



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 024**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 2/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02803465 .0**  
86 Fecha de presentación : **22.10.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1446428**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2004**

54 Título: **Procedimiento de control de la polimerización.**

30 Prioridad: **19.11.2001 EP 01430034**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2007**

73 Titular/es: **INEOS EUROPE LIMITED**  
**Hawkslease Chapel Lane**  
**Lyndhurst, Hampshire SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es: **Huchette, Sebastien;**  
**Leaney, Patrick y**  
**Mortierol, Frederic, Robert, Marie, Michel**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 275 024 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de control de la polimerización.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para controlar la copolimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidizado. La presente invención se refiere además a un método para la (co)polimerización en fase gaseosa continua de olefinas en un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador de polimerización en el que el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero que abandonan el reactor se mantiene por debajo de ciertos valores a lo largo de la polimerización.

10 Procedimientos para la copolimerización de olefinas en fase gaseosa son bien conocidos en la especialidad. Tales procedimientos pueden efectuarse, por ejemplo, introduciendo el monómero y el comonómero gaseoso en un lecho fluidizado agitado y/o gaseoso que comprende una poliolefina y un catalizador para la polimerización.

15 En la polimerización en lecho fluidizado gaseoso de olefinas, la polimerización se efectúa en un reactor de lecho fluidizado en el que un lecho de partículas de polímero se mantiene en un estado fluidizado por medio de una corriente gaseosa ascendente que comprende el monómero de reacción gaseoso. La instalación de tal polimerización emplea generalmente un lecho de partículas de polímero similar al polímero que se desea fabricar. Durante el transcurso de la polimerización, se genera polímero reciente mediante la polimerización catalítica del monómero y se retira producto  
20 polímero para mantener el lecho a un volumen más o menos constante. Un procedimiento industrialmente favorable emplea una rejilla de fluidización para distribuir el gas de fluidización en el lecho y para actuar como un soporte para el lecho cuando el suministro de gas se corta. El polímero producido se extrae generalmente del reactor a través de un conducto de descarga dispuesto en la porción inferior del reactor, cerca de la rejilla de fluidización. El lecho fluidizado consiste en un lecho de partículas de polímero crecientes. Este lecho se mantiene en un estado fluidizado mediante el  
25 flujo ascendente continuo desde la base del reactor de un gas de fluidización.

La polimerización de olefinas es una reacción exotérmica y por lo tanto es necesario proporcionar medios para enfriar el lecho para retirar el calor de polimerización. En ausencia de tal enfriamiento, se incrementaría la temperatura del lecho y, por ejemplo, el catalizador se haría inactivo o el lecho comenzaría a fundirse. En la polimerización en  
30 lecho fluidizado de olefinas, el método preferido para retirar el calor de polimerización es suministrar al reactor de polimerización un gas, el gas de fluidización, que está a una temperatura inferior que la temperatura de polimerización deseada, hacer pasar el gas a través del lecho fluidizado para alejar el calor de polimerización, retirar el gas del reactor y enfriarlo mediante el paso a través de un intercambiador de calor externo, y reciclarlo al lecho. La temperatura del gas de reciclado puede ajustarse en el intercambiador de calor para mantener el lecho fluidizado a la temperatura de  
35 polimerización deseada. En este método para polimerizar alfa-olefinas, el gas de reciclado comprende generalmente las olefinas monómeras y comonómeras, opcionalmente junto con, por ejemplo, un gas diluyente inerte tal como nitrógeno o un agente de transferencia de cadena gaseoso tal como hidrógeno. Así, el gas del reciclado sirve para suministrar el monómero al lecho, para fluidizar el lecho y para mantener el lecho a la temperatura deseada. Los monómeros consumidos por el reactor de polimerización se reemplazan normalmente añadiendo gas o líquido de reposición a la  
40 zona de polimerización o al circuito de reacción.

Un reactor de polimerización de lecho fluidizado gaseoso se controla típicamente para alcanzar un índice del fundido y una densidad deseados para el polímero a una producción y una temperatura óptimas.

