro menor que dicho diámetro y el 10% en peso de las partículas tienen un diámetro mayor. El tamaño de partícula D10 es de al menos 5 µm, preferentemente de al menos 10 µm. D10 se define como un diámetro de partícula para el que el 10% en peso de las partículas tienen un diámetro menor de dicho diámetro y el 90% en peso de las partículas tienen un diámetro mayor. La distribución de tamaños de partícula se determina usando granulometría por difracción de luz, por ejemplo, el dispositivo Malvern Mastersizer 2000. La morfología de partícula es preferentemente microesferoidal para favorecer la fluidización y para reducir la atrición.

35 El soporte puede ser secado mediante calentamiento con un gas inerte previamente al uso del mismo en la síntesis del catalizador, en la manera conocida por las personas con conocimientos en la técnica, por ejemplo, a aproximadamente 200°C durante entre 8 y 16 horas bajo nitrógeno o, preferentemente, otro gas inerte adecuado.

40 Los compuestos conocidos que contienen cromo, capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la superficie de los soportes basados en sílice, pueden ser usados para depositar cromo sobre dicho soporte. Ejemplos de dichos compuestos incluyen nitrato de cromo, acetato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), trióxido de cromo, ésteres de cromato, tales como cromato de t-butilo, ésteres de silil cromato y ésteres que contienen azufre, y mezclas de los mismos. Preferentemente, se usa acetato de cromo, acetilacetato de cromo o trióxido de cromo.

45 El contenido de cromo del catalizador basado en cromo puede ser de 0,1% en peso, preferentemente de 0,2% en peso hasta 1,0% en peso, preferentemente hasta 0,6% en peso de cromo, en base al peso del catalizador basado en cromo titanizado.

50 El catalizador basado en cromo puede ser preparado mediante mezclado en seco o impregnación no acuosa pero se prepara, preferentemente, mediante impregnación del soporte con una solución acuosa de un compuesto de cromo soluble, tal como acetato de cromo, acetilacetato de cromo o CrO₃.

55 El catalizador basado en cromo soportado es sometido, en la etapa b), a un pre-tratamiento con el fin de deshidratarlo y extraer físicamente el agua absorbida del soporte. La retirada del agua absorbida físicamente ayuda a evitar la formación de TiO₂ cristalino como un producto de la reacción del agua con el compuesto de titanio introducido subsiguientemente durante el procedimiento de titanización, tal como se describe más adelante. La etapa de deshidratación es llevada a cabo calentando el catalizador a una temperatura de al menos 250°C y preferentemente de al menos 270°C, preferentemente en un lecho fluido, y en un gas inerte y seco, preferentemente nitrógeno. La etapa de deshidratación es llevada a cabo, normalmente, durante 0,5 a 2 horas.

60 En la etapa c), el catalizador basado en cromo soportado es cargado con uno o más compuestos de alcóxido de titanio. El compuesto de alcóxido de titanio puede ser de la fórmula R_nTi(OR')_m, (RO)_nTi(OR')_m y sus mezclas, en las que R y R' son el mismo o diferente grupo hidrocarbilo, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y en la que m es 1, 2, 3 ó 4 y m+n es igual a 4. Preferentemente, los compuestos de titanio son tetraalcóxidos de titanio (Ti(OR')₄), en la que cada R' es el mismo o diferente grupo cicloalquilo o alquilo, teniendo cada uno de 3 a 5 átomos de carbono. Pueden usarse también mezclas de varios alcóxidos de titanio. La titanización es realizada preferentemente introduciendo progresivamente el compuesto de titanio en un flujo de un gas inerte y seco, tal como se ha descrito anteriormente, en la etapa de deshidratación, preferentemente en un gas no oxidante. Preferentemente, la etapa de

titanización es llevada a cabo en un lecho fluido. En la etapa de titanización, se mantiene una temperatura elevada de manera que el compuesto de titanio está presente en su forma vaporizada a al menos 250°C, y preferentemente a al menos 270°C, más preferentemente de 270°C a 350°C. El compuesto de titanio puede ser bombeado como un líquido en la zona de reacción donde se vaporiza.

