

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 144**

51 Int. Cl.:

**C08G 85/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2008 E 08747536 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2144955**

54 Título: **Resinas de polietileno bimodal que tienen elevada dureza y elevada resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental**

30 Prioridad:

**04.05.2007 US 744596**

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

**13.03.2013**

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)  
P.O. BOX 674412  
HOUSTON, TX 77267, US**

72 Inventor/es:

**COFFY, TIM;  
GUENTHER, GERHARD y  
GRAY, STEVEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 398 144 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**

Resinas de polietileno bimodal que tienen elevada dureza y elevada resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polietileno, en particular polietileno de alta densidad (HDPE), y se refiere más particularmente en una realización no limitante a la producción de poliolefina que tienen una distribución bimodal del peso molecular, una resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) mejorada y dureza mejorada.

**Antecedentes de la invención**

10 Para el polietileno, y para polietileno de alta densidad (HDPE) en particular, la distribución del peso molecular (MWD) es una propiedad fundamental que determina muchas propiedades del polímero, y por tanto sus aplicaciones. Está generalmente reconocido en la técnica que la MWD de una resina de polietileno puede determinar principalmente las propiedades físicas, y en particular las mecánicas, de la resina y que proporcionar moléculas de polietileno de diferente peso molecular puede afectar significativamente a las propiedades reológicas del polietileno como conjunto.

15 Como un aumento en el peso molecular normalmente mejora las propiedades físicas de las resinas de polietileno, existe una fuerte demanda de polietileno que tenga alto peso molecular. A objeto de la presente solicitud, un polietileno de alto peso molecular es uno que tiene una  $M_n$  de al menos  $1 \times 10^5$ , típicamente de aproximadamente  $1 \times 10^5$  a aproximadamente  $1 \times 10^7$ . Sin embargo, son las moléculas de alto peso molecular las que hacen a los polímeros más difíciles de procesar. Por otro lado, una ampliación de la distribución del peso molecular tiende a mejorar el flujo del polímero cuando se está procesando a elevadas velocidades de corte. Por consiguiente, en aplicaciones que requieren una rápida transformación empleando rendimientos bastante elevados del material a través de un troquel, por ejemplo en técnicas de soplado y extrusión, la ampliación de la distribución del peso molecular permite una mejora en el procesamiento de polietileno a alto peso molecular con relación al índice de fusión bajo del polietileno, que se conoce en la técnica. Se sabe que cuando el polietileno tiene un alto peso molecular y también una amplia distribución del peso molecular, el procesamiento del polietileno se hace más fácil como resultado de la parte de bajo peso molecular y también la parte de alto peso molecular contribuye a una buena resistencia a impacto. Un polietileno de este tipo puede procesarse utilizando menor energía con mayores rendimientos de procesamiento.

20 Se denomina un polímero que comprende dos grupos de moléculas con diferentes masas moleculares promedio como bimodal. La fabricación de polímeros multimodales es un reto básico en el campo de los materiales ya que los polímeros de este tipo hacen posible combinar, en el mismo material, las propiedades de cada grupo de moléculas a partir de los cuales está compuesto. Por ejemplo, polímeros de elevada masa introducen buena resistencia mecánica, mientras que las masas bajas hacen posible retener, en el material, una buena fluidez a alta temperatura, lo que facilita su procesamiento.

35 Como se ha analizado anteriormente, la fracción de elevado peso molecular proporciona buenas propiedades mecánicas al polietileno de alta densidad y la fracción de bajo peso molecular es necesaria para dar buena procesabilidad al polietileno de alta densidad. La fracción de alto peso molecular que tiene viscosidad relativamente elevada, puede conducir a dificultades en el procesamiento dicha fracción de alto peso molecular. En un polietileno bimodal de alta densidad, la mezcla de las fracciones de alto y bajo peso molecular se ajusta en comparación con una distribución monomodal para optimizar tanto la cantidad como el peso molecular de las especies de alto peso molecular en el polímero. Esto puede proporcionar mejoradas propiedades mecánicas y/o mejorada procesabilidad dependiendo del uso final o el procedimiento usado para fabricar la aplicación de uso final.

40 Por consiguiente, está reconocido en la técnica que es deseable tener una distribución bimodal del peso molecular en el polietileno de alta densidad. Para una distribución bimodal un gráfico de la MWD determinada, por ejemplo, por cromatografía de exclusión molecular puede incluir, con la condición de que el peso molecular promedio de las dos especies sea suficientemente diferente, una "meseta" en el lado de alto peso molecular del pico de la distribución del peso molecular. Una resina puede no tener una meseta discernible y ser aún bimodal.

50 Un objetivo permanente de la industria es producir polietileno que tenga propiedades mejoradas, tales como dureza más elevada y resistencia más elevada al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) que son consideraciones importantes para aplicaciones tales como tubos, partes moldeadas grandes y pequeñas, y bidones de 242 litros.

El documento WO97/47682 divulga un procedimiento que es similar a los presentes procedimientos. Sin embargo, los polímeros del documento WO97/47682 muestran valores de HLMI y densidad que no están, en combinación, dentro del alcance de las presentes reivindicaciones. Además, el documento WO97/47682 no hace mención a la ESCR y al módulo de flexión.

55

**Sumario de la invención**

5 En un aspecto, la invención es un procedimiento para producir un polietileno bimodal de alta densidad en dos reactores en serie, incluyendo el procedimiento homopolimerizar en un primer reactor un primer producto de polietileno a partir de etileno en presencia de hidrógeno y un catalizador de polimerización Ziegler-Natta; polimerizar en un segundo reactor corriente abajo, conectado en serie, un segundo producto de polietileno a partir de etileno y del 0 al 3% en peso de un comonomero  $\alpha$ -olefínico que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, en base al peso total del monómero de etileno. El procedimiento también incluye recuperar el polietileno bimodal que tienen una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm<sup>3</sup>, un alto índice de fusión de carga (HLMI del inglés "high load melt index") de 2 y 16 dg/min, una resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) de 400 a 2500 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 180.000 a 260.000 psi (1.200 MPa a 1.800 MPa).

15 En otro aspecto, la invención es una resina polietileno bimodal de alta densidad producida por un procedimiento que incluye homopolimerizar en un primer reactor un primer producto de polietileno a partir de etileno en presencia de hidrógeno y un catalizador de polimerización Ziegler-Natta; polimerizar en un segundo reactor corriente abajo, conectado en serie, un segundo producto de polietileno a partir de etileno y del 0 al 3% en peso de un comonomero  $\alpha$ -olefínico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, en base al peso total del monómero de etileno. El procedimiento también incluye recuperar el polietileno bimodal que tiene una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm<sup>3</sup>, un alto índice de fusión de carga (HLMI) de 2 y 16 dg/min, una resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) de 400 a 2500 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 180.000 a 260.000 psi (1.200 MPa a 1.800 MPa).