45 Los solicitantes han encontrado ahora que el uso de condiciones de funcionamiento de procesamiento más restrictivas o nuevos sistemas catalíticos de polimerización pueden causar un problema en las operaciones de polimerización, particularmente para procedimientos de polimerización de alto rendimiento espacio-tiempo. Uno de los problemas principales y recurrentes encontrados es la formación de aglomerados de polímero. Los solicitantes creen que controlar el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero puede solucionar satisfactoriamente estos  
50 problemas.

La temperatura de sinterización de polímero varía con las propiedades del polímero y es particularmente sensible a la densidad. Se ha encontrado que la mejora proporcionada por esta invención en el control de la densidad del polímero producido instantáneamente en cualquier punto dentro de la zona de polimerización también es particularmente  
55 significativa en la búsqueda de la optimización de las propiedades del producto final.

Así, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para controlar un procedimiento de (co)polimerización en reactor de lecho fluidizado continuo que comprende:

- 60 1. extraer del reactor una corriente de reciclado caliente que comprende un monómero principal y al menos otro reaccionante sin reaccionar,
2. enfriar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclado extraída de dicho reactor, y
- 65 3. reciclar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclado enfriada que comprende el monómero principal y el reaccionante o los reaccionantes sin reaccionar a través de la zona de polimerización de dicho reactor en presencia de un catalizador de polimerización bajo condiciones reactivas,

## ES 2 275 024 T3

caracterizado porque dicho procedimiento de control consiste en controlar el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero.

5 De acuerdo con la presente invención, el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero se mantiene por debajo de 0,028, preferiblemente por debajo de 0,0025, más preferiblemente por debajo de 0,0023.

De acuerdo contra modalidad preferida de la presente invención, se ha encontrado que el control reivindicado, es decir, el mantenimiento del intervalo de densidad por debajo de ciertos valores, era altamente crítico para los catalizadores que producen una densidad SPAN de las partículas de polvo de polímero mayor que 0,0035, preferiblemente mayor que 0,004, bajo las siguientes condiciones de polimerización:

- a. producción de copolímero de etileno-hexeno-1 en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continua
- b. temperatura de trabajo de polimerización de 72°C
- 15 c. presión de trabajo de polimerización de 20 bares
- d. falta de velocidad de condensación
- 20 e. índice del fundido (2,16) del polímero producido igual a 1,2 (según se mide de acuerdo con ASTM-D-1238/método B)
- f. densidad del polímero producido igual a 0,918 g por cm<sup>3</sup> (recocido/según se mide de acuerdo con ASTM-D-2839).

25 De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, se ha encontrado que el control reivindicado, es decir el mantenimiento del intervalo de densidad por debajo de ciertos valores, era altamente crítico para los catalizadores de metaloceno.

30 De acuerdo además con una modalidad preferida adicional y particularmente pertinente de la presente invención, se ha encontrado que el control reivindicado, es decir el mantenimiento del intervalo de densidad por debajo de ciertos valores, era particularmente aplicable cuando se alcanzaban velocidades de producción de polimerización altas, por ejemplo velocidades altas iguales o superiores que 100 mg de polímero por hora, preferiblemente superiores que 100 kg y 150 kg/hora.

35 Aunque sin querer limitarse por una teoría, los solicitantes creen que los beneficios de la presente invención son menos pertinentes para operaciones a escala menor debido a la capacidad de mezclado y retirada de calor más eficaces encontradas con un equipo más pequeño, según se explica posteriormente aquí. Se sabe bien en la especialidad de la fluidización que los lechos fluidos a escala menor son agitados a fondo por burbujas grandes cuyo diámetro es comparable con el del recipiente. Este comportamiento se describe en la literatura como el régimen de golpeo ("slugging") y se caracteriza por el hecho de que estas burbujas grandes con respecto al diámetro del recipiente rascan eficazmente sus paredes de cualquier depósito de polvos pegajosos. También se sabe que las burbujas alcanzan un diámetro máximo más allá del cual se dividen en burbujas más pequeñas siempre que se proporcione un diámetro de recipiente que sea mayor que el diámetro de burbuja máximo. De ahí que en un recipiente más grande las burbujas tiendan a reunirse en el medio del recipiente y el polvo arrastrado como consecuencia de las burbujas fluya de nuevo descendientemente por la pared del reactor: esto se conoce en la literatura como el modelo de anillo central. A partir de este modelo, las burbujas tienen de ahí una probabilidad mucho menor para raspar eficazmente las paredes de depósitos de polvos pegajosos.

