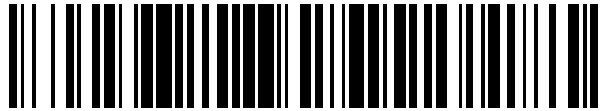


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 270**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10795676 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2382248**

54 Título: **Procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179790

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

05.03.2013

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es:

SLAWINSKI, MARTINE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 397 270 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 para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una resina de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo en presencia de un catalizador de polimerización sencillo, en el que dicho catalizador de polimerización es un catalizador de polimerización de sitio único. Preferentemente, dicho catalizador de polimerización consiste en un catalizador de metalloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte inorgánico. Dicho catalizador de polimerización consiste en dos fracciones de partículas sobre soporte, y en particular dos fracciones que tienen diferentes propiedades físicas, sobre las cuales se inmoviliza dicho catalizador de metalloceno-
10 alumoxano.

Antecedentes de la invención

15 Las resinas de polietileno que tienen características bimodales incluyen resinas que comprenden dos componentes que tienen diferentes propiedades, tales como por ejemplo dos componentes de diferente peso molecular, es decir, un componente con un componente de peso molecular relativamente elevado (HMW) y un componente con un componente de peso molecular bajo (LMW); dos componentes de diferentes densidades; y/o dos componentes que presentan diferentes productividades o velocidades de reacción con respecto al co-monómero.

El uso de catalizadores de metalloceno en el procedimiento de polimerización o en el procedimiento de co-polimerización de etileno es un desarrollo relativamente reciente. En general, se han descrito procedimientos para producir poliolefinas bimodales y polietileno bimodal, en particular en presencia de catalizadores de metalloceno.

20 Se pueden preparar las resinas de polietileno bimodal de acuerdo con diferentes procedimientos. Los productos de polietileno bimodal se pueden preparar, por ejemplo, por medio de mezcla física de diferentes productos de poliolefina monomodal que se producen de manera independiente. No obstante, un problema con los productos bimodales producidos físicamente es que normalmente contienen niveles elevados de geles.

25 De manera alternativa, el polietileno bimodal también se puede preparar por medio de polimerización secuencial en dos reactores separados que se encuentran interconectados en serie. En dicho procedimiento de polimerización secuencial en un reactor, uno de los dos componentes de la mezcla bimodal se produce bajo un conjunto de condiciones mantenidas en el primer reactor, y es transferido al segundo reactor en el cual, bajo un conjunto de condiciones diferentes de las del primer reactor, se produce el segundo componente que presenta propiedades diferentes (por ejemplo, peso molecular, densidad, etc.) de las del primer componente.

30 No obstante, por medio del uso de sistemas de catalizador basados en metalloceno para catalizar la preparación de polietileno bimodal en reactores conectados en serie, se pueden generar fracciones poliméricas que resulten difíciles de mezclar unas con otras. Un problema asociado a los productos de polietileno bimodal conocidos es que los componentes individuales de polietileno son demasiado diferentes en cuanto a peso molecular y densidad, de manera que no se pueden mezclar de forma homogénea unos con otros como sería deseable. Como consecuencia de ello, en ocasiones, son necesarias condiciones de extrusión severas o extrusiones repetidas, de manera que
35 tenga lugar una degradación parcial del producto final y/o coste adicional. De este modo, no se logran las propiedades óptimas mecánicas y de procesado en el producto final de poliolefina. De igual forma, el tamaño de las partículas poliméricas bimodales producidas puede no ser suficientemente uniforme, y además, la segregación del polímero durante el almacenamiento y la transferencia pueden generar productos no homogéneos.

40 Otra técnica para preparar polietileno bimodal consiste en preparar resinas de polietileno bimodal en un reactor sencillo. La producción de polietileno con una distribución de peso molecular bimodal (MWD) en un reactor sencillo ha constituido un objetivo de la industria de poliolefinas, debido a que las configuraciones de reactor sencillo son significativamente más baratas de construir, presentan una mejor capacidad de operación y permiten transiciones de producto más rápidas que las configuraciones de multi-reactor. El reactor sencillo también se puede usar para
45 producir una gama de productos más amplia que en el caso de un conjunto de reactores en cascada.

Las resinas de polietileno bimodales se pueden preparar en un reactor sencillo por medio del empleo de dos catalizadores separados y distintos en el mismo reactor, produciendo cada uno de ellos un componente de polietileno que tiene determinadas propiedades. En un ejemplo, se puede producir polietileno bimodal por medio de la combinación de dos catalizadores diferentes de sitio único en un reactor sencillo, tal y como se describe por
50 ejemplo en el documento WO 2006/045738.

En otro ejemplo, el documento WO 95/11264 divulga un procedimiento para la preparación de mezclas de polietileno que comprenden un componente de peso molecular elevado y un componente de peso molecular bajo. El sistema de catalizador usado en el presente procedimiento contiene dos metales de transición diferentes, uno de los cuales es un metalloceno, y el otro de los cuales no es un metalloceno. Las mezclas resultantes engloban un amplio
55 espectro de composiciones de producto, determinado por las fracciones en peso y los pesos moleculares de los componentes individuales.