20 En otro aspecto más, la invención es un artículo hecho de una resina producida por un procedimiento que incluye homopolimerizar en un primer reactor un primer producto de polietileno a partir de etileno en presencia de hidrógeno y un catalizador de polimerización Ziegler-Natta; polimerizar en un segundo reactor corriente abajo, conectado en serie, un segundo producto de polietileno a partir de etileno y del 0 al 3% en peso de un comonomero  $\alpha$ -olefínico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, en base al peso total del monómero de etileno. El procedimiento también incluye recuperar el polietileno bimodal que tiene una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm<sup>3</sup>, un alto índice de fusión de carga (HLMI) de 2 y 16 dg/min, una resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) de 400 a 2500 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 180.000 a 260.000 psi (1.200 MPa a 1.800 MPa). El artículo se prepara por un procedimiento seleccionado entre el grupo de procedimientos que consiste en moldeo por soplado, moldeo por inyección, extrusión, moldeo por compresión de transferencia, y termoconformado.

**Breve descripción de los dibujos**

30 La FIG. 1 es un gráfico de los resultados de ESCR (a F50, condición B, 10% de Igepal) para resinas de bidón bimodales experimentales como una función de la densidad, y en comparación con polietileno FINA TR-570;

la FIG. 2 es un gráfico de los resultados de NCTL para resinas de bidón bimodales experimentales como una función de la densidad;

35 la FIG. 3 es un gráfico del módulo de flexión (al 0,4% de deformación) para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4 como una función de la densidad, y en comparación con Tor-570;

la FIG. 4 es un gráfico del módulo de tracción para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4 como una función de la densidad, y en comparación con TR-570;

la FIG. 5 es un gráfico de la presión de extrusión como una función del rendimiento para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4, y en comparación con TR-570;

40 la FIG. 6 es un gráfico de RPM como una función del rendimiento para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4, y en comparación con TR-570;

la FIG. 7 es un gráfico de la presión como una función del HLMI para un rendimiento constante de 700 g/min para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4, y en comparación con TR-570;

45 la FIG. 8 es un gráfico de la resistencia a fusión por el procedimiento de hebra extruida como una función del HLMI para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4, y en comparación con TR-570; y

la FIG. 9 es un gráfico de la velocidad de deformación en cizalla del inicio de fractura por fusión como una función del HLMI para las resinas de bidón bimodales experimentales de los Ejemplos 1, 2 y 4, y en comparación con TR-570.

**Descripción detallada de la invención**

50 La presente invención se refiere a la producción de polietileno que tiene una amplia distribución del peso molecular, y en particular una distribución bimodal del peso molecular, que también tiene elevada dureza y elevada ESCR.

En este documento, el módulo de flexión se mide en psi (kPa) a una deformación del 0,4% de acuerdo con los procedimientos habituales. La ESCR evalúa el tiempo que un recipiente puede soportar un líquido agresivo (por

ejemplo, detergente, aceite, agentes químicos agrícolas, etc.) bajo fatiga mecánica (por ejemplo, presión, carga superior, deformación, moldeo en fatiga, etc.). Las condiciones de servicio (por ejemplo, temperatura, fatiga, condiciones de moldeo en frasco y diseño del recipiente) influyen enormemente en los resultados. En este documento, en las mediciones de la ESCR, F50 se refiere al tiempo que se tarda (en horas) en conseguir el 50% de fallo en la Condición B bien reconocida de Igepal al 10%.

Por consiguiente, se proporciona un procedimiento para producir polietileno de alta densidad en presencia de un sistema catalizador Ziegler-Natta en dos reactores de tanque agitado continuamente (CSTR del inglés "continuous stirred tank reactors") en serie, donde en un primer reactor se polimeriza sustancialmente un primer producto de polietileno por homopolimerización de etileno en presencia de hidrógeno, y en un segundo reactor conectado en serie corriente abajo del primer reactor, se copolimeriza un segundo producto de polietileno a partir de etileno y un comonomero  $\alpha$ -olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono.

Se ha observado que la producción de, respectivamente, fracciones de bajo y alto peso molecular de polietileno en el primer y segundo reactores en una serie puede producir inesperadamente polietileno de alta densidad que tiene una distribución bimodal del peso molecular con propiedades mecánicas mejoradas, tales como alta dureza y alta ESCR. La alta dureza que acompaña al alto peso molecular típicamente se observa con propiedades de baja ESCR donde hay muy poca resistencia al agrietamiento por fatiga. Para el propósito de la presente solicitud de patente, un polímero de polietileno que tiene una distribución bimodal del peso molecular tendrá una curva GPC que mostrará dos picos diferentes o un pico asimétrico y sustancialmente ensanchado. Típicamente el pico de baja distribución del peso molecular existirá a un intervalo de  $1 \times 10^3$  a  $1 \times 10^5$  y el pico de alto peso molecular existirá a un intervalo de  $1 \times 10^5$  a  $1 \times 10^7$ . Sorprendentemente, la elevada dureza es a una densidad constante y mayor que la de algunas resinas unimodales, tal como un polímero catalizado con cromo.

Los polímeros bimodales son deseables porque dichos polímeros generalmente muestran buenas propiedades mecánicas, en particular resistencia a impacto (medida por el ensayo de Izod y/o Charpy, norma ISO 180 y norma ISO 179 respectivamente), y mejor funcionamiento a elevadas temperaturas, que se refleja por un elevado punto de Vicat y una mayor temperatura por deflexión térmica o HDT (Vicat: norma ISO 306, HDT: norma ISO 75); derivando las buenas propiedades mecánicas en particular de la población con partes de alto peso molecular, y, en segundo lugar, son fáciles de procesar, en particular por tecnologías de conversión conocidas para los especialistas en la técnica (extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión de transferencia, termoconformado), debido en este caso a la presencia de la población con partes de bajo peso molecular.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que estos efectos técnicos inesperados son el resultado de la ausencia, o presencia en cantidades solamente minoritarias, de comonomero en el primer reactor, lo que conduce a una dureza más elevada del material combinado en comparación con un producto unimodal de la misma densidad.

En la realización no restrictiva, los procedimientos de polimerización se realizan en fase líquida en un diluyente inerte, los reactivos incluyendo etileno e hidrógeno para homopolimerización y etileno para copolimerización y, cuando sea apropiado, un comonomero alfa-olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono. En una realización, el comonomero puede seleccionarse entre 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. El diluyente inerte puede comprender isobuteno o hexano.