50 Una modalidad adicional de la presente invención es alcanzar el procedimiento de control anterior para alcanzar un índice del fundido constante de las partículas de polímero producidas.

Una modalidad adicional de la presente invención es alcanzar el procedimiento de control anterior a través del control de la velocidad de condensación.

55 Una modalidad adicional más de la presente invención es alcanzar el procedimiento de control anterior a través del control de la temperatura de polimerización.

60 Una modalidad adicional más de la presente invención es alcanzar el procedimiento de control anterior en el que el monómero principal es etileno o propileno, preferiblemente etileno.

La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM-D-2839.

65 Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero significa el valor absoluto de la diferencia de densidad en g/cm<sup>3</sup> entre

- A. la densidad media del material con un tamaño de partícula por encima de X% de volumen acumulativo del volumen/la distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero (agregado) que salen

## ES 2 275 024 T3

del reactor y la densidad media de la totalidad de dichas partículas de polímero (agregado) que salen del reactor, o

5 B. la densidad media del material con un tamaño de partícula por debajo de Y% de volumen acumulativo del volumen/la distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero (agregado) que salen del reactor y la densidad media de la totalidad de dichas partículas de polímero (agregado) que salen del reactor,

10 estando X comprendido entre 80 y 99, más preferiblemente 90 y 99, y estando Y comprendido entre 20 y 1, más preferiblemente 10 y 1.

Cualquier medio convencional, por ejemplo un Malvern o una técnica de tamizado con malla, puede medir el volumen/la distribución del tamaño de partícula.

15 Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, la medida del volumen/la distribución del tamaño de partícula se realizó de acuerdo con la técnica de tamizado ASTM-D-1921.

20 Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, la zona de polimerización significa la zona de reacción que consiste en el lecho fluidizado (donde la mayoría de los sólidos típicamente se mezclan bien) y (si la hay) en la región por encima del lecho fluidizado que consiste en la zona de liberación del polvo y/o la zona de reducción de velocidad (donde los sólidos, típicamente, pueden mezclarse peor).

25 La corriente de reciclado caliente extraída del reactor comprende (co)monómeros gaseosos sin reaccionar y, opcionalmente, hidrocarburos inertes, gases inertes tales como nitrógeno, activadores o moderadores de reacción tales como hidrógeno, así como catalizador y/o partículas de polímero arrastrados.

La corriente reciclada enfriada alimentada al reactor comprende adicionalmente reaccionantes de reposición (gaseosos o líquidos) para reemplazar los reaccionantes polimerizados en la zona de polimerización.

30 El procedimiento de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuado para la fabricación de polímeros en un procedimiento en lecho fluidizado gaseoso continuo.

Ilustrativos de los polímeros que pueden producirse de acuerdo con la invención son los siguientes:

35 SBR (polímero de butadieno copolimerizado con estireno),

ABS (polímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno),

40 nitrilo (polímero de butadieno copolimerizado con acrilonitrilo),

butilo (polímero de isobutileno copolimerizado con isopreno),

EPR (polímero de etileno con propileno),

45 EPDM (polímero de etileno copolimerizado con propileno y un dieno tal como hexadieno, ciclopentadieno o etilidennorborneno)

copolímero de etileno y viniltrimetoxisilano,

50 copolímero de etileno y uno o más de acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, acetato de vinilo, ésteres de ácido acrílico y metacrílico y similares.