De manera alternativa, se puede usar un sistema sencillo de catalizador de doble sitio para producir polietileno bimodal en un reactor sencillo, como se describe por ejemplo en el documento WO 2004/029101.

La patente de Estados Unidos 6218330 divulga la producción de un polímero bimodal en un reactor sencillo con un catalizador sencillo, en el que el catalizador es apto para isomerización.

5 No obstante, un problema de la preparación de polietileno bimodal en un reactor sencillo, es que la reacción de catálisis puede resultar difícil de controlar, y que se requieren sistemas catalíticos altamente sofisticados.

A la vista de lo anterior, sigue siendo necesario en la técnica proporcionar un procedimiento mejorado para preparar un producto de polietileno bimodal con un mejor control y comodidad en un reactor sencillo. En particular, resulta deseable encontrar modos de preparación de polietileno bimodal homogéneo en un reactor sencillo que tenga propiedades deseadas y controlables.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para preparar catalíticamente un producto de polietileno bimodal que tiene características bimodales en un reactor de bucle sencillo. De acuerdo con la presente invención, la reacción de catálisis en dicho reactor de bucle está basada en el uso de un catalizador de polimerización sencillo, que es un catalizador de polimerización de sitio único, y en particular un catalizador basado en metaloceno.

En particular, la invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo, que comprende polimerizar monómero de etileno, y de manera opcional uno o más co-monómeros de olefina, en presencia de un catalizador de polimerización heterogéneo sencillo que consiste en un catalizador de metaloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte poroso particular, en el que dicho metaloceno comprende únicamente un metal de transición, en el que dicho soporte poroso en forma de partículas consiste en un primer soporte de fracción y un segundo soporte de fracción, y en el que dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico.

En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho soporte es un soporte de sílice poroso en forma de partículas.

En una realización, se proporciona un procedimiento en el que dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico seleccionado entre el grupo que comprende diámetro mediano de partícula, diámetro medio de poro, volumen medio de poro y área superficial.

En otra realización, la invención también proporciona un procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo, que comprende polimerizar un monómero de etileno, y de manera opcional uno o más co-monómeros de olefina, en presencia de un catalizador de polimerización heterogéneo sencillo que consiste en un catalizador de metaloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte poroso en forma de partículas, en el que dicho metaloceno comprende únicamente un metal de transición, en el que dicho catalizador de polimerización consiste en un primer catalizador de fracción y un segundo catalizador de fracción, y en el que dicho primer catalizador de fracción difiere de dicho segundo catalizador de fracción en al menos un parámetro físico, y en particular en el diámetro mediano de partícula.

De manera inesperada, los solicitantes han mostrado que incluso si el procedimiento está basado en el uso de un catalizador de polimerización sencillo que tiene únicamente un tipo de sitio catalíticamente activo, el presente procedimiento todavía permite preparar, en un reactor sencillo, productos poliméricos que presentan propiedades bimodales deseadas y controlables. Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento mejorado para preparar un producto de polietileno bimodal, en el que es posible manejar las características bimodales del producto de polietileno en base a las propiedades físicas del catalizador y de su soporte, y en particular mediante el control de las propiedades y la estructura del catalizador y su soporte incluyendo la morfología del catalizador y su soporte y la granulometría, sin modificar el sitio catalíticamente activo de dicho catalizador. La presente invención permite adaptar las propiedades de los productos de polietileno bimodales, por ejemplo, con respecto a peso molecular, densidad, fracciones en peso o incorporación de co-monómero, para obtener productos de polietileno bimodal que tienen excelentes propiedades.

Además, como resultado de la catálisis en un reactor sencillo, el producto presenta una homogeneidad de composición entre partículas muy mejorada. Esto es debido a que el propio catalizador proporciona sitios para la catálisis de cada uno de los componentes, en las condiciones constantes de procedimiento y en el entorno de un reactor. De igual forma, la generación de productos de polietileno bimodal en un reactor sencillo alivia la necesidad de una etapa de mezcla por separado, y permite que los productos sean generados de manera más rápida y eficaz con un coste de producción más bajo.

En otro aspecto, la invención se refiere a un producto de polietileno bimodal que se puede obtener o que se obtiene llevando a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. El producto de polietileno que se produce de acuerdo con la invención es un producto de polietileno bimodal, que comprende dos fracciones de polietileno diferentes,

cuyas propiedades se pueden adaptar de acuerdo con el presente procedimiento por medio de la selección de las propiedades del catalizador de polimerización. Las dos fracciones de polietileno se pueden caracterizar, entre otros, por un peso molecular mediano o medio diferente, densidades diferentes, introducción de co-monomero diferente, polidispersidad diferente y estereo-especificidad diferente.