Los procedimientos de polimerización pueden realizarse a una temperatura de 100 a 250°F (38 a 93°C), en una realización no restrictiva de 150 a 190°F (66 a 88°C), a una presión absoluta de 100 a 10.000 kPa (14,5 a 1.450 psi).

En el primer reactor, el monómero de etileno puede comprender del 0,1 al 3% en peso en base al peso total del monómero de etileno en el diluyente inerte y el hidrógeno puede comprender del 0,1 al 5% en moles en la misma base. En otra realización no limitante, la composición en el primer reactor comprende el 0,5% en peso de etileno y el 0,1% en moles de hidrógeno. El producto de polimerización del primer reactor puede tener un índice de fusión MI5 de 50 a 2000 dg/min, y en otra realización no limitante, de 200 a 800 dg/min, midiéndose el índice de fusión MI5 usando los procedimientos de ASTM D1238 usando una carga de 5 kg a una temperatura de 190°C. El índice de fusión MI5 se ampliamente indicativo inversamente del peso molecular del polímero. En otras palabras, un bajo índice de fusión es indicativo de un alto peso molecular para el polímero y viceversa. En una realización no limitante, la fracción de polietileno de peso molecular relativamente bajo producida en el primer reactor comprende del 30 al 70% en peso, more típicamente de aproximadamente el 40 - 60% en peso, tal como una fracción de 49/51 a 51/49, hasta 57/43 a 43/57, del polietileno total producido en el primer y segundo reactores conectados en serie.

En el segundo reactor, el comonomero como se ha descrito anteriormente se introduce en el segundo reactor en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, en una realización no limitante del 0 al 5% en peso en base a la cantidad total de etileno suministrada, y en otra versión no restrictiva del 0,1 al 2% en peso en la misma base. Por consiguiente, en el procedimiento de copolimerización realizado en el segundo reactor, el comonomero, que es típicamente 1-hexeno, 1-buteno, se hace reaccionar con el monómero de etileno para formar una fracción de polietileno de peso molecular relativamente alto en el segundo reactor de un modo controlable.

La temperatura en el segundo reactor puede ser más baja que en el primer reactor, en un ejemplo no limitante la temperatura es de 166 a 186°F (74 a 86°C) en el segundo reactor en oposición a 173 a 193°F en el primer reactor

(78 a 89°C); y en otra versión no restrictiva de 173 a 179°F (78 a 82°C) en el segundo reactor en oposición a 180 a 186°F (82 a 86°C) en el primer reactor. El monómero de etileno puede comprender del 0,1 al 2% en peso, típicamente aproximadamente el 0,8% en peso en base al peso total del monómero y comonómero y el diluyente inerte, y el comonómero comprende del 0 al 5% en peso, típicamente aproximadamente del 0 al 2% en peso del suministro de etileno total.

En una realización, el procedimiento de la invención se hace a presión constante. En dicho procedimiento, el catalizador Ziegler-Natta se inyecta en el flujo de procedimiento en una cantidad suficiente para mantener la presión.

El polietileno final, que comprende en mezcla la fracción de polietileno de bajo peso molecular producida en el primer reactor y transportada a través del segundo reactor y la fracción de polietileno de alto peso molecular producida en el segundo reactor, puede tener un alto índice de fusión de carga (HLMI), determinado usando los procedimientos de ASTM D1238 usando una carga de 21,6 kg a una temperatura de 190°C, de 2 a 30 g/10 min, y en otra realización no restrictiva de 3 a 16 dg/min. El polietileno bimodal recuperado tiene una densidad que varía de 0,950 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>, una ESCR de 400 a 2500 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 180.000 a 260.000 psi (1200 MPa a 1.800 MPa). En otra versión no restrictiva, el polietileno bimodal recuperado tiene una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm<sup>3</sup>, una ESCR de 400 a 1200 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 220.000 a 240000 psi (1.500 MPa a 1.600 MPa). El producto final puede tener una distribución del peso molecular MWD (la proporción de Mw/Mn) de 8 a 20, o en una realización alternativa, de 10-18.

Se ha encontrado que el procedimiento presente puede producir polietileno bimodal de alta densidad que tiene propiedades que lo hacen particularmente adecuado para su uso como resinas de polietileno para la fabricación de partes grandes y pequeñas, tuberías, bidones, tubos, perfiles y similares, a través de procedimientos conocidos tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión, moldeo por compresión de transferencia, termoconformado y similares. Como no se incorpora comonómero en la fracción de bajo peso molecular, incluso si el polímero como conjunto tiene la misma distribución del peso molecular como en un polímero conocido, el polímero resultante tendrá propiedades mejoradas. Por tanto, la clara distinción en la producción de las fracciones de bajo y alto peso en el procedimiento da una bimodalidad mejorada de la distribución del peso molecular que a su vez mejora las propiedades mecánicas tales como la dureza y ESCR de la resina de polietileno cuando se usa para tuberías, tubos y bidones.

En general, los catalizadores de polimerización adecuados en este procedimiento pueden ser aquellos que tienen morfología incondicional e integridad robusta porque su estructura física se mantiene en sistemas de suministro y en condiciones intensas de reactor. Los catalizadores pueden tener un buen compromiso entre la eficacia y la sensibilidad, lo que significa una respuesta manejable a cambios en las variables de producción (por ejemplo, velocidades de suministro de H<sub>2</sub>, co-catalizadores de alquil aluminio, velocidades de suministro de comonómero, temperaturas, presiones, etc.). El catalizador puede tener un alto recorrido, concretamente, la vida útil y actividad del catalizar pueden coincidir con los tiempos de residencia, y el catalizador puede maximizar la productividad y disminuir los costes, residuos poliméricos, y aditivos. En una realización no restrictiva, el catalizador puede proporcionar una morfología en polvo apropiada para productos y procedimientos. El polvo replica el catalizador; por tanto, se desean una alta densidad volúmica y bajas líneas para permitir que el polvo se corte fácilmente del diluyente y se transporte al acabado. El polvo no debe, sin embargo, ser demasiado grande; una distribución de tamaño de partícula pequeña pero uniforme favorece la homogeneidad bimodal. El catalizador puede producir PE con MWD y distribución de comonómero apropiadas. Es decir, para propiedades óptimas de producto final, el catalizador puede proporcionar una polidispersión estrecha para la incorporación uniforme de comonómero. Una MWD demasiado estrecha, sin embargo, evitará un buen procesado. El catalizador puede proporcionar altas densidades de homopolímero. Para buenas propiedades, se desea un polímero lineal, en una realización no restrictiva. Esto da una densidad elevada de homopolímero y permite una mejor segregación de comonómero en la parte de alto MW potenciadora de propiedades de la distribución bimodal.