55 En una modalidad ventajosa de esta invención, el polímero es una poliolefina, preferiblemente copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno. Alfa-olefinas preferidas usadas en combinación con etileno y/o propileno y/o buteno en el procedimiento de la presente invención son las que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Sin embargo, pueden emplearse si se desea cantidades pequeñas de alfa-olefinas que tienen más de 8 átomos de carbono, por ejemplo de 9 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, un dieno conjugado). Así, es posible producir copolímeros de etileno y/o propileno y/o buteno con una o más alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Las alfa-olefinas preferidas son but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, oct-1-eno y butadieno. Ejemplos de olefinas superiores que pueden copolimerizarse con el monómero de etileno y/o propileno primario o como un sustituto parcial del monómero C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> son dec-1-eno y etilidennorborneno. De acuerdo con una modalidad preferida, el procedimiento de la presente invención se aplica preferiblemente a la fabricación de poliolefinas en fase gaseosa mediante la copolimerización de etileno con but-1-eno y/o hex-1-eno y/o 4MP-1.

65 El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede usarse para preparar una amplia variedad de productos de polímero, por ejemplo polipropileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) basado en copolímeros de etileno con but-1-eno, 4-metilpent-1-eno o hex-1-eno y polietileno de alta densidad (HDPE), que pueden ser, por

## ES 2 275 024 T3

ejemplo, copolímeros de etileno con una pequeña porción de alfa-olefina superior, por ejemplo but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno o 4-metilpent-1-eno.

5 El procedimiento de acuerdo con la presente invención es especialmente útil para la preparación de copolímeros de etileno que muestran una densidad comprendida entre 0,880 y 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

10 Cuando el líquido se condensa fuera de la corriente gaseosa de reciclado, puede ser un monómero condensable, por ejemplo but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno u octeno usado como un comonómero, y/o un líquido condensable inerte opcional, por ejemplo un hidrocarburo o hidrocarburos inertes, tales como alcano o alcanos o cicloalcano o cicloalcanos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, particularmente butano, pentano o hexano.

15 El procedimiento es particularmente adecuado para polimerizar olefinas a una presión absoluta de entre 0,5 y 6 MPa y a una temperatura de entre 30°C y 130°C. Por ejemplo, para la producción de LLDPE, la temperatura está adecuadamente en el intervalo de 75-100°C y para HDPE la temperatura es típicamente 80-115°C, dependiendo de la actividad del catalizador usado y las propiedades del polímero deseadas.

20 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en forma continua en un reactor de lecho fluidizado vertical de acuerdo con técnicas conocidas por sí mismas y en un equipo tal como el descrito en la Solicitud de Patente Europea EP-0 855 411, la Patente Francesa N° 2.207.146 o la Patente Francesa N° 2.335.526. El procedimiento de la invención es particularmente idóneo para reactores a escala industrial de tamaño muy grande.

25 El aparato puede comprender esencialmente un reactor de polimerización de lecho fluidizado que comprende un cilindro vertical equipado con una rejilla de fluidización y que soporta una cámara de liberación, un conducto para reciclar la mezcla gaseosa, que conecta la parte superior de la cámara de liberación a la base del reactor, conducto de reciclado que está provisto de al menos un cambiador de calor y un compresor de gas y con un conducto para introducir alfa-olefinas. Durante el transcurso de la polimerización, el lecho comprende partículas de catalizador, partículas de polímero crecientes y partículas de polímero formadas. El lecho se mantiene en un estado fluidizado introduciendo un medio de fluidización a un caudal suficiente para hacer que las partículas se separen y actúen como un fluido. El medio de fluidización puede consistir en una sola fase, por ejemplo una fase gaseosa, o puede ser bifásico, por ejemplo puede consistir en una fase gaseosa y una fase líquida, por ejemplo una mezcla de gas y líquido arrastrado. En tal caso, la cantidad de líquido en la fase gaseosa puede ser de aproximadamente 1-50 por ciento en peso, por ejemplo 10-20 por ciento en peso, preferiblemente menor que 15 por ciento en peso, con tal de que siempre la velocidad del medio de fluidización bifásico sea suficientemente alta para mantener la fase líquida en suspensión en el gas para soportar el lecho fluidizado en el reactor.