- 5 En una realización preferida, se proporciona un procedimiento, en el que dicho metaloceno presenta la fórmula (I) o (II)



para metalocenos no unidos; o



- 10 para metalocenos unidos.

en la que cada Ar está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, y fluorenilo; y en la que Ar se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio;

en la que cada Q está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en la que R'' es una unión entre los dos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, en la que dicho R'' se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes que están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

En otra realización, se proporciona un procedimiento en el que dicho alumoxano presenta la fórmula (III) o (IV)



- 30 para alumoxanos lineales y oligoméricos; o



para alumoxanos cíclicos oligoméricos

en la que x es 1-40, y es 3-40 y cada R está seleccionado de forma independiente entre alquilo C₁-C₈.

- 35 En una realización preferida, M es circonio. En otras palabras, en una realización preferida, dicho metaloceno comprende el metal de transición circonio.

En otra realización preferida, dicho alumoxano es metilalumoxano.

Con la perspicacia de mostrar mejor las características de la invención, a continuación se describen algunas realizaciones preferidas.

Descripción detallada de la invención

- 40 Antes describir el presente procedimiento y los productos de la invención, debe entenderse que la presente invención no se encuentra limitada a procedimientos particulares, componentes, productos o combinaciones descritos, ya que dichos procedimientos, componentes, productos y combinaciones, por supuesto, pueden variar. También debe entenderse que no se pretende que la terminología usada en el presente documento sea limitante, ya que el alcance de la presente invención se encuentra únicamente limitado por las reivindicaciones adjuntas.

- 45 Según se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen tanto singular como plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Los términos "comprender", "comprende" y "formado por" según se usan en el presente documento son sinónimos de "incluir", "incluye" o "contener", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros,

elementos o etapas de procedimiento adicionales. Se apreciará que los términos "comprender", "comprende" y "formado por" según se usan en el presente documento comprenden los términos "consistir en", "consiste" y "consiste en".

5 La citación de los intervalos numéricos por medio de los puntos finales incluye todos los números y fracciones subsumidas dentro de los respectivos intervalos, así como también los puntos finales citados.

Todos los documentos citados en la presente memoria descriptiva se incorporan por referencia en su totalidad en el presente documento.

10 A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, presentan el significado que se entiende comúnmente por parte del experto en la técnica al cual pertenece la presente invención. Por medio de una guía adicional, las definiciones de los términos se encuentran incluidas para apreciar mejor las consideraciones de la presente invención.

15 A continuación se describe más la presente invención. En los siguientes capítulos, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de este modo se puede combinar con otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, se puede combinar cualquier característica indicada como preferida o ventajosa con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

20 La referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva a "una realización" significa que se incluye una característica o estructura particular, descrita en conexión con la realización, en al menos una realización de la presente invención. De este modo, las apariciones de la frase "en una realización" en varios momentos a lo largo de la presente memoria descriptiva no necesariamente se refieren todas a la misma realización, pero puede darse el caso de que sí lo hagan. Además, se pueden combinar las características o estructuras particulares de cualquier manera posible, como resultará evidente para el experto en la técnica a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, mientras algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas pero no otras de las características incluidas en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de las características de diferentes realizaciones se encuentran dentro del alcance de la invención y forman diferentes realizaciones, como entenderían los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, se pueden usar cualesquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

30 La presente invención va destinada a un procedimiento para preparar, en un reactor sencillo, productos de polietileno bimodal, que presentan características bimodales controlables, basado en el uso de un catalizador de polimerización heterogéneo sencillo, en el que dicho catalizador de polimerización es un catalizador de polimerización de sitio único, y en particular un catalizador de polimerización que comprende un metal de transición que preferentemente es titanio, circonio, hafnio o vanadio.

35 Se pretende que el término "sencillo" según se usa en catalizador de polimerización sencillo se refiera a un catalizador sencillo basado en metaloceno. En otras palabras, el presente procedimiento de polimerización se lleva a cabo en presencia de un tipo de catalizador; todas las partículas de catalizador comprenden los mismos componentes de metaloceno y alumoxano y un soporte que tiene los mismos elementos químicos, por ejemplo, sílice.

40 El término "heterogéneo" según se usa en catalizador de polimerización heterogéneo se refiere al hecho de que el catalizador de polimerización de acuerdo con la invención comprende una distribución de partículas que, todas ellas, comprenden los mismos componentes de metaloceno y alumoxano y un soporte que tiene los mismos elementos químicos (por ejemplo, sílice), pero presentan diferentes propiedades físicas.

El término "físico" o la expresión "propiedades físicas" se usa en el presente documento para hacer referencia a propiedades o parámetros del catalizador de polimerización, pero no se pretende hacer referencia a los elementos químicos que forman el catalizador.

45 La expresión catalizador de polimerización de "sitio único" en el presente contexto hace referencia a un catalizador de polimerización que únicamente tiene un tipo de sitio catalíticamente activo.

De acuerdo con la invención, se puede preparar un producto de polietileno bimodal usando un catalizador de polimerización que esencialmente consiste en dos fracciones que tienen un mismo tipo de sitio catalíticamente activo, que son físicamente diferentes y/o que presentan propiedades físicas diferentes.