En una realización, la preparación de catalizador puede describirse en líneas generales como comprendiendo al menos tres etapas: (1) preparación de un dialcóxido como producto de reacción de un dialquilo metálico y un alcohol; (2) preparación de un precursor soluble de catalizado como producto de reacción del dialcóxido metálico y un agente de halogenación/titanación; y (3) combinación de los productos de las etapas 1 y 2 y precipitación de un componente catalizador sólido final como producto de reacción del precursor soluble de catalizador y un agente de precipitación. El agente de precipitación puede, en algunas realizaciones, ser también un agente de halogenación/titanación. Aunque también pueden incluirse etapas adicionales en la práctica de la invención, como sabrán los especialistas en la técnica, tales como, por ejemplo, etapas adicionales de halogenación/titanación, se considera que las tres etapas enumeradas son las empleadas convencionalmente, aunque la ejecución de cada etapa puede suceder en un sitio o instalación de fabricación diferente.

Los dialquilos metálicos pueden incluir dialquilos de metales del Grupo IIA. El dialquilo metálico puede ser, por ejemplo, un dialquilo de magnesio. Ejemplos adecuados y no limitantes incluyen dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio, butiletil magnesio (BEM), y similares. En una realización se emplea butiletil magnesio.

El alcohol puede ser, en una realización, cualquier compuesto que se ajuste a la fórmula R<sup>1</sup>OH y que produzca el dialcóxido metálico deseado tras la reacción descrita anteriormente en este documento en que puede utilizarse. En

la fórmula dada,  $R^1$  es un grupo alquilo de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de alcohol adecuado incluyen etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 2-metil-pentanol, 2-etilhexanol. Aunque se cree que puede utilizarse casi cualquier alcohol, sea lineal o ramificado, puede utilizarse un alcohol ramificado de orden superior, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol (también llamado 2-etilhexanol), en realizaciones particulares.

- 5 La cantidad de alcohol relativa al dialquilo metálico puede variar sobre un amplio intervalo, con la condición de que el resultado sea el alcóxido metálico deseado. Por ejemplo, puede emplearse un nivel de 0,01 a 10 equivalentes de alcohol relativo al dialquilo metálico. En algunas realizaciones, puede usarse un nivel que varía de 0,5 a 6 equivalentes, y en otras realizaciones puede seleccionarse un nivel que varía de 1 a 3 equivalentes.

- 10 Un problema que puede encontrarse cuando se añade un dialquilo metálico seleccionado a una solución es un aumento drástico en la viscosidad de la sección. Esta viscosidad indeseablemente alta puede reducirse añadiendo un cocatalizador de alquil aluminio a la solución, tal como, por ejemplo, trietil aluminio (TEAL), que funciona alterando la asociación entre las moléculas de alquilo metálico individuales. En la práctica de la invención, en lugar de usar TEAL, pueden usarse otros alquil aluminios conocidos para los especialistas en la técnica que son útiles, tales como, por ejemplo, triisobutil aluminio (TIBAl); Al(n-octil)(O-Bu)<sub>2</sub>; tri-n-hexil aluminio; tri-n-octil aluminio (TNOAl). También  
15 pueden usarse mezclas de los cocatalizadores. En algunas realizaciones, por lo tanto, es deseable incluir el alquil aluminio, en una proporción alquil aluminio-a-metal de 0,001:1 a 1:1. En otras realizaciones la proporción puede ser de 0,01:1 a 0,5:1; y en otras realizaciones más, la proporción puede ser de 0,03:1 a 0,2:1. Además, puede usarse un donante de electrones tal como un éter, por ejemplo, diisoamil éter (DIAE), para reducir adicionalmente la viscosidad del alquilo metálico. La proporción típica de donante de electrones a metal varía de 0:1 a 10:1 y puede variar de  
20 0,1:1 a 1:1.

- En la práctica de una realización de la invención, el dialcóxido metálico producir por la reacción de dialquilo metálico y alcohol puede ser un compuesto de magnesio de fórmula general  $Mg(OR^2)_2$  en la que  $R^2$  es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido de 1 a 20 átomos. En una realización, el dialcóxido metálico es no reductor. Ejemplos no  
25 limitantes de especies de dialcóxidos metálicos que pueden usarse incluyen di(2-etilhexóxido) de magnesio y otros dialcóxidos metálicos del Grupo IIA, pueden producirse haciendo reaccionar un compuesto de alquil magnesio ( $MgR^3R^4$ , es decir, un dialquilo metálico en el que  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno independientemente cualquier grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono) con un alcohol ( $R^1OH$ ) y un alquil aluminio ( $AlR^5_3$  en el que  $R^5$  es cualquier grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono. Compuestos  $MgRR^1$  adecuados incluyen, por ejemplo, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio, y butiletil magnesio (BEM). El compuesto  $MgR^3R^4$  puede ser BEM, en el que los  
30 productos de reacción, además del dialcóxido de magnesio, se indican como  $R^3H$  y  $R^4H$  y son butano y etano, respectivamente.

- En la segunda etapa del esquema de reacción generalizado, el dialcóxido metálico se hace reaccionar con un agente de halogenación para formar un precursor soluble de catalizador. Es significativo que esta etapa puede realizarse en una o varias partes. En este caso, un como que se ajuste a la fórmula  $CIAR^6_x$  puede, en algunas  
35 realizaciones, seleccionarse como agente de halogenación. En la fórmula A es un compuesto oxífilo no reductor que es capaz de intercambiar un cloruro por un alcóxido.  $R^6$  es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y x es la valencia de A menos 1. Ejemplos de A incluyen titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio, y en algunas realizaciones titanio o silicio en los que x es 3. Cuando se incluye titanio, el agente se menciona como agente de halogenación/titanación. Ejemplos de  $R^6$  incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo que tiene de 2 a 6 átomos de  
40 carbono. Un ejemplo no limitante de un agente de halogenación/titanación que puede usarse es  $ClTi(O^1Pr)_3$  y, como agente de halogenación,  $ClSiMe_3$ , en el que Me es metilo.

- La halogenación se realiza generalmente en un disolvente hidrocarburo en una atmósfera inerte. Ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen tolueno, heptano, hexano, octano y similares. En esta etapa de  
45 halogenación, la proporción molar de alcóxido metálico a agente de halogenación está, en algunas realizaciones, en el intervalo de 6:1 a 1:3, y en otras realizaciones de 3:1 a 1:2, y en otras realizaciones más de 2:1 a 1:2, y en otras realizaciones más es 1:1.

La halogenación puede realizarse a una temperatura de 0°C a 100°C y durante un tiempo de reacción en el intervalo de 0,5 a 24 horas. En otras realizaciones puede usarse una temperatura de 20°C a 90°C, y el tiempo de reacción puede variar de 1 hora a 4 horas.

