



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 670**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05749332 .2**
96 Fecha de presentación : **08.02.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1713834**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Catálisis con cromo baja en gel.**

30 Prioridad: **13.02.2004 EP 04100587**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2010

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

72 Inventor/es: **Bodart, Philippe;**
Marechal, Philippe y
Damme, Eric

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

Catálisis con cromo baja en gel.

5 La presente invención divulga un procedimiento para reducir el contenido en gel de polímeros preparados con sistemas de catalizador con base de cromo sin reducir la capacidad de tratamiento usando un reactor de doble bucle.

10 El polietileno se conoce por su uso en la fabricación de una amplia variedad de artículos. El procedimiento de polimerización del polietileno puede variar en diversos aspectos para producir una amplia variedad de resinas de polietileno resultantes que tengan diferentes propiedades físicas que hagan que las diversas resinas sean adecuadas para usar en diferentes aplicaciones. En particular, se conoce el uso de polietileno en aplicaciones en las que es necesario que el polietileno tenga resistencia a la formación de grietas, tanto resistencia a la progresión rápida como lenta de las grietas. También se conoce el uso de polietileno en la fabricación de películas en las que el polietileno preferentemente tiene un bajo contenido en gel.

15 Es sabido en la técnica que las propiedades físicas, en particular las propiedades mecánicas de un producto de polietileno pueden variar dependiendo del sistema catalítico empleado para fabricar el polietileno. Esto es debido a que los diferentes sistemas de catalizadores tienden a formar distribuciones con pesos moleculares diferentes en el polietileno producido.

20 Por ejemplo, los documentos EP-A-0829495, EP-A-946611 y EP-A-946612 divulgan procedimientos para producir polietileno, estos procedimientos comprenden copolimerizar etileno y un comonomero alfa-olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono, en presencia de un catalizador con base de cromo en un primer reactor para producir un primer producto de copolímero de polietileno que tiene un primer índice de fusión y una primera distribución de peso molecular, alimentar el primer producto de copolímero de polietileno así producido y el catalizador con base de cromo a un segundo reactor y, en el segundo reactor, copolimerizar etileno y un comonomero alfa-olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono, en presencia del catalizador con base de cromo en diferentes condiciones de polimerización para producir un segundo producto de copolímero de polietileno que tiene un segundo índice de fusión y una segunda distribución de peso molecular.

30 En muchos procedimientos de polimerización de la técnica anterior, la cantidad de gel se controla a expensas de la capacidad de tratamiento: un tiempo de paso mayor consigue una mayor productividad y un menor contenido en gel, a expensas de la capacidad de tratamiento.

35 En un reactor de bucle único, el bajo contenido en gel puede obtenerse reduciendo la capacidad de tratamiento para unas condiciones de polimerización dadas. De forma alternativa, la actividad del sistema de catalizadores puede modificarse o bien aumentando la cantidad de trietilaluminio que consigue resinas que tienen un índice de fusión incontrolable, o aumentando la temperatura, lo que produce resinas con malas propiedades mecánicas.

40 Otro objetivo de la presente invención es reducir la cantidad de gel en el polietileno final.

Otro objetivo de la presente invención es mantener la capacidad de tratamiento del procedimiento de polimerización.

45 Por consiguiente, la presente invención describe el uso de un sistema de catalizadores con base de cromo, en dos reactores de bucle conectados en serie, para la homopolimerización de etileno o para la copolimerización de etileno con uno o más comonomeros, consiguiendo con una menor productividad y por lo tanto una capacidad de tratamiento alta, una resina de polietileno que tiene una menor heterogeneidad.

50 Las fracciones poliméricas producidas en cada reactor son de la misma naturaleza: o son ambas homopolímeros o son ambas copolímeros. Preferentemente son copolímeros. Preferentemente, el polietileno es un copolímero de etileno y el comonomero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

55 La resina de polietileno puede usarse para preparar películas que tengan un menor contenido en gel.

La productividad es inferior a 3500, preferentemente inferior a 2500 gramos de polímero por gramo del componente de catalizador con base de cromo sobre soporte y el contenido en gel es preferentemente como máximo de 30 ppm o como máximo de 600 por m².