50 La reacción de polimerización tal y como se ha descrito anteriormente se lleva a cabo en un reactor de bucle usando cualquier procedimiento convencional de polimerización de olefinas, tal como bajo condiciones de suspensión, estando normalmente el polímero producido en forma de partículas sólidas que se encuentran suspendidas en un diluyente. La reacción se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de venenos de catalizador, tales como humedad, con una cantidad eficaz catalíticamente del catalizador a una temperatura y presión de reacción apropiadas. De manera más particular, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal
55 en un reactor de bucle sencillo, que comprende las etapas de:

(a) alimentar el monómero de etileno, un diluyente líquido de hidrocarburo, de manera opcional hidrógeno, y de manera opcional uno o más co-monómeros de olefina en el interior de dicho reactor de bucle;

(b) alimentar un catalizador de polimerización heterogéneo sencillo en el interior de dicho reactor de bucle;

5 (c) polimerizar dicho monómero de etileno y, de manera opcional, dicho uno o más co-monómeros de olefina para producir una suspensión de producto de polietileno bimodal en dicho diluyente en dicho reactor de bucle;

(d) permitir que dicha suspensión se deposite en una o más patas de deposición conectadas a dicho reactor de bucle;

10 (e) descargar la suspensión depositada de dicha una o más patas de deposición fuera de dicho reactor de bucle;

15 en el que dicho catalizador de polimerización heterogéneo consiste en un catalizador de metaloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte poroso, en el que dicho metaloceno comprende únicamente un metal de transición, en el que dicho soporte poroso en forma de partículas consiste en un primer soporte de fracción y un segundo soporte de fracción, y en el que dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico.

20 En otra realización, la invención también proporciona un procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo como el proporcionado anteriormente, en el que dicho catalizador de polimerización heterogéneo sencillo consiste en un catalizador de metaloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte poroso, en el que dicho metaloceno comprende únicamente un metal de transición, en el que dicho catalizador de polimerización consiste en un primer catalizador de fracción y un segundo catalizador de fracción, y en el que dicho primer catalizador de fracción difiere de dicho segundo catalizador de fracción en al menos un parámetro físico.

25 "Polietileno bimodal" o "producto de polietileno bimodal" según se usa en el presente documento se refiere a una resina de polietileno bimodal que comprende dos componentes que tienen propiedades diferentes, tales como por ejemplo, dos componentes de peso molecular diferente; dos componentes de densidades diferentes; y/o dos componentes que tienen productividades o velocidades de reacción diferentes con respecto al co-monómero. En un ejemplo, una de dichas fracciones tiene un peso molecular más elevado que la otra fracción citada. En otro ejemplo, una de dichas fracciones tiene una densidad mayor que la otra fracción citada. No obstante, la invención no se encuentra únicamente limitada a la regulación de los pesos moleculares bimodales o densidades, sino que se puede
30 usar para la regulación bimodal de otros aspectos de los productos de resina, tales como, pero sin limitarse a, introducción del co-monómero, polidispersidad, estereo-especificidad, etc.

El producto recuperado es un producto de polietileno bimodal granular, también denominado producto de polietileno bimodal en forma de partículas. Se pretende que la expresión "en forma de partículas" en el presente contexto haga referencia a partículas.

35 Posteriormente, el producto de polietileno bimodal anteriormente comentado se puede proporcionar a un dispositivo de extrusión, de manera opcional en combinación con uno o más aditivos, tales como, pero sin limitarse a, anti-oxidantes, agentes anti-UV, agentes anti-estáticos, agentes coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de procesado, colorantes, pigmentos, etc. La cantidad total de estos aditivos generalmente no excede de 10 partes, preferentemente 5 partes, en peso por cada 100 partes en peso del producto final sometido a extrusión.

40 En una realización preferida, la polimerización de etileno incluye, pero sin limitarse a, la homopolimerización de etileno, copolimerización de etileno y un co-monómero de 1-olefina superior tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. En una realización particularmente preferida de la presente invención, dicho co-monómero es 1-hexeno.

45 De acuerdo con la invención, etileno polimeriza en un diluyente líquido en presencia de un catalizador de polimerización como se ha definido en el presente documento, de manera opcional un co-monómero, de manera opcional hidrógeno y de manera opcional otros aditivos, produciendo de este modo una suspensión de polimerización que comprende polietileno bimodal.

50 Según se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de polimerización" o "suspensión polimérica" o el término "suspensión" significa sustancialmente una composición de multi-fase que incluye al menos sólidos poliméricos y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos incluyen un catalizador y una olefina polimerizada, en el presente caso un polietileno bimodal. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, monómero disuelto tal como etileno, co-monómero, agentes de control de peso molecular, tal como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes anti-obstrucción, neutralizantes y otros aditivos de procedimiento.