35 Alternativamente, puede formarse un medio de fluidización bifásico dentro del reactor, por ejemplo inyectando separadamente, por ejemplo bajo una rejilla de fluidización o directamente en el lecho fluidizado, gas y líquido bajo condiciones que producirán un medio de fluidización bifásico. Puede formarse un medio de fluidización monofásico o un medio de fluidización substancialmente monofásico, tal como un medio de fluidización en fase gaseosa, enfriando una corriente gaseosa de reciclado hasta una temperatura suficiente para formar un líquido y un gas y separando el líquido del gas y a continuación alimentando el gas al reactor, por ejemplo mediante inyección debajo de la rejilla de fluidización.

45 Alternativamente, la corriente gaseosa de reciclado puede dividirse en una primera corriente y una segunda corriente. La primera corriente se hace pasar directamente al reactor de modo convencional mediante la inyección por debajo de la rejilla de fluidización y la segunda corriente se enfría y la corriente se separa en una corriente gaseosa y una líquida. La corriente gaseosa puede devolverse a la primera corriente y reintroducirse en el reactor por debajo del lecho, por ejemplo por debajo de la rejilla de fluidización si se emplea tal rejilla.

50 El medio de fluidización puede contener monómeros gaseosos sin reaccionar, monómeros de reposición para reemplazar monómeros consumidos por la reacción de polimerización y opcionalmente hidrocarburos inertes, por ejemplo etano, propano, butano, isobutano o isopentano, gases inertes tales como nitrógeno, activadores o moderadores de reacción, por ejemplo hidrógeno.

55 La rejilla de fluidización situada por encima del punto de reciclado asegura la distribución apropiada del medio de fluidización en el lecho y actúa como un soporte para el lecho cuando se corta el suministro de gas.

60 La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un sistema catalítico del tipo Ziegler-Natta, comprendiendo esencialmente dicho catalizador un compuesto de un metal de transición.

65 Los sistemas catalíticos de alta actividad ya se conocen desde hace un número de años y son capaces de producir grandes cantidades de polímero en un tiempo relativamente corto, y así hacen posible evitar una etapa de retirada de residuos de catalizador del polímero. Estos sistemas catalíticos de alta actividad comprenden generalmente un catalizador sólido que consiste esencialmente en átomos de metal de transición (preferiblemente titanio y/o vanadio y/o circonio), en magnesio y en halógeno.

## ES 2 275 024 T3

El catalizador de tipo Ziegler-Natta puede usarse directamente como tal o en forma de un prepolímero. La conversión en prepolímero se lleva a cabo generalmente poniendo el catalizador en contacto con una o más alfa-olefinas en cantidades tales que el prepolímero contenga entre 0,002 y 10 milimoles de metal de transición por gramo.

5 También puede usarse ventajosamente un cocatalizador con el catalizador de Ziegler-Natta, tal como compuestos organometálicos de metales pertenecientes a los Grupos I, II o III de la Tabla Periódica de los elementos, en particular compuestos de organolitio.

10 El procedimiento también es particularmente adecuado para usar con catalizadores de Ziegler soportados sobre sílice. Sistemas catalíticos preferidos para usar en la presente invención son los descritos en WO9309147, WO8513873, WO9534380 y WO9905187, cuyos contenidos se incorporan aquí mediante referencia.

15 La reacción de polimerización también puede llevarse a cabo usando un catalizador de tipo metalloceno tal como los descritos en EP 0 129368, EP 0 206794, EP 0 420436 y EP 0 416815, cuya materia se incorpora aquí mediante referencia.