- 50 La halogenación, en este caso, cloración, que tiene lugar provoca un producto de reacción que es el precursor soluble de catalizador, que puede, en algunos casos, ser de composición incierta. Independientemente de los constituyentes o la naturaleza de su asociación, en esta realización, el precursor del catalizador es sustancialmente soluble, que se define en este documento como al menos el 90 por ciento en peso, y en realizaciones deseables más del 95 por ciento en peso, en la solución de síntesis de catalizador.

- 55 Después de la formación del precursor soluble de catalizador, se usa un agente de halogenación/ titanación para el propósito de precipitar el componente catalizador sólido final deseado, es decir, proporcionando de este modo un catalizador asistido. Por tanto, este agente se menciona en este documento como "agente de precipitación" para separarlo más claramente en virtud de su efecto, de otros agentes de halogenación, algunos de los cuales pueden

contener titanio y por lo tanto repetir como agentes de titanación, que se usan para formar el precursor soluble de catalizador mediante reacción de ese agente con el dialcóxido metálico.

El agente de precipitación puede ser, en algunas realizaciones, mezclas de dos compuestos de titanio tetra-sustituídos con los cuatro sustituyentes iguales y siendo los sustituyentes un haluro. En otras realizaciones, el agente de precipitación puede ser un único compuesto. Si se elige una mezcla, puede seleccionarse una combinación de un haluro de titanio y un titanato orgánico, en algunas realizaciones. Por ejemplo, puede utilizarse una mezcla de  $TiCl_4$  y  $Ti(OBu)_4$ , en los que Bu es butilo. En algunas realizaciones deseables, se selecciona una mezcla de  $Ti(OBu)Cl_3$  y  $Ti(OBu)_2Cl_2$  como agente de precipitación. Cuando se selecciona una mezcla de  $TiCl_4$  y  $Ti(OBu)_4$ , por ejemplo, la proporción de los constituyentes puede variar sobre un intervalo de 0,5:1 a 6:1, y en algunas realizaciones de 2:1 a 3:1. El soporte está generalmente compuesto por un sólido inerte, que es químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador Ziegler-Natta convencional. En algunas realizaciones, cuando se seleccionan materiales de partida que contienen magnesio, el soporte a menudo es un compuesto de magnesio. Ejemplos de los compuestos de magnesio que pueden usarse para proporcionar una fuente de soporte para el componente catalizador, son haluros de magnesio, dialcoximagnesio, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesios, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, y carboxilatos de magnesio.

La cantidad de agente de precipitación utilizada es deseablemente suficiente para precipitar un producto sólido en la solución. Realizaciones deseables incluyen el empleo de una concentración de agente de precipitación de 0,5:1 a 5:1, típicamente de 1:1 a 4:1, y en ciertas realizaciones en el intervalo de 1,5:1 a 2,5:1.

En algunas realizaciones, la precipitación se realiza a temperatura ambiente. El componente catalizador sólido entonces se recupera por cualquier técnica de recuperación adecuada conocida para los especialistas en la técnica, y después se lava adecuadamente a temperatura ambiente/ambiental con un disolvente, tal como hexano. Generalmente, el componente catalizador sólido se lava hasta que la [Ti] es de menos de 100 mmol/l. En la invención [Ti] representa cualquier especie de titanio capaz de actuar como catalizador de Ziegler de segunda generación, que comprendería especies de titanio que no son parte de los productos de reacción descritos en este documento. El componente catalizador resultante después puede, en algunas realizaciones, someterse a etapas adicionales de halogenación/titanación, si se desea, para producir productos catalizadores alternativos y/o adicionales. Después de cada etapa de halogenación/titanación, el producto sólido puede lavarse hasta que la [Ti] sea menor de una cantidad deseada, por ejemplo, menor de 100 mmol/l, menor de 50 mmol/l, o menor de 20 mmol/l. Después de la etapa final de halogenación/titanación, ya sea la etapa de precipitación per se o una etapa posterior a la misma, el producto puede lavarse hasta que la [Ti] se menor de una cantidad deseada, por ejemplo, menor de 20 mmol/l, menor de 10 mmol/l, o menor de 1,0 mmol/l.

Cuando se desea el uso de agentes de halogenación/titanación después de la etapa de precipitación, puede seleccionarse un haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ). En este caso, el agente de halogenación/titanación se añade a la suspensión. Aunque esta adición se realiza a menudo temperatura ambiental/ambiente, también puede realizarse a otras temperaturas y presiones y en una diversidad de condiciones. La cantidad de dicho agente adicional puede estar en una proporción de titanio a magnesio de 0,1 a 5,0 equivalentes, en algunas realizaciones de forma deseable aproximadamente 2,0, y en otras realizaciones de 0,25 a 4, en otras realizaciones más de 0,3 a 3 equivalentes, y en otras realizaciones más de 0,4 a 2,0 equivalentes. En una realización deseable, la cantidad del agente de halogenación/titanación utilizada en las etapas post-precipitación puede ser de 0,45 a 1,5 equivalentes.

Opcionalmente, también puede emplearse un donante de electrones, durante la halogenación/titanación, para producir el precursor soluble de catalizador; durante la precipitación, para producir el componente catalizador (sólido); o durante las posteriores halogenaciones/titanaciones, para producir componentes catalizadores alternativos. Los donantes de electrones útiles en la preparación de catalizadores de poliolefina son bien conocidos en la técnica, y puede usarse cualquier donante de electrones adecuado que proporcione un catalizador adecuado. Los donantes de electrones, también conocidos como bases de Lewis, son típicamente compuestos orgánicos de oxígeno, nitrógeno, fósforo, o azufre que son capaces de donar un par de electrones al catalizador.

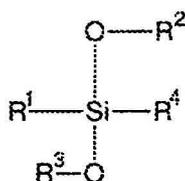
Dicho donante de electrones puede ser un compuesto monofuncional o polifuncional, y puede seleccionarse entre ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos y sus alquil ésteres, éteres alifáticos o cíclicos, cetonas, vinil ésteres, derivados de acrílo, particularmente alquil acrilatos o metacrilatos, y silanos. Un ejemplo de un donante de electrones adecuado es di-n-butil ftalato. Un ejemplo genérico de un donante de electrones adecuado es un alquilsililalcóxido de fórmula general  $RSi(OR')_3$ , por ejemplo, metilsililtrióxido [ $MeSi(OEt_3)$ ], donde R y R' son alquilos con 1-5 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes.