55 Los diluyentes apropiados se conocen bien en la técnica e incluyen, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos

disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, C12 o inferiores, hidrocarburos aromáticos o alicíclicos saturados C5 a C9 o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. No obstante, debería estar claro a partir de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

Según se usa, la persona experta en la técnica apreciará que la naturaleza, las cantidades y concentraciones de los monómeros proporcionados anteriormente, co-monómeros, catalizador de polimerización, y compuestos adicionales para la polimerización así como también el tiempo de polimerización y las condiciones de reacción pueden variar dependiendo del producto de polietileno bimodal deseado.

El presente procedimiento está basado en la polimerización de monómero de etileno en presencia de un catalizador de polimerización heterogéneo sencillo que consiste en un catalizador de metaloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte poroso en forma de partículas o vehículo. De acuerdo con la presente invención, las propiedades físicas del catalizador y su soporte influyen en gran medida en el rendimiento del catalizador.

La expresión "catalizador de polimerización" y el término "catalizador", según se usan en el presente documento, son sinónimos. Según se usa en el presente documento, el catalizador de polimerización es una estructura de catalizador que fluye libremente y en forma de partículas, en una forma que comprende partículas secas. Se puede considerar que el catalizador de polimerización consiste en una población de partículas de catalizador. Esta población de partículas de catalizador puede estar dividida en esencialmente dos fracciones (también denominadas dos partes o dos sub-poblaciones). Las partículas de catalizador que pertenecen a la primera fracción son denominadas en el presente documento "primer catalizador de fracción"; mientras que las partículas que pertenecen a una segunda fracción son denominadas "segundo catalizador de fracción". Por tanto, la expresión "catalizador de fracción" se refiere a partículas de catalizador que pertenecen a o que están categorizadas como fracción (parte) del catalizador de polimerización.

En una realización, el soporte o vehículo es un sólido orgánico o inorgánico e inerte, que es químicamente no reactivo con ninguno de los componentes del catalizador convencional de metaloceno. Materiales de soporte apropiados para el catalizador sobre soporte de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como también óxidos de sílice y uno o más óxidos de metales del Grupo 2 a 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más de óxidos de metal del Grupo 12 ó 13 son materiales de soporte preferidos. Ejemplos preferidos de dichos óxidos mixtos son sílice-alúminas. El más preferido es un soporte de sílice.

El soporte es un soporte poroso en forma de partículas y se puede considerar que consiste en una población de partículas de soporte. En analogía con el catalizador referido anteriormente, la presente población de partículas de soporte se puede dividir también esencialmente en dos fracciones. Las partículas de soporte que pertenecen a la primera fracción son denominadas en el presente documento como "primer soporte de fracción"; mientras que las partículas de soporte que pertenecen a la segunda fracción son denominadas en el presente documento "segundo soporte de fracción". Por tanto, la expresión "soporte de fracción" se refiere a partículas que pertenecen a o que están categorizadas como fracción (parte) del catalizador de polimerización.

Antes de su uso, si se desea, se puede someter el material de soporte a tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Los pre-tratamientos térmicos típicos se llevan a cabo a una temperatura de 30 a 1000 °C durante un tiempo de 10 minutos a 50 horas, en atmósfera inerte o bajo presión reducida.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento de polimerización en el que se usa el catalizador de polimerización que comprende un soporte poroso que consiste en un primer soporte de fracción y un segundo soporte de fracción. De acuerdo con una realización particular, dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico seleccionado entre el grupo que comprende diámetro mediano de partícula, diámetro medio de poro, volumen medio de poro y área superficial. Estos parámetros físicos, así como los procedimientos usados para medir estos parámetros, resultan bien conocidos en la técnica de los soportes porosos y por tanto no se describen con detalle en el presente documento.

En una realización, dicho primer soporte de fracción presenta un diámetro mediano de partícula que es significativamente diferente del diámetro mediano de partícula del segundo soporte de fracción.

El "diámetro mediano partícula" de un soporte, según se usa en el presente documento, se refiere esencialmente al diámetro de partícula del soporte para cual cincuenta por ciento de las partículas presenta un diámetro menor que el valor dado. Este parámetro se puede medir por medio de análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern tras haber puesto el soporte en suspensión en un disolvente.

En una realización particular, se proporciona un procedimiento en el que la diferencia entre el diámetro mediano de partícula de dicho primer soporte de fracción y el diámetro mediano de partícula de dicho segundo soporte de

fracción es de al menos 15 μm , y por ejemplo de al menos 20 μm , al menos 30 μm o al menos 40 μm .

En otras realizaciones, el soporte del catalizador de polimerización, tal y como se define en el presente documento, presenta una o más de las siguientes propiedades.

5 En una realización, se proporciona un procedimiento en el que la diferencia entre el diámetro medio de poro de dicho primer soporte de fracción y el diámetro medio de poro de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 30 \AA , y por ejemplo al menos 50 \AA o de al menos 75 \AA .

En otra realización, se proporciona un procedimiento en el que la diferencia entre el volumen medio de poro de dicho primer soporte de fracción y el volumen medio de poro de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 0,2 ml/g, y por ejemplo de al menos 0,5 ml/g, al menos 75 ml/g o al menos 1 ml/g.