También es posible usar complejos catalíticos de metales de transición lejanos, por ejemplo platino o paladio, tales como los descritos en WO 9623010, cuya materia se incorpora aquí mediante referencia.

20 El procedimiento también puede aplicarse con los catalizadores de complejos de hierro y/o cobalto, por ejemplo tales como los descritos en WO98/27124 o en WO99/12981.

25 También es posible usar un catalizador de alta actividad que consiste esencialmente en un óxido de cromo activado mediante un tratamiento térmico y asociado con un soporte granular o microesferoidal basado en un óxido refractario. Este catalizador de cromo de alta actividad puede modificarse mediante la presencia de titanio o aluminio o flúor.

30 El catalizador puede emplearse adecuadamente en la forma de un polvo de prepolímero preparado de antemano durante una fase de prepolimerización con la ayuda de un catalizador como el descrito anteriormente. La prepolimerización puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo polimerización en un diluyente hidrocarbonado líquido o en fase gaseosa usando un procedimiento discontinuo, un procedimiento semicontinuo o un procedimiento continuo.

35 Para detalles sobre la prepolimerización, véanse las Patentes de EE.UU. N° 4.923.833, 5.283.278 y 4.921.825 y EP-B-0279 863, todas las cuales se incorporan aquí totalmente mediante referencia.

40 En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico de la invención incluye un agente antiestático, por ejemplo los descritos en la Patente de EE.UU. N° 5.283.278, que se incorpora totalmente aquí mediante referencia. Ejemplos no limitativos de agentes antiestáticos incluyen compuestos de alcohol, tiol, silanol, diol, éster, cetona, aldehído, ácido, amina y éter. Se prefieren las aminas terciarias, las aminas etoxiladas y los compuestos de poliéter. El agente antiestático puede añadirse en cualquier fase en la formación del sistema catalítico soportado de la invención.

45 En otra modalidad de la invención, el sistema catalítico de la invención incluye una cera de poliolefina o un adherente o similares.

50 El catalizador también puede inyectarse directamente en la zona de reacción como un sólido seco o en suspensión en un monómero condensable, por ejemplo but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, cicloocteno, 1-penteno u octeno y/o un líquido condensable inerte opcional, por ejemplo un hidrocarburo o hidrocarburos inertes, tales como un alcano o alcanos o un cicloalcano o cicloalcanos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, particularmente butano, pentano o hexano.

Catalizadores que también pueden emplearse adecuadamente en la presente invención son catalizadores líquidos no soportados.

55 Un beneficio adicional de la presente invención es mejorar la velocidad y la seguridad asociadas con las puestas en marcha y las transiciones de clase. Cuando se cambian las clases, las composiciones de monómeros e hidrógeno y las propiedades del producto pueden cambiar continuamente, la cantidad de absorción de monómeros en el polímero se alterará adicionalmente mediante las propiedades del producto (principalmente densidad) y la composición del gas cambiantes. El control del intervalo de acuerdo con la presente invención permite mejorar la velocidad de las puestas en marcha y las transiciones y minimizar la producción de material de amplia especificación.

60 Ejemplo Comparativo 1

65 El procedimiento se lleva a cabo en un reactor de polimerización de fase gaseosa de lecho fluidizado que consiste en un cilindro vertical de 0,75 m de diámetro y 5 m de altura rodeado por una cámara de reducción de velocidad. En su parte inferior, el reactor está equipado con una rejilla de fluidización y un tubo externo para reciclar gas, que conecta la parte superior de la cámara de reducción de velocidad a la parte inferior del reactor, situado bajo la rejilla de fluidización. El tubo de reciclado de gas está equipado con un compresor y con medios de transferencia de calor. Abriéndose al tubo de reciclado de gas están, en particular, los tubos de alimentación para etileno, pentano, 1-hexeno,

## ES 2 275 024 T3

hidrógeno y nitrógeno, que representan los constituyentes principales de la mezcla de reacción gaseosa que pasa a través del lecho fluidizado.