60 El componente de catalizador con base de cromo no está limitado particularmente y puede ser cualquier sistema de catalizadores con base de cromo descrito en la técnica anterior como por ejemplo el componente de catalizador con base de cromo sobre soporte de sílice-titania que se divulga en el documento EP-A-905145 o como por ejemplo un componente de catalizador con base de cromo sobre soporte de sílice.

65 Preferentemente el catalizador con base de cromo comprende un catalizador de óxido de cromo que tiene un soporte que contiene titania, por ejemplo un soporte compuesto de sílice y titania. Un componente de catalizador con base de cromo particularmente preferente puede comprender de 0,5 a 5% en peso de cromo, preferentemente aproximadamente 1% en peso de cromo, como por ejemplo 0,9% en peso de cromo en base al peso del catalizador

ES 2 342 670 T3

que contiene cromo. El soporte comprende al menos 1% en peso de titanio, preferentemente aproximadamente 2 a 3% en peso de titanio, más preferentemente aproximadamente 2,3% en peso de titanio en base al peso del catalizador que contiene cromo. El catalizador con base de cromo puede tener un área superficial específica de 200 a 700 m²/g, preferentemente de 400 a 550 m²/g y un volumen de poros superior a 1,8 cc/g preferentemente de 2 a 3 cc/g.

Un catalizador con base de cromo particularmente preferente ("catalizador 1") para usar en la presente invención comprende un catalizador que tiene un radio de poro medio de 190Å, un volumen de poros de aproximadamente 2,1 cc/g, un área superficial específica de aproximadamente 510 m²/g y un contenido en cromo de aproximadamente 0,9% en peso de en base al peso del catalizador que contiene cromo. El soporte comprende un soporte compuesto de sílice y titania. La cantidad de titania del soporte supone que el catalizador en conjunto comprende aproximadamente 2,3% en peso de titanio.

El catalizador puede someterse a una etapa de activación inicial en aire a una temperatura de activación elevada. La temperatura de activación preferentemente varía de 500 a 850°C, más preferentemente de 600 a 750°C.

Para potenciar el grado de incorporación de los comonómeros a la resina de polietileno (por lo tanto una menor densidad de la resina), el catalizador preferentemente tiene una gran área superficial, preferentemente superior a 400 m²/g, un gran volumen de poros, preferentemente superior a 1,8 cc/g, y puede o no estar fluorado antes de la activación. Si está fluorado, tiene un contenido en flúor de aproximadamente 1% en peso.

Pueden usarse uno o más compuestos de organoaluminio como cocatalizadores. Puede usarse un organoaluminio representado por la fórmula AlR₃ en la que cada R es igual o diferente y se selecciona a partir de haluros o de grupos alcoxi o alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Los alquilos de aluminio especialmente adecuados son trialkilaluminio, siendo el más empleado el trietilaluminio (TEAL).

En el primer reactor de bucle, preferentemente se alimentan monómero de comonómero y un comonómero alfa-olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono al interior en fase líquida, habitualmente en un diluyente inerte, preferentemente isobutano, junto con un catalizador con base de cromo. Habitualmente, la copolimerización se realiza a una temperatura de 90 a 105°C, más habitualmente a aproximadamente 100°C, y a una presión de 20 a 60 barías, más habitualmente aproximadamente 42 barías. En el procedimiento de polimerización también puede emplearse un diluyente en condiciones supercríticas, en las que la presión del diluyente supercrítico es de 37 a 100 barías y la temperatura de 70 a 140°C.

El comonómero preferentemente comprende 1-hexeno, pero de forma alternativa puede comprender uno o más de 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno o 1-octeno.

Habitualmente, el monómero de etileno comprende de 2 a 10% en peso y el comonómero comprende de 0,2 a 4% en peso, cada uno en base al peso total del monómero y del comonómero presentes en el diluyente inerte. Un medio de polimerización por ejemplo puede comprender, en un diluyente inerte como por ejemplo isobutano, un flujo de etileno de 2 a 10% en peso, y un flujo de 1-hexeno de hasta 4% en peso.