10 En otra realización, se proporciona un procedimiento en el que la diferencia entre el área superficial de dicho primer soporte de fracción y el área superficial de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 100 m^2/g , y por ejemplo de al menos 150 m^2/g o de al menos 250 m^2/g .

15 Considerando las realizaciones anteriores, el presente procedimiento permite proporcionar polietileno bimodal que tiene una distribución deseada de peso molecular y que muestra una aptitud de mezcla mejorada de los componentes de polietileno individuales por medio de la selección cuidadosa de las propiedades físicas del primer soporte de fracción y del segundo soporte de fracción. Las cantidades relativas de la primera fracción de catalizador y de la segunda fracción de catalizador en el catalizador total de polimerización dependen de las propiedades deseadas de la resina bimodal final. La proporción en peso de dicho primer catalizador de fracción y dicho segundo catalizador de fracción en dicho catalizador de polimerización, o en otras palabras la proporción en peso de dicho primer soporte de fracción con respecto a dicho segundo soporte de fracción en dicho catalizador de polimerización, puede estar comprendida entre 90/10 y 10/90, y puede por ejemplo comprender aproximadamente 50/50.

20 En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento de polimerización en el que se usa un catalizador de polimerización que consiste en un primer catalizador de fracción y un segundo catalizador de fracción, en el que dicho primer catalizador de fracción y dicho segundo catalizador de fracción presentan un mismo tipo de sitio catalíticamente activo, pero en el que dicho primer catalizador de fracción difiere físicamente de dicho segundo catalizador de fracción.

25 En una realización preferida, se proporciona un procedimiento en el que dicho primer catalizador de fracción difiere de dicho segundo catalizador de fracción en el diámetro mediano de partícula. El "diámetro mediano de partícula" o "d50" de un catalizador, tal y como se usa en el presente documento, se refiere esencialmente al mismo parámetro y se refiere al diámetro de partícula del catalizador para el cual cincuenta por ciento de las partículas presenta un diámetro menor que d50. De manera general, el d50 del catalizador se mide por medio de análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern después de haber puesto el catalizador en suspensión en un disolvente tal como por ejemplo ciclohexano.

30 En una realización, la diferencia entre el diámetro mediano de partícula de dicho primer catalizador de fracción y el diámetro mediano de partícula de dicho segundo catalizador de fracción es de al menos 15 μm , y por ejemplo de al menos 20 μm , al menos 30 μm o al menos 40 μm .

En otra realización, la invención proporciona un procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo como se ha proporcionado anteriormente, en el que dicho catalizador de polimerización aplicado en el presente procedimiento se prepara por medio de un procedimiento que comprende las etapas:

40 - preparar dicho soporte poroso en forma de partículas que comprende una primer soporte de fracción y un segundo soporte de fracción en el que el primer soporte de fracción difiere del segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico, preferentemente seleccionado entre el grupo que comprende el diámetro mediano de partícula, diámetro medio de poro, volumen medio de poro y área superficial como se proporciona en el presente documento;

45 - activar dicho soporte poroso en forma de partículas haciendo reaccionar un soporte poroso en forma de partículas con alumoxano; y

- hacer reaccionar dicho soporte poroso en forma de partículas activado con un metaloceno.

50 A continuación, se hace referencia al catalizador aplicado en el procedimiento de acuerdo con la invención. El término "catalizador" según se usa en el presente documento, se define como una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de la reacción química sin que se consuma el mismo en la reacción. La expresión "catalizador de polimerización" y el término "catalizador" se pueden considerar sinónimos en el presente documento. Los catalizadores usados en la invención son catalizadores basados en metaloceno.

Según se usa en el presente documento, el término "metaloceno" se refiere a un complejo de metal de transición con estructura coordinada, que consiste en un átomo de metal unido a uno o más ligandos. Los metalocenos que se usan de acuerdo con la invención están representados por medio de la fórmula (I) ó (II):



o



5 en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos no unidos y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos unidos;

en la que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) ó (II) tiene un Ar unido a M que puede ser igual o diferente uno de otro;

10 en la que Ar es un anillo aromático, grupo o resto y en la que cada Ar está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes, cada uno escogido de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende
15 B, Si, S, O, F, Cl y P;

en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio.

20 en la que cada Q está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

25 en el que R'' es un grupo divalente o un resto de unión entre los dos grupos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, en el que dicho R'' se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes que están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

30 Se pretende q la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono", según se usa en el presente documento, se refiera a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$; arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o cualquiera de sus combinaciones. Los grupos hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo.

35 Átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomo de halógeno, flúor y cloro y resultan preferidos.

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento en el que se polimeriza un monómero de etileno en presencia de un metaloceno unido o no unido. "Metalocenos unidos" según se usa en el presente documento, son metalocenos en los que dos ligandos aromáticos de metal de transición, indicados como Ar en la fórmula (I) y (II) (es decir, dos grupos ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo) están unidos de forma covalente o conectados por medio de una unión estructural. Dicha unión estructural, denotada como R'' en la fórmula (I) y (II) confiere estereo-rigidez al metaloceno, es decir, el movimiento libre de los ligandos de metal se encuentra restringido. De acuerdo con la invención, el metaloceno unido consiste en un estereoisómero meso o racémico.