5

Esta etapa de titanización puede ser controlada de manera que la concentración final de titanio depositado sobre el catalizador tratado sea de entre 1,0% en peso, preferentemente de 2,0% en peso hasta 5,0% en peso, preferentemente hasta el 4,0% en peso, en base al peso del catalizador basado en cromo titanizado. Una persona con conocimientos en la técnica es capaz fácilmente de calcular la cantidad total de compuesto de titanio a introducir en el flujo de gas con el fin de obtener el contenido de titanio requerido en el catalizador resultante y el índice de fluencia progresivo del titanio puede ser ajustado consiguientemente con el fin de proporcionar un periodo de reacción de titanización de 0,5 a 2 horas.

10

Después de la introducción del compuesto de titanio, el catalizador puede ser aclarado bajo el flujo de gas durante un periodo de típicamente 0,75 a 2 horas.

15

A continuación, el catalizador titanizado es sometido a una etapa de activación, preferentemente en un gas oxidante, tal como aire seco, a una temperatura de activación elevada durante al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas y más preferentemente al menos 6 horas. Típicamente, la atmósfera se cambia de nitrógeno (gas inerte) a aire (gas oxidante), y la temperatura puede ser incrementada progresivamente, desde la etapa de titanización a la etapa de activación. Según una realización de la invención, la activación del catalizador basado en cromo titanizado de la etapa d) es llevada a cabo a una temperatura de entre 500 a 750°C. De esta manera, la temperatura de activación es típicamente de 500°C, preferentemente de 525°C, de hasta 850°C, preferentemente de hasta 750°C, más preferentemente de hasta 700°C o incluso más preferentemente de hasta 650°C.

25

El procedimiento de polimerización o copolimerización de etileno de la presente invención es llevado a cabo en la fase gaseosa. La polimerización en fase gaseosa puede ser realizada en uno o más lechos fluidos o reactores de lecho agitado. Típicamente, la fase gaseosa comprende etileno, si se requiere, un comonomero alfa-olefínico que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, tal como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o sus mezclas, así como un gas inerte, tal como nitrógeno. Opcionalmente, puede inyectarse también un alquilo metálico en el medio de polimerización, así como uno o más agentes de control de reacción, por ejemplo, hidrógeno. Sin embargo, es posible usar aditivos específicos, tales como compuestos de ácidos grasos y/o acetona, para la reducción de las cargas electrostáticas en cantidades que son considerablemente más bajas que las usadas en los procedimientos de la técnica anterior, o no es necesario usar, en absoluto, este tipo de aditivo.

35

La temperatura del reactor es ajustada, típicamente, a una temperatura de entre 80, 85, 90 ó 95°C hasta 100, 110, 112 ó 115°C, más preferentemente entre 90 y 112°C e incluso más preferentemente, entre 95 y 112°C. Opcionalmente, puede usarse un diluyente hidrocarburo, tal como pentano, isopentano, hexano, isohexano, ciclohexano o una mezcla de los mismos, si la unidad de fase gaseosa se hace funcionar en un modo denominado de condensación o de supercondensación.

40

Las cargas electrostáticas en un reactor pueden medirse con al menos un voltímetro electrostático, midiendo el voltaje, por ejemplo, en un electrodo esférico de 13 mm (½ pulgadas) situado en el fluido, aproximadamente a 25 mm (1 pulgada) radialmente de la pared del reactor, y a una altura por encima de la placa distribuidora de gas. Dicha medición se divulga también en el documento US 4.855.370 (véase, particularmente, el Ejemplo 1).

45

La presente invención proporciona también un uso, en una polimerización en fase gaseosa de etileno o una copolimerización de etileno y un comonomero alfa-olefínico, de un catalizador basado en cromo activado, obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

50

a) proporcionar un soporte con un compuesto de cromo depositado sobre el mismo;

b) deshidratar el producto de la etapa a);

55

c) titanizar el producto de la etapa b) en una atmósfera de gas inerte y seco que contiene al menos un compuesto alcóxido de titanio vaporizado a una temperatura de al menos 250°C, y

d) activar el producto de la etapa c) a una temperatura de al menos 500°C.

60

Los detalles y las realizaciones descritas anteriormente en conexión con el procedimiento se aplican también al uso según la presente invención. Preferentemente, la polimerización en fase gaseosa es llevada a cabo en un reactor en fase gaseosa en lecho fluido.