Puede usarse un donante de electrones interno en la síntesis de los catalizadores y un donante de electrones externo, o agente de control de la estereoselectividad (SCA del inglés "stereoselectivity control agent"), para activar el catalizador en la polimerización. Puede usarse un donante de electrones interno en la reacción de formación del catalizador durante las etapas de halogenación o halogenación/titanación. Los compuestos adecuados como donantes de electrones internos para preparar componentes catalizadores Ziegler-Natta asistidos convencionales incluyen éteres, diéteres, cetonas, lactonas, compuestos donantes de electrones con átomos de nitrógeno, fósforo y/o azufre, y clases específicas de ésteres. Son particularmente adecuados los ésteres de ácido ftálico, tales como

diisobutil, dioctil, difenil y bencil-butilftalato; ésteres de ácido malónico, tales como diisobutil y dietil malonato; alquil y aril pivalatos; alquil, cicloalquil y aril maleatos; alquil y aril carbonatos, tales como diisobutil, etilfenil, y difenil carbonato; y ésteres de ácido succínico, tales como mono y dietil succinato.

5 Los donantes de electrones externos que pueden utilizarse en la preparación de un catalizador de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos de organosilano tales como alcoxisilanos de fórmula general  $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$  en la que R se selecciona entre el grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y vinilo; R' es un grupo alquilo; y m es 0-3, en la que R puede ser igual que R'; y en la que adicionalmente, cuando m es 0, 1 ó 2, los grupos R' pueden ser iguales o diferentes; y cuando m es 2 ó 3, los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

10 El donante de electrones externo útil en la invención puede seleccionarse entre un compuesto de silano de la siguiente fórmula:



15 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> son ambos un grupo alquilo o cicloalquilo que contienen un átomo de carbono primario, secundario o terciario unido al silicio, siendo R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> iguales o diferentes; y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son grupos alquilo o arilo. R<sup>1</sup> puede ser metilo, isopropilo, isopentilo, ciclohexilo, o t-butilo; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser grupos metilo, etilo, propilo o butilo y no son necesariamente iguales; y R<sup>4</sup> también puede ser metilo, isopropilo, ciclohexilo, ciclohexilo o t-butilo. Donantes de electrones externo específicos son ciclohexil metildimetoxi silano (CMDS), diisopropil dimetoxisilano (DIDS), ciclohexilisopropil dimetoxisilano (CIDS), dicitlopentil dimetoxisilano (CPDS) y di-t-butil dimetoxisilano (DTDS).

20 El componente catalizador preparado como se ha descrito anteriormente en este documento puede combinarse con un componente catalizador organometálico (un "agente de preactivación") para formar un sistema catalizador preactivado adecuado para la polimerización de olefinas. Típicamente, los agentes de preactivación que se usan junto con el componente catalizador de la invención son compuestos organometálicos tales como alquilos de aluminio, alquil hidruros de aluminio, alquilos de litio y aluminio, alquilos de zinc, alquilos de magnesio y similares. Se usan compuestos de organoaluminio en algunas realizaciones. Cuando se seleccionan éstos, son frecuentemente un alquil aluminio de fórmula  $\text{AlR}_3$  en la que al menos un R es un alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en la que cada R puede ser igual o diferente.

25 En otra realización no limitante, los catalizadores Ziegler-Natta de la patente de Estados Unidos nº 6.174.971 son adecuados para su uso en el presente procedimiento, y esta patente se incorpora en este documento por referencia en su totalidad. En una realización no restrictiva, la síntesis de estos catalizadores Ziegler-Natta usa una preparación multi-etapas que incluye tratar un compuesto soluble de magnesio con reactivos de cloración-titanación sucesivamente más fuertes. Los catalizadores polimerizan olefinas, particularmente etileno, para producir un polímero con bajas cantidades de finos, un gran tamaño de partícula copos promedio y estrecha distribución del peso molecular. El catalizador tiene elevada actividad y buena respuesta de hidrógeno.

30 En una realización no limitante diferente, el catalizador de polimerización puede ser el descrito en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0058803A1. Este documento se refiere a un componente catalizador tipo Ziegler-Natta que puede producirse por un procedimiento que implica poner en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente de halogenación para formar un producto de reacción A, y poner en contacto el producto de reacción A con un primer, segundo y tercero agentes de halogenación/titanación. Los productos de reacción pueden lavarse con un disolvente hidrocarburo para reducir en contenido en especies de titanio [Ti] a menos de 100 mmol/l. En otra realización no limitante, estos catalizadores de polimerización Ziegler-Natta se producen por a) generación de un producto de reacción A poniendo en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente de halogenación; b) contacto del producto de reacción A con un primer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción B; c) contacto del producto de reacción B con un segundo agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción C; y d) contacto del producto de reacción C con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el componente catalizador D.

45 Los procedimientos y resinas de los polímeros y procedimientos para prepararlas, se describirán ahora en mayor detalle con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

#### Condiciones de producción

50 En los experimentos 1 a 5, se usan los catalizadores descritos anteriormente para preparar varias resinas bimodales para aplicaciones de moldeo por soplado de parte grande. La planta piloto de poliolefina se ejecuta a 49/51 de fracción y 500 dg/min diana para MI5 desde el primer reactor. El HLMI de los copos del segundo reactor está

## ES 2 398 144 T3

dirigido. Se ejecutan cinco condiciones diferentes con el HLMI de los copos del reactor dos variando de 5 a 16 dg/min y una densidad de copo variando de 0,955 a 0,959 dg/min. Las muestras se recogen en cada condición. Tras la extrusión de las muestras, el HLMI bajó en un promedio del 46% (de acuerdo con el HLMI de los copos del reactor dos) y la densidad aumentó ligeramente, en un promedio de 0,0004 g/cm<sup>3</sup>. La siguiente Tabla I presenta un resumen de las condiciones de producción durante cada condición ensayada.

5 El tiempo de residencia promedio para cada experimento en el Reactor Uno fue de 2,8 horas. El suministro fresco de hexano al Reactor Uno fue de 70 lb/h (31,7 kg/h) y no hubo contribución de aguas madre al Reactor Uno en todos los Ejemplos. El suministro de hidrógeno al Reactor Uno fue de 25,5 g/h.

10 El tiempo de residencia promedio en el Reactor Dos para cada experimento fue de 1,0 h. El suministro fresco de hexano al Reactor dos fue de 5 lb/h (2,3 kg/h).