45 En una realización preferida, los metalocenos que se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención están representados por medio de la fórmula (I) o (II) como se ha comentado anteriormente,

50 en la que Ar es como se ha definido anteriormente, y en la que ambos Ar son iguales y están seleccionados entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo y fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un grupo hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido anteriormente, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento;

en la que M es como se ha definido anteriormente, y preferentemente es circonio,

en la que Q es como se ha definido anteriormente, y preferentemente ambos Q son iguales y están seleccionados

entre el grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y preferentemente son cloruro, y

en la que R", cuando se encuentra presente, es como se ha definido anteriormente y preferentemente está seleccionado entre el grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀ y un silicio, y en el que R" se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes cada uno seleccionado de forma independiente entre el grupo que

5 consiste en un halógeno, un grupo hidrosililo o un grupo SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento.

En otra realización preferida, los metallocenos que se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención están representados por medio de la fórmula (I) o (II) como se ha comentado anteriormente,

10 en la que Ar es como se ha definido anteriormente, y en la que ambos Ar son diferentes y están seleccionados entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo y fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un grupo hidrosililo, un grupo SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido anteriormente, y un hidrocarbilo que tiene

15 de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento;

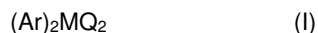
en la que M es como se ha definido anteriormente, y preferentemente es circonio,

en la que Q es como se ha definido anteriormente, y preferentemente ambos Q son iguales y están seleccionados entre el grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y preferentemente son cloruro, y

20 en la que R", cuando se encuentra presente, es como se ha definido anteriormente y preferentemente está seleccionado entre el grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀ y un silicio, y en el que R" se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes cada uno seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en un halógeno, un grupo hidrosililo o un grupo SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento.

25 En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metalloceno es un metalloceno no unido.

En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metalloceno es un metalloceno no unido de fórmula (I):



30 en la que dichos dos Ar que están unidos a M son el mismo y están seleccionados entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo y tetrahidroindenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionado cada uno de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno e hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento;

35 en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio; y

en la que ambos Q son el mismo y están seleccionados entre el grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y preferentemente son cloruro.

40 En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metalloceno es un metalloceno no unido seleccionado entre el grupo que comprende dicloruro de bis(iso-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio y dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio; y preferentemente

45 seleccionado entre el grupo que consiste en dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio.

En otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metalloceno es un metalloceno unido.

En una realización preferida la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metalloceno es un metalloceno unido de fórmula (II)



50 en la que dichos dos Ar que están unidos a M son el mismo y están seleccionados entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo y tetrahidroindenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que

consiste en halógeno y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento;

en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

5 en el que ambos Q son el mismo y están seleccionados entre el grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y preferentemente son cloruro, y

10 en la que R" está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, y un silicio, y en el que dicho R" se encuentra opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento.

15 En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno unido seleccionado entre el grupo que comprende dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il)circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-1H-ciclopenta[a]naftalen-3-il)circonio, dicloruro de ciclohexilmetilsililen bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-metil-inden-1-il]circonio y dicloruro de dimetilsililen bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-(ciclohexilmetil)inden-1-il]circonio.

En otra realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno de fórmula (II)



20 en la que dichos dos Ar que están unidos a M son diferentes y están seleccionados entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo y fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento;

25 en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en la que ambos Q son el mismo y están seleccionados entre el grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y preferentemente son cloruro, y

30 en la que R" está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, y un silicio, y en la que dicho R" se encuentra opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en halógeno, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento.

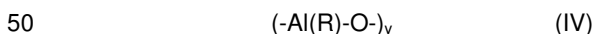
35 En otra realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno unido seleccionado entre el grupo que comprende dicloruro de difenilmetilen (3-t-butil-5-metil-ciclopentadienil)(4,6-di-t-butil-fluorenil)circonio, dicloruro de di-p-clorofenilmetilen (3-t-butil-5-metil-ciclopentadienil)(4,6-di-t-butil-fluorenil)circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil) (fluoren-9-il)circonio, dicloruro de dimetilmetilen (ciclopentadienil)(2,7-diterc-butil-fluoren-9-il)circonio, dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio, dicloruro de difenilmetilen [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)] (2,7-diterc-butil-fluoren-9-il)circonio, dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-terc-butil-2-metilciclopentadienil)] (3,6-diterc-butil-fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio.

40 Los compuestos de metaloceno usados de acuerdo con la presente invención están inmovilizados sobre un soporte en presencia de un agente activador. En una realización preferida, se usa alumoxano como agente de activación para el metaloceno. El alumoxano se puede usar junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. Según se usa en el presente documento, el término alumoxano se usa de manera intercambiable con aluminóxano y se refiere a una sustancia, que es capaz de activar el metaloceno.