65

La presente invención se refiere además a homo- y co-polímeros de polietileno obtenibles mediante el procedimiento descrito anteriormente. Los homo- y co-polímeros de polietileno son, típicamente, polietilenos de densidad media y alta. Las densidades de las resinas son típicamente de al menos 0,918, preferentemente de al menos 0,930 g/cm³, más preferentemente de al menos 0,934 g/cm³.

ES 2 341 137 T3

Los detalles y las realizaciones descritas anteriormente en conexión con el procedimiento y el uso se aplican también al polietileno según la presente invención.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la invención, sin limitación de su alcance.

Parte experimental

Se realizaron cuatro ejemplos y dos ejemplos comparativos en un reactor de polimerización en fase gaseosa a escala industrial con etileno, con el fin de demostrar la invención. Todas las polimerizaciones fueron realizadas con el mismo equipo reactor.

La acumulación de carga electrostática fue determinada mediante la medición del voltaje del lecho. El voltaje del lecho fue medido mediante un voltímetro electrostático conectado a un electrodo de diámetro esférico situado en el lecho. Dicho dispositivo se describe en mayor detalle en el documento US 4.855.370, Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 1 a 3. La curva a aproximadamente 0 V representa la carga electrostática del reactor.

Los polietilenos obtenidos fueron caracterizados por sus densidades medidas según el estándar ASTM D 1505-85, expresadas en g/cm^3 y sus índices de fusión. El índice de fusión HLMI fue medido según el estándar ASTM D 1238 a 190°C bajo una carga de 21,6 kg y el índice de fusión MI2 fue medido según el estándar ASTM D 1238 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, y los resultados se proporcionan en g/10 min.

Ejemplo 1

El material de inicio era cromo depositado en un soporte de sílice esférico. El material de inicio tenía las propiedades siguientes: Contenido de Cr = 0,56% en peso, área superficial BET específica (de absorción N_2) = $301 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro BJH (de absorción de N_2) = $1,53 \text{ ml/g}$, relación área superficial/Cr $53750 \text{ m}^2/\text{g}$, Cr, D50 = $46 \mu\text{m}$, D1 = $13 \mu\text{m}$, D90 = $88 \mu\text{m}$, el contenido de finos ($d < 31 \mu\text{m}$) era de aproximadamente el 25% en peso. Las distribuciones de tamaño de partícula se miden usando granulometría por difracción de luz con dispositivo Malvern Mastersizer 2000.

El catalizador inicial fue preparado en un activador de lecho fluido industrial según el procedimiento siguiente:

- se introdujeron aproximadamente 200 kg de sólido inicial en un activador de lecho fluido;
- el sólido inicial fue calentado hasta 270°C durante 3 horas bajo nitrógeno y fue mantenido a esta temperatura durante aproximadamente 2 horas;
- aproximadamente 41-45 kg de tetra isopropóxido de titanio (disponible bajo la marca comercial TYZOR® TPT) fueron inyectados progresivamente en el lecho fluido (durante 2 horas mientras se mantenía la temperatura a 270°C de manera que el compuesto de titanio se vaporizaba);
- el catalizador titanizado obtenido fue mantenido adicionalmente a 270°C bajo flujo de nitrógeno durante 2 horas;
- el nitrógeno fue reemplazado por aire y el catalizador titanizado fue calentado hasta 550°C y fue mantenido a 550°C durante 6 horas;
- el catalizador activado fue enfriado a 360°C bajo aire y, a continuación, a temperatura ambiente bajo nitrógeno;
- el catalizador activado fue descargado bajo nitrógeno y fue mantenido bajo gas inerte hasta su uso en la polimerización.

El catalizador activado fue usado para una polimerización en fase gaseosa de etileno para producir una resina PE. Las condiciones de reacción se proporcionan en la Tabla 1. Se usó 1-hexeno como un comonomero para regular la densidad polimérica. El índice de fusión fue controlado mediante el control de la temperatura, y también mediante la introducción de hidrógeno, tal como conoce una persona con conocimientos en la técnica. Se obtuvo una resina que tenía una densidad de $0,955 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión de alta carga (HLMI) de $18,4 \text{ g/10 min}$. La Figura 1 muestra la curva de voltaje electrostático como una función del tiempo para el Ejemplo 1. La curva de voltaje en esta Figura es plana sin casi variación del potencial eléctrico. Esto es característico de un sistema sin problemas electrostáticos.