5 Por encima de la rejilla de fluidización el reactor contiene un lecho fluidizado que consiste en un polvo de polietileno lineal de baja densidad. La mezcla de reacción gaseosa, que contiene etileno (1,2 MPa), 1-hexeno (0,0048 MPa), hidrógeno (0,00348 MPa), pentano (0,2 MPa) y nitrógeno y otros componentes menores pasa a través del lecho fluidizado a una presión de 2,4 MPa, a 75°C y con una velocidad de fluidización ascendente de 0,4 m/s.

10 El reactor de polimerización está equipado con tres grupos indicadores de temperatura de pared a 0,5 m, 1,0 m y 1,5 m por encima de la rejilla de fluidización.

El catalizador usado es un catalizador de metalloceno preparado de acuerdo con el Ejemplo 17 de WO98/27119.

15 El catalizador se inyecta a una velocidad de 40 g/h. Bajo estas condiciones (75°C, 2,4 MPa, 0,4 m/s), un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918, un índice del fundido de 1,3 g/10 minutos bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, se fabrica con un rendimiento que se estabiliza a 120 kg/h, un día después del comienzo de la reacción. Se apunta que es necesario incrementar la relación de velocidad de alimentación de hexeno a etileno hasta 0,14 kg de hexeno por kg de etileno para llevar al producto a la especificación anterior. 36 horas después de la reacción inicial, empiezan a aparecer aglomerados pequeños: su conformación es irregular, unos pocos cm de diámetro. Están  
20 constituidos por polvo sinterizado y su composición es muy diferente de la del lecho: su densidad es 0,914, un índice del fundido de 0,5 g/10 minutos bajo una carga de 2,16 kg a 190°C. A medida que el experimento avanza la cantidad de aglomerados se incrementa hasta un nivel tal que se bloquea la retirada del producto. El incremento de aglomerados se muestra mediante el hecho de que la cantidad de partículas gruesas por encima de 1600  $\mu$  se incrementa más allá de 25% en peso. Finalmente, el experimento se detiene mediante una desfluidización del lecho provocada por la  
25 acumulación de aglomerados sobre la rejilla. La parada del reactor es necesaria para retirar los grandes aglomerados depositados sobre la rejilla.

El análisis del polvo muestra 7 por ciento de fracciones por debajo de 300  $\mu$  cuya densidad es 0,91. El intervalo de densidad (según se mide de acuerdo con la definición C con X = 90 e Y = 10) medido mediante tamizado era 0,008.

30

### Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la temperatura se incrementó hasta 83 grados centígrados y la velocidad de producción se incrementó hasta 150 kg/h.

35

El catalizador se inyecta a una velocidad de 50 g/h. Un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918, un índice del fundido de 1,3 g/10 minutos bajo una carga de 2,16 kg a 190°C, se fabrica con un rendimiento que se estabiliza a 150 kg/h, un día y medio después del inicio de la reacción. Se aprecia que la relación de velocidad de alimentación de hexeno a etileno requerida para dar al producto la especificación anterior es solo 0,115 kg de hexeno por kg de etileno. El funcionamiento del procedimiento es muy uniforme sin aglomerados. El análisis del polvo muestra que la fracción de polvo por debajo de 300  $\mu$  es menor que 3% y que su densidad está por encima de 0,916. La fracción de partículas gruesas por encima de 1600  $\mu$  es menor que 2% en peso. El intervalo de densidad medido mediante tamizado es 0,004.

### 45 Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2, excepto que se buscaba una velocidad de producción superior con un nivel de condensación en el reactor de 8% en peso en relación con el gas en circulación.