TABLA I

<u>Condiciones de producción y datos del polímero. Experimentos 1-5</u>					
Número de ejemplo	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	4	5
<b>Reactor uno</b>					
Presión, psig (MPa)	129 (0,89)	128 (0,88)	128 (0,88)	130 (0,90)	130 (0,90)
Temperatura °F (°C)	183 (84)	183 (84)	183 (84)	183 (84)	183 (84)
Etileno, lb/h (kg/h)	33,7 (15,3)	33,7 (15,3)	32,8 (14,9)	33,7 (15,3)	33,3 (15,1)
Proporción de vapor H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	2,13	2,58	2,19	1,87	1,82
MI5 (dg/min)	490	527	545	502	516
<b>Reactor dos</b>					
Presión, psig (MPa)	36 (0,25)	32 (0,22)	41 (0,28)	41 (0,28)	37 (0,25)
Temperatura °F (°C)	176 (80)	176 (80)	176 (80)	176 (80)	176 (80)
Etileno, lb/h (kg/h)	34,8 (15,8)	36,4 (16,5)	34,1 (15,5)	34,3 (15,6)	34,9 (15,8)
Vent., lb/h (kg/h)	1,7 (0,77)	3,3 (1,5)	1,0 (0,45)	1,3 (0,59)	2,0 (0,91)
Aguas madre, lb/h (kg/h)	122 (55,3)	122 (55,3)	121 (54,9)	124 (56,2)	123 (55,8)
Proporción de vapor H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,17	0,054	0,17	0,14	0,21
Buteno, lb/h (g/h)	0,11 (50)	0	0,14 (63)	0,51 (230)	0,40 (180)
HLMI polvo (dg/min)	9,6	4,8	15,0	15,8	10,2
Densidad polvo (g/cm <sup>3</sup> )	0,9569	0,9587	0,9585	0,9555	0,9547
HLMI sedimento (dg/min)	5,2	2,6	7,7	9,0	5,7
Densidad sedimento (g/cm <sup>3</sup> )	0,9584	0,9597	0,9582	0,9547	0,9552

### Evaluaciones de las propiedades físicas de la resina

15 La evaluación de las propiedades físicas de la resina incluyó la ESCR medida usando ASTM D 1693, condición B, la carga por tracción constante con muesca (NCTL) medida usando ASTM D5397 y las propiedades de flexión/tracción medidas usando ASTM D638. La NCTL es un ensayo de resistencia al crecimiento de grietas lentas (similar a ESCR) para ver cómo de rápido se propaga una muesca uniforme en contacto con elevada fatiga o líquidos agresivos tales como los descritos previamente y se procesa de acuerdo con ASTM D5397. Los resultados de los ensayos de ESCR y NCTL indican que las resinas bimodales muestran una mejora significativa de la resistencia al crecimiento de grietas lentas sobre polietileno FINA TR-570 a una densidad equivalente. Las FIG. 1, 2 y la Tabla II muestran los resultados. Se observa un excelente acuerdo entre ESCR y NCTL. En base a estos datos, puede estimarse que una resina bimodal preparada en estas condiciones con una densidad de 0,956 (donde la densidad

20

de polietileno FINA TR-570 = 0,954) y que tiene un HLMI similar a TR-570 tendrá una mejora de casi el 250% en el rendimiento de agrietamiento por fatiga.

TABLA II

Resultados de ESCR y NCTL para resinas bimodales de bidón y TR-570				
	ESCR F50 (h) Cond. B 10% Igepal	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	HLMI (dg/min)	NCTL (h)
TR-570	250	0,954	6,1	-
Ej. 1 (Ref)	221	0,9594	5,2	68
Ej. 2 (Ref)	105	0,9597	2,6	41
Ej. 3 (Ref)	224	0,9582	7,7	62
Ej. 4	774	0,9547	9,0	264
Ej. 5	>1200	0,9552	5,7	514

- 5 Los resultados para el ensayo de tracción y flexión se muestran en las FIG. 3, 4, y la Tabla III. Los datos del módulo de flexión y tracción muestran que, sorprendentemente, las calidades de bidón bimodal experimental tienen una dureza significativamente más elevada a una densidad dada que TR-570. Aprovechando la superior resistencia a agrietamiento por fatiga de las calidades de bidón experimental sobre TR-570, podrían obtenerse mejoras adicionales en la dureza relativa abordando una densidad más elevada, manteniendo al mismo tiempo una significativa ventaja de agrietamiento por fatiga. Por ejemplo, a densidad 0,956, la calidad de bidón bimodal tiene un módulo de flexión casi un 20% más elevado que TR-570 (densidad = 0,954).

TABLA III

Resultados del módulo de tracción y flexión para resinas de bidón bimodales y TR-570				
	HLMI (dg/min)	HLMI densidad sedimento (g/cm <sup>3</sup> )	Mod. flex. tensión 0,4%. psi (MPa)	Mod. tracc. psi, (MPa)
TR-570	6,1	0,954	190.000 (1310)	164.500 (1134)
Ex. 1 (Ref)	5,2	0,9594	232.800 (1605)	183.472 (1263)
Ex. 2 (Ref)	2,6	0,9597	237.400 (1637)	183.800 (1267)
Ex. 3 (Ref)	7,7	0,9582	-	-
Ex. 4	9,0	0,9547	220.800 (1522)	178.800 (1232)
Ex. 5	5,7	0,9552	-	-

Rendimiento de procesamiento de resina

- 15 Se realizaron evaluaciones del rendimiento de procesamiento para evaluar el rendimiento de las calidades de bidón bimodal experimental relativo a TR-570. Estas evaluaciones incluyeron ensayos de rendimiento, resistencia a fusión y características de fractura por fusión.

Las evaluaciones del rendimiento se realizaron para estimar el HLMI para una calidad de bidón bimodal que es necesario para conseguir el mismo rendimiento a una presión de extrusión dada. Como una cantidad predominante de fabricantes de bidón utilizan moldes bajos con extrusoras de barril ranurado, los experimentos de rendimiento se realizaron en una línea de película Alpine que utiliza una extrusora de barril ranurado. En base a los datos mostrados en la FIG. 5, el efecto de la relación HLMI-rendimiento parece ser similar para las resinas de bidón bimodales que para TR-570. Por otro lado, está claro que existe una penalización en RPM del rendimiento por extrusora para las resinas bimodales como puede observarse en la FIG. 6. Como las restricciones típicas de rendimiento se refieren a la presión, los datos mostrados en la FIG. 6 no son de interés significativo y es más probablemente una consecuencia de la diferencia de corte del sedimento entre una TR-570 extruida en planta y resinas de bidón bimodales compuestas en laboratorio (corte de pella establecido).