Ejemplo 2

El catalizador activado preparado en el Ejemplo 1 fue usado para otra polimerización en fase gaseosa de etileno para producir una resina PE. Las condiciones de reacción se proporcionan en la Tabla 1. Se usó 1-hexeno como un comonomero para regular la densidad polimérica. Se obtuvo una resina que tenía una densidad de $0,952 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión de alta carga (HLMI) de $8,3 \text{ g/10 min}$. La curva del voltaje era idéntica a la del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Un catalizador activado fue preparado, tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que la activación se realizó a una temperatura de 650°C, en vez de 550°C. El catalizador activado fue usado para otra polimerización en fase gaseosa de etileno para producir una resina PE. Las condiciones de reacción se proporcionan en la Tabla 1. Se usó 1-hexeno como un comonomero para regular la densidad polimérica. Se obtuvo una resina que tenía una densidad de 0,944 g/cm³ y un índice de fusión de alta carga (HLMI) de 16,0 g/10 min. La curva de voltaje era idéntica a la del Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Un catalizador activado fue preparado, tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que la activación se realizó a una temperatura de 750°C, en vez de 550°C. El catalizador activado fue usado para otra polimerización en fase gaseosa de etileno para producir una resina PE. Las condiciones de reacción se proporcionan en la Tabla 1. Se usó 1-hexeno como un comonomero para regular la densidad polimérica. Se obtuvo una resina que tenía una densidad de 0,946 g/cm³ y un índice de fusión de alta carga (HLMI) de 21,1 g/10 min. La curva de voltaje era idéntica a la del Ejemplo 1.

TABLA 1

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Condiciones de polimerización				
Temperatura (°C)	112	108,5	103	106
(%) C6/C2 en flujo de gas	0,043	0,14	0,78	0,13
(%) H2/C2 en flujo de gas	0,2	0,05	0,03	0,03
Propiedades de polietileno				
HLMI (dg/min)	18,4	8,3	16,0	28,5
Densidad (g/cm ³)	0.955	0.952	0,944	0,953

Ejemplo comparativo 1

Se realizó una producción usando catalizador X, tal como se describe en el documento US 3.324.101. La resina objetivo producida usando este catalizador fue un HDPE con densidad d=0,945 g/cm³ y HLMI=11,5 g/10 min. La Figura 2 muestra la curva de voltaje electrostático como una función del tiempo. Tal como puede observarse, el uso del catalizador X resulta en una variación del voltaje unida a la carga/descarga de electricidad estática.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó una producción usando un catalizador Y, tal como se describe en el documento US 6.982.304 (catalizador 1 de los ejemplos). El catalizador Y era un catalizador que contenía Ti preparado mediante impregnación de un soporte de sílice con un compuesto de Cr y con un compuesto de titanio y activado adicionalmente en un lecho fluido bajo aire a alta temperatura.

La resina objetivo producida usando este catalizador era un HDPE con densidad d=0,951 g/cm³, HLMI=24 g/10 min y MI2=0,23 g/10 min. La Figura 3 muestra la curva de voltaje electrostático como una función del tiempo. Esta Figura muestra además una variación de voltaje unida a la carga/descarga de electricidad estática.