En el primer reactor de bucle, se produce una primera resina de polietileno mediante copolimerización del etileno y el comonómero. De acuerdo con el procedimiento preferente, en el primer reactor de bucle se controlan las variables procedimiento como por ejemplo el caudal de etileno y la temperatura de forma que se produzca una resina de polietileno que tenga un índice de fusión de alta carga (HLMI) específico confiriendo las propiedades mecánicas requeridas a la resina. Habitualmente, el HLMI está comprendido en el intervalo de 5 a 35 g/10 min, y lo más habitualmente de 8 a 25 g/10 min. El índice de fusión de alta carga se determina usando los procedimientos de la norma ASTM D1238 usando una carga de 21,6 kg a una temperatura de 190°C. La HLMI es a grandes rasgos indicativa del peso molecular del polímero. En otras palabras, un índice de fusión bajo indica un peso molecular elevado para el polietileno, y viceversa. La cantidad de comonómero alimentada al primer reactor controla la densidad de la fracción de polietileno producida en dicho primer reactor.

El primer producto de polietileno, junto con el etileno y el comonómero sin reaccionar en el diluyente inerte, se alimenta al segundo reactor de bucle conectado en serie a aquel y se introduce más monómero (etileno) y comonómero en el segundo reactor. El mismo catalizador con base de cromo está presente en el segundo reactor igual que en el primer reactor. En el segundo reactor de bucle, los parámetros del procedimiento se varían para producir en él un segundo producto de polietileno que tenga otras propiedades. En general, las propiedades de la primera y segunda resinas de polietileno se seleccionan para que se obtenga una resina polimérica final que tenga las propiedades deseadas. La resina de polietileno final puede tener una distribución de peso molecular monomodal o una amplia o bimodal. La distribución del peso molecular se define mediante el índice de polidispersión D que es la proporción Mw/Mn del peso molecular ponderado másico Mw y el peso molecular ponderado numérico Mn. En la presente invención, para obtener una distribución de peso molecular monomodal, las condiciones de funcionamiento son sustancialmente iguales en ambos reactores. Una distribución de peso molecular amplia por el contrario requiere unas condiciones de funcionamiento diferentes en ambos reactores.

Los productos de polietileno preparados de acuerdo con la presente invención se caracterizan por una heterogeneidad muy baja. Pueden usarse para preparar películas que tengan un contenido en gel muy bajo. El contenido en gel en

una película se mide por el número de geles por m² de película, o por la cantidad de gel definida como la porción de superficie de la película cubierta por gel expresada en partes por millón de la superficie cubierta con gel (ppm), y por el tamaño medio del gel. También se observa un tamaño medio del gel pequeño. Es conocido en la técnica que la cantidad de gel disminuye al aumentar la productividad. Habitualmente una baja productividad del catalizador es consecuencia de un tiempo de paso bajo. Para aumentar el rendimiento de la planta, es deseable reducir el tiempo de paso y así la productividad, aumentando así la cantidad de gel, que es inevitable en un reactor de bucle único. La presente invención proporciona un procedimiento por el que la cantidad de gel se disminuye sustancialmente incluso con baja productividad y por lo tanto con gran capacidad de tratamiento de la planta, usando dos reactores de bucle conectados en serie. Esto puede observarse en la Figura 1 que representa la cantidad de gel expresada en ppm en función de la productividad expresada en gramos de polietileno por gramo de catalizador para una resina preparada en un reactor de doble bucle, para una resina que sale del primer reactor y para una resina de la técnica anterior. Se observa en esa Figura que, a una productividad equivalente, las resinas de la presente invención tienen un contenido en gel significativamente menor que las resinas de la técnica anterior, para la misma productividad. La cantidad de gel contenida en la película final de polietileno es como máximo de 30 ppm. Más importante, para la misma productividad, la cantidad de gel se reduce sustancialmente.

Estas resinas de polietileno pueden usarse para preparar películas, fibras o botellas con bajo contenido en gel.

Las resinas de polietileno bajas en gel de la presente invención son adecuadas para preparar películas.