50 El catalizador se inyectó a una velocidad de 80 g/h. Un polietileno lineal de baja densidad con una densidad de 0,918, un índice del fundido de 1,3 g/10 minutos bajo una carga de 2,16 kg a 190°C se fabrica con un rendimiento que se estabiliza a 250 kg/h, dos días después del inicio de la reacción. El funcionamiento del procedimiento es muy uniforme sin aglomerados. El análisis del polvo muestra que la fracción de polvo por debajo de 300  $\mu$  es menor que 3% y que su densidad está por encima de 0,916. La fracción de partículas gruesas por encima de 1600  $\mu$  es menor que  
55 2% en peso. El intervalo de densidad medido mediante tamizado es 0,0025.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para controlar un procedimiento de (co)polimerización en reactor de lecho fluidizado continuo que comprende:

- (i) extraer del reactor una corriente de reciclado caliente que comprende un monómero principal y al menos otro reaccionante sin reaccionar,
- 10 (ii) enfriar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclado extraída de dicho reactor, y
- (iii) reciclar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclado enfriada que comprende el monómero principal y el reaccionante o los reaccionantes sin reaccionar a través de la zona de polimerización de dicho reactor en presencia de un catalizador de polimerización bajo condiciones reactivas,

15 **caracterizado** porque dicho procedimiento de control consiste en controlar el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero, de modo que el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero se mantenga por debajo de 0,0028, en donde el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero significa el valor absoluto de la diferencia de densidad en  $\text{g/cm}^3$  entre la densidad media del material con un tamaño de partícula por encima del X% de volumen acumulativo del volumen/la distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero (agregado) que salen del reactor y la densidad media de la totalidad de dichas partículas de polímero (agregado) que salen del reactor, estando X comprendido entre 80 y 99.

25 2. Procedimiento para controlar un procedimiento de (co)polimerización en reactor de lecho fluidizado continuo que comprende:

- (i) extraer del reactor una corriente de reciclado caliente que comprende un monómero principal y al menos otro reaccionante sin reaccionar,
- 30 (ii) enfriar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclado extraída de dicho reactor, y
- (iii) reciclar parte o la totalidad de dicha corriente de reciclado enfriada que comprende el monómero principal y el reaccionante o los reaccionantes sin reaccionar a través de la zona de polimerización de dicho reactor en presencia de un catalizador de polimerización bajo condiciones reactivas,

35 **caracterizado** porque dicho procedimiento de control consiste en controlar el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero, de modo que el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero se mantenga por debajo de 0,0028, en donde el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero significa el valor absoluto de la diferencia de densidad en  $\text{g/cm}^3$  entre la densidad media del material con un tamaño de partícula por debajo del Y% de volumen acumulativo del volumen/la distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero (agregado) que salen del reactor y la densidad media de la totalidad de dichas partículas de polímero (agregado) que salen del reactor, estando Y comprendido entre 20 y 1.

45 3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el intervalo de densidad de las partículas de polvo de polímero se mantiene por debajo de 0,0025, más preferiblemente por debajo de 0,0023.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador usado produce una densidad SPAN de las partículas de polvo de polímero mayor que 0,0035, preferiblemente mayor que 0,004, bajo las siguientes condiciones de polimerización:

- 50 a. producción de copolímero de etileno-hexeno-1 en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa continua
- b. temperatura de trabajo de polimerización de 72°C
- 55 c. presión de trabajo de polimerización de 20 bares
- d. falta de velocidad de condensación
- e. índice del fundido (2,16) del polímero producido igual a 1,2 (según se mide de acuerdo con ASTM-D-1238/método B)
- 60 f. densidad del polímero producido igual a 0,918  $\text{g por cm}^3$  (recocido/según se mide de acuerdo con ASTM-D-2839).

65 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es un metaloceno.

## ES 2 275 024 T3

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las velocidades de producción de polimerización son iguales a o superiores que 100 kg de polímero por hora, preferiblemente superiores que 150 kg/hora.

5 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el control del intervalo de densidad se obtiene a través del control de la velocidad de condensación y/o de la temperatura de polimerización.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la reducción del intervalo de densidad se obtiene incrementando la velocidad de condensación y/o incrementando la temperatura de polimerización.

10 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el monómero principal es etileno o propileno, preferiblemente etileno.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65