La unidad de polimerización fue utilizada primero con el catalizador Y, según el ejemplo comparativo 2. El catalizador Y fue reemplazado con el catalizador según el Ejemplo 1 mediante su introducción en la unidad. El catalizador según el Ejemplo 1 fue usado para producir un conjunto de resinas PE. A continuación, fue reemplazado de nuevo con el catalizador Y. En ese momento, la curva volvió de nuevo desde la mostrada en la Figura 1 a la representada en la Figura 3. Esto muestra claramente que la invención permite realizar una polimerización en fase gaseosa sin problemas asociados con la electricidad estática y el laminado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polimerización de etileno, o la copolimerización de etileno y un comonómero alfa-olefínico que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, que comprende las etapas de inyectar un catalizador activado en un reactor de polimerización en fase gaseosa, inyectar etileno y cualquier comonómero alfa olefínico en dicho reactor, permitir que dicho etileno y cualquier comonómero adicional polimerice o copolimerice y recuperar un polvo de polietileno, **caracterizado** porque el catalizador activado es fabricado mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
- proporcionar un soporte con un compuesto de cromo depositado sobre el mismo;
 - deshidratar el producto de la etapa a);
 - titanizar el producto de la etapa b) en una atmósfera de gas inerte y seco, que contiene al menos un compuesto alcóxido de titanio vaporizado, a una temperatura de al menos 250°C; y
 - activar el producto de reacción de la etapa c) a una temperatura de al menos 500°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el soporte es un soporte basado en sílice.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el soporte es un soporte de sílice.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) es llevada a cabo a una temperatura de al menos 250°C en una atmósfera de gas inerte y seco.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) es llevada a cabo a una temperatura de al menos 270°C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la activación del catalizador basado en cromo titanizado de la etapa d) es llevada a cabo a una temperatura de 500 a 850°C, en una atmósfera oxidante.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la activación del catalizador basado en cromo titanizado de la etapa d) es llevada a cabo a una temperatura de 525 a 750°C, en una atmósfera oxidante.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado** porque el soporte tiene un área superficial específica de al menos 250 m²/g y menor de 600 m²/g.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la concentración de cromo es al menos de al 0,1% en peso y como máximo del 1,0% en peso, en base al peso del catalizador basado en cromo titanizado.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el al menos un compuesto alcóxido de titanio es seleccionado de entre $R_nTi(OR')_m$, $(RO)_nTi(OR')_m$ y sus mezclas, en las que R y R' son los mismos o diferentes grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, y en las que n es de 0 a 3, m es de 1 a 4 y m+n es igual a 4.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el al menos un compuesto alcóxido de titanio es seleccionado de entre el grupo que comprende tetraalcóxidos de titanio que tienen la fórmula general $Ti(OR')_4$, en la que cada R' es el mismo o diferente y puede ser un grupo cicloalquilo o alquilo, teniendo cada uno de 3 a 5 átomos de carbono, y sus mezclas.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la concentración del titanio depositado es del 1,0% en peso hasta el 5,0% en peso, en base al peso del catalizador basado en cromo titanizado.
13. Uso de un catalizador basado en cromo, en una polimerización en fase gaseosa de etileno, obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de
- proporcionar un soporte con un compuesto de cromo depositado sobre el mismo;
 - deshidratar el producto de la etapa a);
 - titanizar el producto de la etapa b) en una atmósfera de gas inerte y seco, que contiene al menos un compuesto alcóxido de titanio vaporizado, a una temperatura de al menos 250°C, y
 - activar el catalizador basado en cromo titanizado de la etapa c) a una temperatura de al menos 500°C.

ES 2 341 137 T3

14. Uso según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la polimerización es una homopolimerización de etileno o una copolimerización de etileno y un comonómero alfa olefínico que comprende de 3 a 10 átomos de carbono.

5 15. Uso según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque la polimerización en fase gaseosa es llevada a cabo en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluido.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