Listado de figuras

La Figura 1 representa la cantidad de gel expresada en ppm en función de la productividad expresada en gramos de polietileno por gramo de catalizador para una resina preparada en un reactor de doble bucle, para una resina que sale del primer reactor y para una resina de la técnica anterior.

La Figura 2 representa una fotografía de los geles de la resina R1 obtenidos respectivamente del primer (Figura 2a) y del segundo reactor (Figura 2b).

La Figura 3 representa la distribución del tamaño del gel para la resina R1: es el número de recuentos en función del tamaño expresado en mm. La línea discontinua representa la resina que sale del primer reactor y la línea continua representa la resina que sale del segundo reactor.

La Figura 4 representa la distribución del tamaño del gel para la resina R2: es el número de recuentos en función del tamaño expresado en mm. La línea discontinua representa la resina que sale del primer reactor y la línea continua representa la resina que sale del segundo reactor.

Ejemplos

El catalizador comercial Magnapore 963 producido por Grace Davison se fluoró usando NH₄BF₄ para que contuviera 1% en peso de flúor. Después se activó calentando a una temperatura de 635°C. El cocatalizador era trietilaluminio (TEAL): se introdujo en el primer reactor con el catalizador con base de cromo en las cantidades que se especifican en la tabla I. No se añadió TEAL al segundo reactor.

Las resinas finales R1 y R3 se prepararon usando las mismas condiciones en ambos reactores: presentaban una polidispersión monomodal.

Se prepararon las resinas finales comparativas R2 y R4 usando diferentes condiciones en el reactor, dirigidas a una menor incorporación de hexeno en las especies de bajo peso molecular producidas en el primer reactor. Presentaban una amplia polidispersión.

Las condiciones de producción para las resinas R1 a R4 se resumen en la Tabla 1.

ES 2 342 670 T3

TABLA I

	Primer reactor						
Resina	C2- %	C6- %	TEAL ppm	Res. t. min	T °C	Índice de pr. Kg/h	% en R1
R1	3,65	0,64	1,3	65,4	91	25,3	54
R2	5,51	0,44	1,2	66,6	96	24,5	53
R3	7,6	0,23	1,2	69	98	23,5	54
R4	6,26	0,28	1,2	67,8	102	24	53

	Segundo reactor					
Resina	C2- %	C6- %	Res. t. min	T °C	Índice de pr. Kg/h	% en R2
R1	2,41	0,36	28,56	91	21,4	46
R2	3,08	0,66	28,32	90	21,6	47
R3	5,79	0,13	32,16	98	20,1	46
R4	3,12	0,18	25,44	95	21,4	47

Las características de las resinas se resumen en la Tabla II.

TABLA II

	Primer reactor					
Resina	HLMI (g/10')	Densidad (g/cm ³)	MI2 (g/10')	Mn kDa	Mw kDa	D
R1	13,1	0,939	-	16,8	237	14,1
R2	16,17	0,946	-	16,6	229	13,8
R3	10,8	0,953	0,36			
R4	14,4	0,959	-	16,7	218	13,1

TABLA II (continuación)

Resina	Segundo reactor					
	HLMI (g/10')	Densidad (g/cm ³)	MI2 (g/10')	Mn kDa	Mw kDa	D
R1	- 13,23	0,939.....		16,8	234	13,9
R2	14,5	0,940	0,21	17,1	218	12,7
R3	10,4	0,953	0,17	18,4	235	12,8
R4	9,8	0,954	0,16	18,4	262	14,2

Se recuperaron las muestras de resina del primer reactor y del segundo reactor. Se extruyeron en un extrusor pequeño de laboratorio formando gránulos y los gránulos después se extruyeron para producir películas con un grosor de 50 micrómetros. Los geles absorben más luz que la película de polietileno y por lo tanto se detectan por encima de un umbral de absorción, donde un umbral de absorción alto significa una alta sensibilidad de detección. El nivel de gel se determinó haciendo pasar un haz de luz a través de la película y midiendo la luz transmitida a través de dicha película con una cámara digital. Los aparatos empleados fueron los siguientes:

- El extrusor para preparar las películas era un Brabender E19/2SD (modelo de tabla) equipado con un motor de 1,2 kW motor, un regulador de velocidad de tornillo de 1 a 100 rpm, y tres zonas para el control de la temperatura control de 1300 W cada uno.