45 Los alumoxanos usados de acuerdo con la presente invención comprenden alumoxanos de alquilo cíclico y/o lineal oligomérico. En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho alumoxano presenta la fórmula (III) o (IV)



para alumoxanos lineales y oligoméricos; o



para alumoxanos cíclicos y oligoméricos
en la que x es 1-40, y preferentemente 10-20;

en la que y es 3-40, y preferentemente 3-20; y
en la que cada R está seleccionado de manera independiente entre alquilo C₁-C₈, y preferentemente es metilo.

5 En una realización preferida, el alumoxano es metilalumoxano. De manera general, en la preparación de alumoxanos a partir de, por ejemplo, trimetil aluminio en agua, se obtiene una mezcla de compuestos lineales y cíclicos. Los procedimientos de fabricación de alumoxano resultan bien conocidos en la técnica y, por tanto, no se describirán con detalle en el presente documento.

En una realización particular, la invención proporciona un procedimiento en el que la proporción molar de aluminio, proporcionada por el alumoxano, con respecto a metal de transición, proporcionado por el metaloceno, del catalizador de polimerización se encuentra entre 1 y 1000, y por ejemplo entre 50 500, o entre 100 y 150.

10

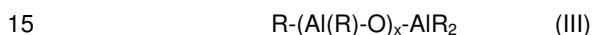
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto de polietileno bimodal en un reactor de bucle sencillo, que comprende polimerizar un monómero de etileno y de manera opcional uno o más co-monómeros de olefina en presencia de un catalizador de polimerización heterogéneo y sencillo que consiste en un catalizador de metaloceno-alumoxano inmovilizado sobre un soporte poroso en forma de partículas,
 5 en el que dicho metaloceno comprende únicamente un metal de transición,
 en el que dicho soporte poroso en forma de partículas consiste en un primer soporte de fracción y un segundo soporte de fracción, y
 10 en el que dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho soporte es un soporte de sílice porosa en forma de partículas.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico seleccionado entre el grupo que comprende diámetro mediano de partícula, diámetro medio de poro, volumen medio de poro y área superficial.
 15
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la diferencia entre el diámetro mediano de partícula de dicho primer soporte de fracción y el diámetro mediano de partícula de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 15 μm .
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, en el que la diferencia entre el diámetro medio de poro de dicho primer soporte de fracción y el diámetro medio de poro de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 30 \AA .
 20
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la diferencia entre el volumen medio de poro de dicho primer soporte de fracción y el volumen medio de poro de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 0,2 ml/g.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la diferencia entre el área superficial de dicho primer soporte de fracción y el área superficial de dicho segundo soporte de fracción es de al menos 100 m^2/g .
 25
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho catalizador de polimerización consiste en un primer catalizador de fracción y un segundo catalizador de fracción y en el que dicho primer catalizador de fracción difiere de dicho segundo catalizador de fracción en el diámetro mediano de partícula.
 30
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la diferencia entre el diámetro mediano de partícula de dicho primer catalizador de fracción y el diámetro mediano de partícula de dicho segundo catalizador de fracción es de al menos 15 μm .
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho catalizador de polimerización, se prepara por medio de un procedimiento que comprende las etapas de:
 35
- preparar dicho soporte poroso en forma de partículas que comprende un primer soporte de fracción y un segundo soporte de fracción en el que dicho primer soporte de fracción difiere de dicho segundo soporte de fracción en al menos un parámetro físico, preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en diámetro mediano de partícula, diámetro medio de poro; volumen medio de poro y área superficial;
 - 40 - activar dicho soporte poroso en forma de partículas haciendo reaccionar dicho soporte poroso en forma de partículas con alumoxano; y
 - hacer reaccionar dicho soporte poroso en forma de partículas con un metaloceno.
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho metaloceno tiene la fórmula (I) o (II)
 45
- $$(\text{Ar})_2\text{MQ}_2 \quad (\text{I})$$
- para metalocenos no unidos; o
- $$\text{R}''(\text{Ar})_2\text{MQ}_2 \quad (\text{II})$$
- para metalocenos unidos.
 50 en la que cada Ar está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, y fluorenilo; y en la que Ar se encuentra sustituido de manera opcional con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más

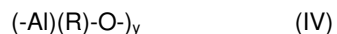
átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;
 en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio;
 en la que cada Q está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno; un
 5 hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en el
 que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende
 B, Si, S, O, F, Cl y P;

10 en la que R" es una unión entre los dos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, un
 germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, en la que dicho R" se encuentra sustituido de
 manera opcional con uno o más sustituyentes que están seleccionados cada uno de forma independiente entre el
 grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20
 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene
 de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho alumoxano tiene la
 fórmula (III) o (IV)



para alumoxanos lineales y oligoméricos; o



para alumoxanos cíclicos oligoméricos

en la que x es 1-40, y es 3-40 y cada R está seleccionado de forma independiente entre alquilo C₁-C₈.

20 13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho metaloceno comprende
 el metal de transición circonio.

14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho alumoxano es
 metilalumoxano.