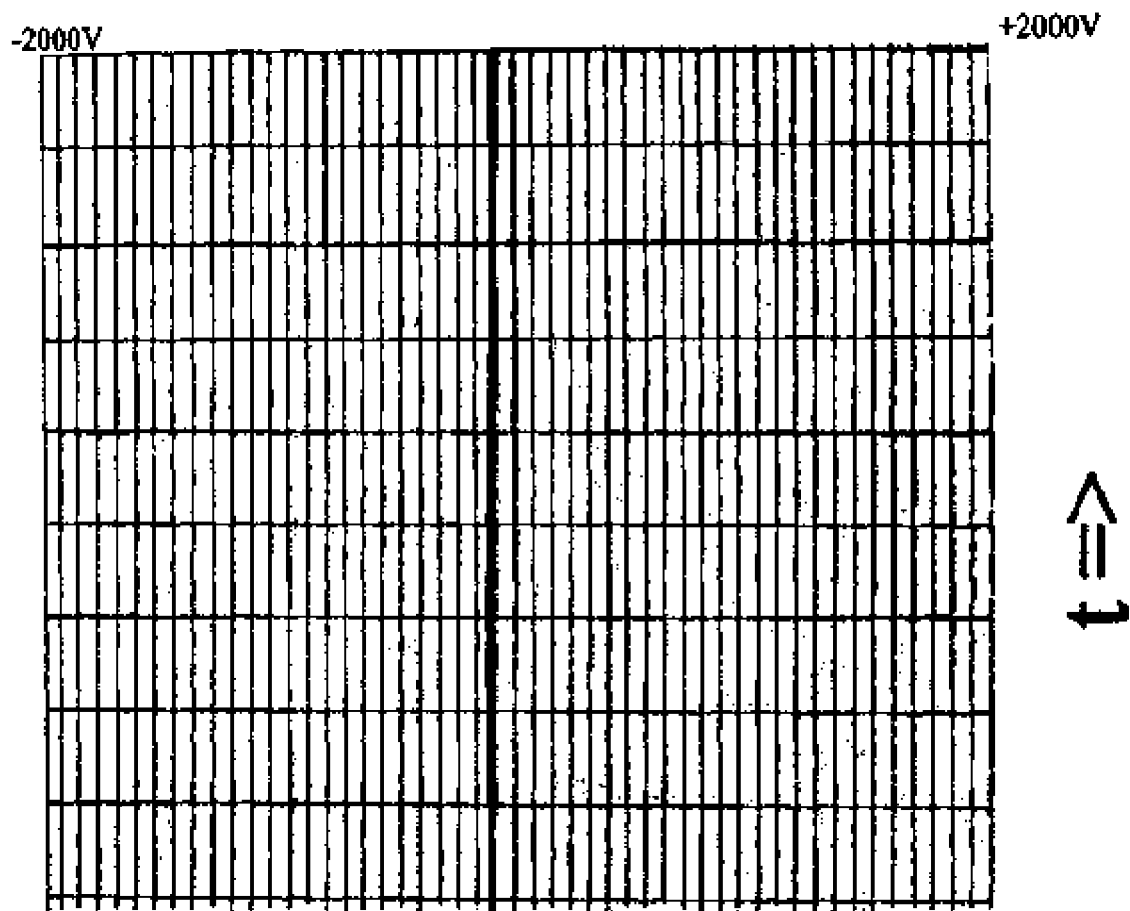


Fig. 1

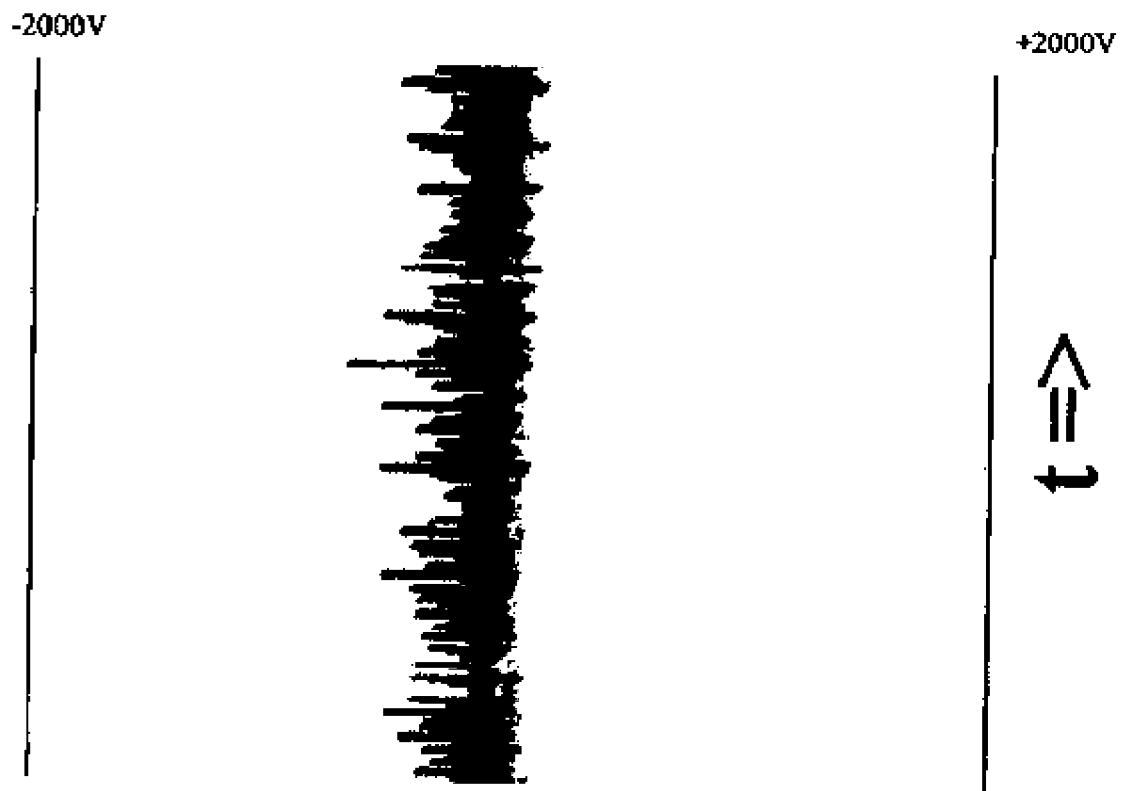