- La fuente de luz era una lámpara halógena DDL, con luz fría de 150 W, 20 A equipada con un convertidor de corte transversal óptico.

- La cámara era una cámara lineal digital que tenía una longitud de línea de 2048 pixeles, donde cada pixel tenía una dimensión de 14 micrómetros x 14 micrómetros, y un intervalo dinámico de 1000:1, una frecuencia de pixeles de 30 MHz, una apertura de inspección de aproximadamente 100 mm y una resolución de aproximadamente 50 micrómetros.

- La unidad de procesamiento de la imagen era un procesador Intel 566/133 MHz con una memoria de 16 Mb de RAM, un disco duro de 1,6 Gb, un monitor VGA de alta resolución, 1024x768, baja radiación, una capacidad de 12.000.000 pixeles/segundo.

Los resultados se resumen en la Tabla III.

TABLA III

Resina	Número de geles (número/m ²)	Cantidad de gel (ppm)	Tamaño medio del gel (micrómetros)
R1 del primer reactor	6900	190	148
R1 del segundo reactor	620	10,2	121
R2 del primer reactor	4800	90	130
R2 del segundo reactor	760	14,7	128

Se observa que la fracción de la superficie de película cubierta con gel o la cantidad de gel del primer reactor es aproximadamente 10 veces mayor que en el segundo reactor. Por lo tanto, se concluye con los geles encontrados en el primer reactor no se diluye meramente con el producto formado en el segundo reactor sino que se destruyen por la polimerización que se produce en el segundo reactor.

ES 2 342 670 T3

Sin querer comprometerse con ninguna teoría, se cree que este resultado es habitual entre las resinas producidas con un sistema de catalizadores con base de cromo. Se cree que los geles creados en el primer reactor en parte están provocados por los granos de catalizador deficientemente reaccionados que están o acaban de terminar su periodo de inducción antes de la polimerización. Esto puede observarse en la Figura 2 que representa una fotografía de los geles de la resina R1 obtenidos respectivamente del primer (Figura 2a) y del segundo reactor (Figura 2b). Se pueden observar los grandes restos de catalizador en la Figura 2a, que aparecen como marcas blancas con forma de cometas bajo los geles representados en forma de marcas esféricas negras. En la Figura 2b este fenómeno se reduce significativamente tanto para las marcas con forma de cometa blancas como para las marcas esféricas oscuras.

La distribución del tamaño del gel se representa en la Figura 3 para la resina R1 y en la Figura 4 para la resina R2. Al comparar estas dos figuras, se observó que la resina monomodal R1 tenía un menor tamaño de gel en el segundo reactor que en el primer reactor, sin embargo ese comportamiento no se observó para la resina bimodal comparativa R2. Los geles tenían la misma distribución de tamaño en ambos reactores para la resina R2, aunque el contenido en gel total disminuyó.

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de un sistema de catalizador con base de cromo en dos reactores de bucle conectados en serie, en el que las condiciones de funcionamiento son sustancialmente iguales en ambos reactores obteniendo una distribución mono-modal del peso molecular, para homopolimerizar etileno o para copolimerizar etileno y un comonómero, produciendo una resina de polietileno final con una productividad inferior a 3500 gramos de polímero por gramo de componente de catalizador con base de cromo como soporte, y por lo tanto con una mayor productividad, usando dicha resina de polietileno para preparar películas que tienen una cantidad de gel, definida como la porción de la superficie de la película cubierta por el gel expresada en partes por millón de la superficie cubierta con gel, de como máximo 30 partes por millón (ppm).

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polietileno es un copolímero de etileno.