Fig. 2

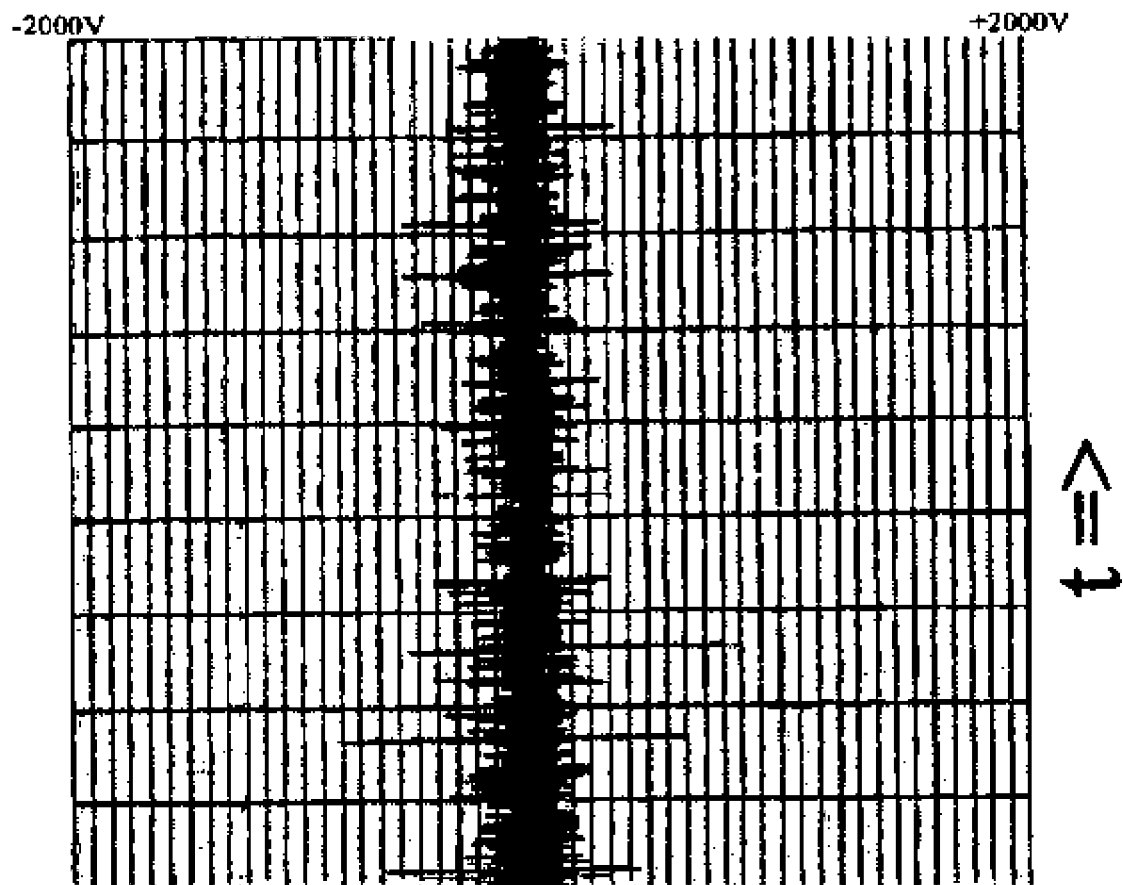


Fig. 3