15 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

20 4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno final se prepara con una productividad inferior a 2500 gramos de polímero por gramo de componente de catalizador con base de cromo como soporte.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

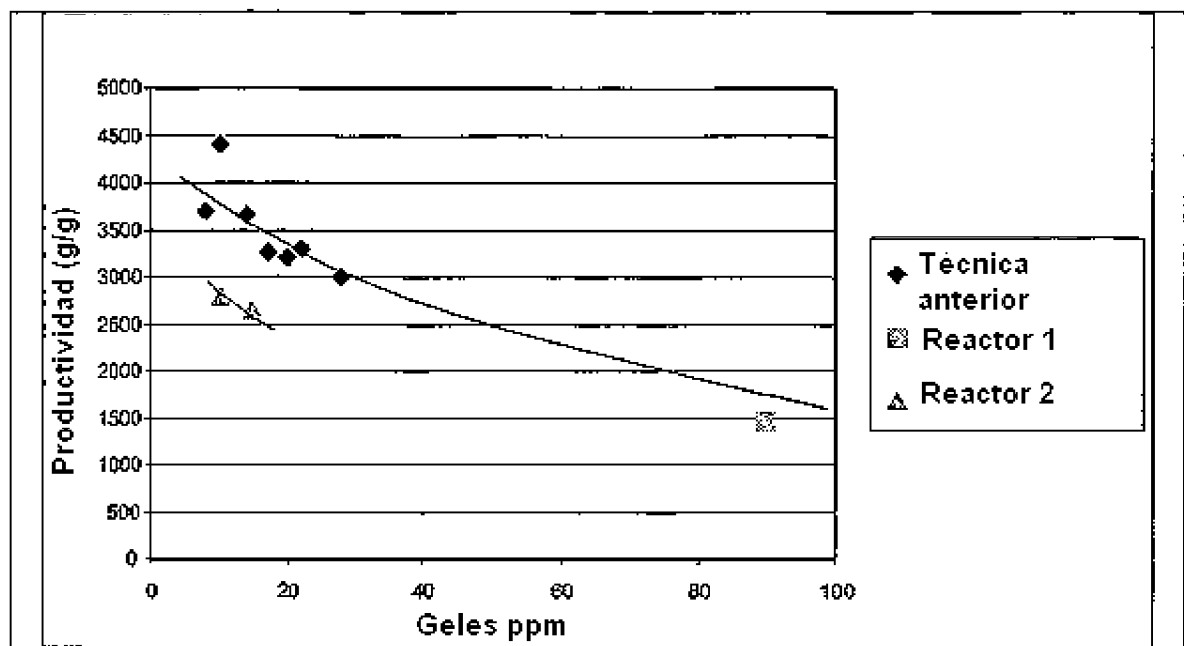


Figura 2a

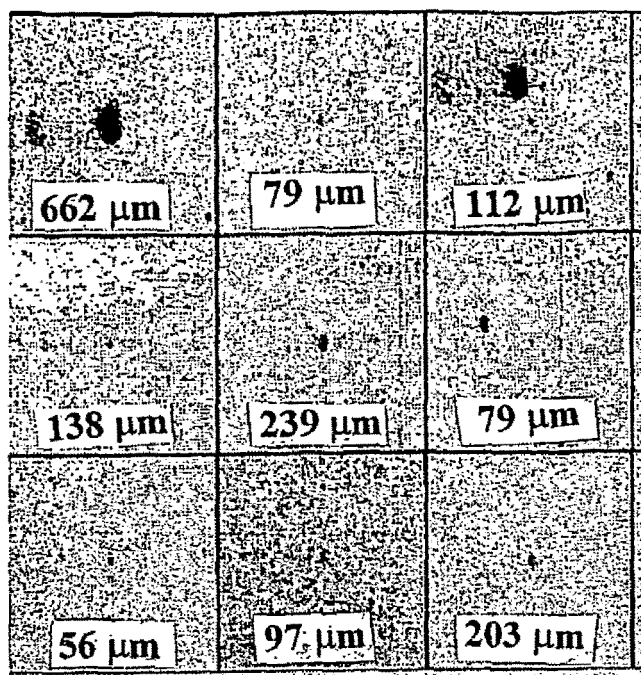


Figura 2b

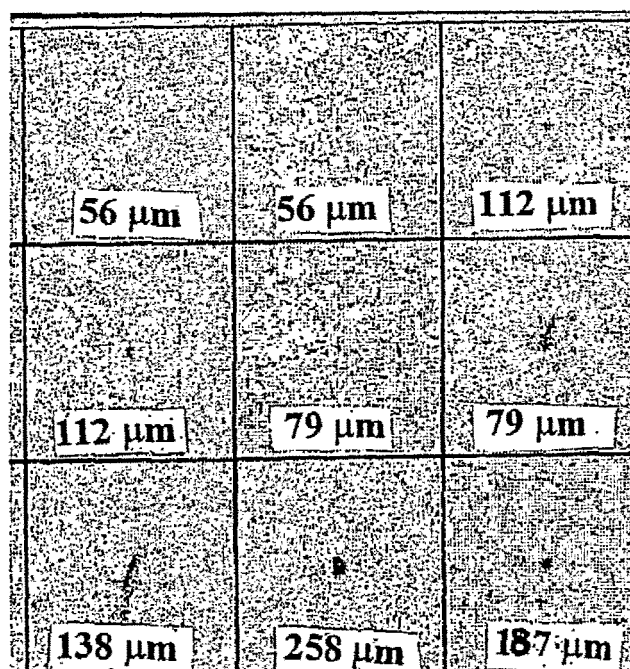


Figura 3

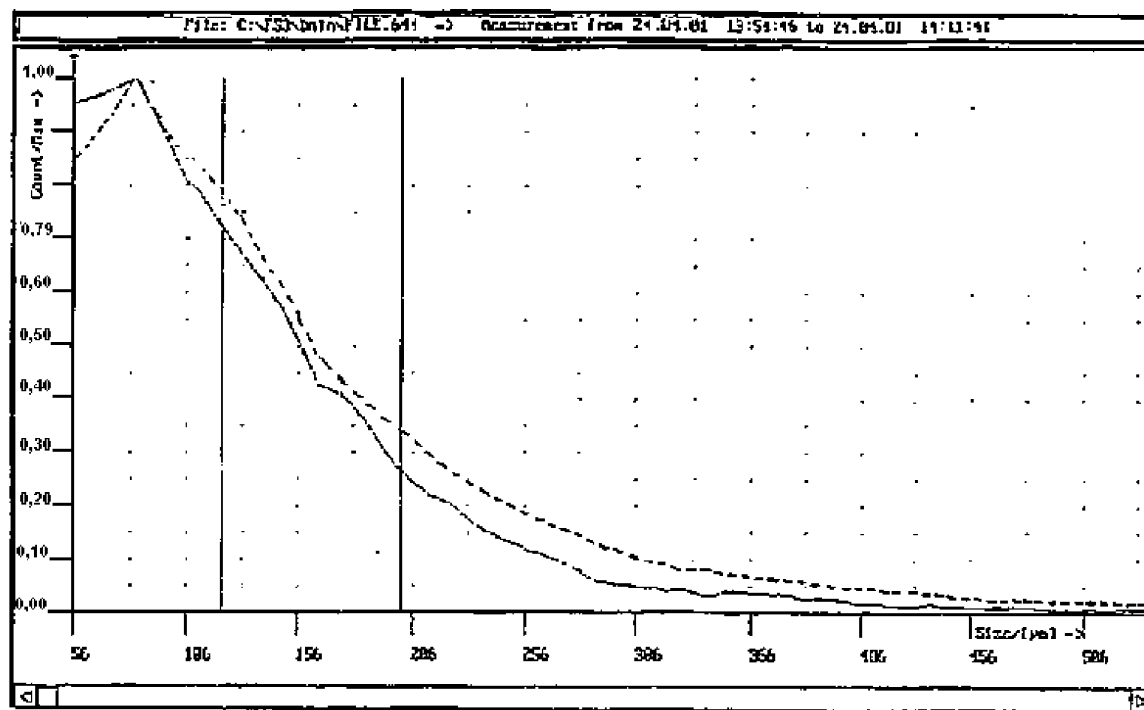


Figura 4