La resistencia a fusión relativa de las resinas de bidón bimodales relativa a TR-570 se midió usando un procedimiento de hebra extruida. Este experimento se realizó usando una extrusora de sobremesa Brabender equipada con un troquel capilar 15 L/D. Se extruyó una hebra de una longitud y peso dados, y después se registró el tiempo que tardaba la hebra en caerse de una distancia dada. Aunque este ensayo podría considerarse algo arbitrario, las resistencias a fusión relativas (resistencia a caer) entre resinas puede establecerse de forma precisa. Los resultados de este experimento se muestran en la FIG. 8. De forma similar a la relación rendimiento-HLMI, se observa un desplazamiento de casi 1 unidad HLMI en la resistencia a fusión entre la resina de bidón bimodal y TR-570. Específicamente, puede observarse que una resina de bidón bimodal a un HLMI de 5,2 tiene la misma resistencia a fusión que una resina TR-570 a un HLMI de 6,1. Abordando el HLMI+1 de TR-570 para obtener un rendimiento limitado por presión equivalente como se ha analizado anteriormente, se produciría una resina de bidón bimodal con resistencia a fusión equivalente a la de TR-570.

La última evaluación relacionada con el procesamiento realizada fue un examen de las características de fractura por fusión de resinas. Este experimento también se realizó en la extrusora de sobremesa Brabender usando el troquel 1,5 L/D. En este experimento la diferencia relativa entre la aparición de la fractura por fusión para cada resina se obtuvo aumentando en incrementos las RPM de la extrusora hasta que se observó la aparición de fractura por fusión. Usando el rendimiento al inicio, se calculó la velocidad de corte para la aparición de MF. Estos datos se muestran representados en la FIG. 9. Puede observarse que en este ensayo, las calidades de bidón bimodal mostraron una velocidad de deformación en cizalla significativamente más elevada para la aparición de MF que TR-570 a un HLMI dado.

En la descripción anterior, las resinas poliméricas y procedimientos para prepararlas, se han descrito con referencia a realizaciones específicas de los mismos, y también han demostrado ser eficaces para proporcionar procedimientos para preparar catalizadores de polimerización. Sin embargo, será evidente que pueden hacerse diversas modificaciones y cambios a los procedimientos y copolímeros sin alejarse del espíritu o alcance más amplios de la invención que se expone en las reivindicaciones adjuntas. Por consiguiente, la descripción tiene que considerarse como ilustrativa en lugar de en un sentido restrictivo. Por ejemplo, los catalizadores específicos, proporciones de monómero, y otros componentes que están dentro de los parámetros reivindicados, pero no identificados o probados específicamente en un procedimiento de preparación de copolímero bimodal particular, se prevé y espera que estén dentro del alcance de la presente invención. En particular, el procedimiento para producir poliolefinas puede realizarse en condiciones (temperatura, presión, velocidades de alimentación, etc.) diferentes de las ejemplificadas en este documento.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para producir un polietileno bimodal de alta densidad en dos reactores en serie, que comprende:
- 5 homopolimerizar en un primer reactor a partir de etileno en presencia de hidrógeno y un catalizador de polimerización Ziegler-Natta;  
 polimerizar en un segundo reactor corriente abajo, conectado en serie, un segundo producto de polietileno a partir de etileno y del 0% en peso al 3% en peso de un comonomero  $\alpha$ -olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono, en base al peso total de monómero de etileno; y  
 10 recuperar el polietileno bimodal que tiene una densidad que varía de 0,955 g/cm<sup>3</sup> a 0,959 g/cm<sup>3</sup>, un alto índice de fusión de carga (HLMI) medido de acuerdo con ASTM D1238 de 2 dg/min a 16 dg/min, una resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) medida de acuerdo con ASTM D1693, condición B de 400 horas a 2500 horas, y un módulo de flexión del 0,4% medido de acuerdo con ASTM D638 de 1.200 MPa a 1.800 MPa.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el comonomero está presente y comprende 1-buteno.
- 15 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los procedimientos de polimerización se realizan a una temperatura de 38°C a 93°C a una presión absoluta de 100 kPa a 10.000 kPa, y la homopolimerización en el primer reactor se realiza a una temperatura superior a la del segundo reactor.
- 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero de etileno en el primer reactor comprende del 0,1% al 3% en peso de un diluyente inerte en base al peso total del monómero de etileno, y en el que el hidrógeno  
 20 comprende del 0,1 al 2% en moles en peso en base al peso total del monómero de etileno.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se produce una fracción de polietileno de peso molecular más bajo en el primer reactor que comprende del 30% al 70% en peso del polietileno total producido en el primer y segundo reactores.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero de etileno en el segundo reactor comprende del  
 25 0,1% al 2% en peso, y el comonomero comprende del 0,1 al 2% en peso, cada uno en base al peso total del monómero y comonomero en un diluyente inerte.
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de polimerización Ziegler-Natta se prepara por un procedimiento que incluye,
- 30 preparar un dialcóxido como producto de reacción de un dialquilo metálico y un alcohol;  
 preparar un precursor soluble de catalizador como producto de reacción del dialcóxido metálico y un agente de halogenación/titanación;  
 combinar el dialcóxido preparado con el precursor soluble de catalizador preparado; y  
 precipitar un componente catalizador sólido como producto de reacción del precursor soluble de catalizador y un agente de precipitación.
- 35 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de polimerización Ziegler-Natta está asistido sobre un soporte de magnesio.
- 9.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente usar un cocatalizador de alquil aluminio en el primer reactor, segundo reactor, o tanto el primero como el segundo reactores, en el que el cocatalizador de alquil aluminio está seleccionado preferiblemente entre el grupo que consiste en trietil aluminio (TEAL); triisobutil aluminio (TiBAI); Al(n-octil)(O-Bu)<sub>2</sub>; tri-n-hexil aluminio; tri-n-octil aluminio (TNOAI); y mezclas de los mismos.
- 40 10.- Una resina de polietileno bimodal de alta densidad producida por un procedimiento que comprende:
- homopolimerizar en un primer reactor un primer producto de polietileno a partir de etileno en presencia de hidrógeno y un catalizador de polimerización Ziegler-Natta;  
 45 polimerizar en un segundo reactor un segundo producto de polietileno a partir de etileno y del 0 al 3% en peso de un comonomero  $\alpha$ -olefínico que comprende de 3 a 8 átomos de carbono, en base al peso total de monómero de etileno; y  
 recuperar el polietileno bimodal que tiene una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm<sup>3</sup>, un alto índice de fusión de carga (HLMI) de 2 y 16 dg/min, una resistencia al agrietamiento por fatiga ambiental (ESCR) de 400 a 2500 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 1.200 MPa a 1.800 MPa.
- 50 11.- La resina de polietileno bimodal de alta densidad de la reivindicación 10, en la que el comonomero está presente y comprende 1-buteno.
- 12.- La resina de polietileno bimodal de alta densidad de la reivindicación 10, en la que los procedimientos de polimerización se realizan a una temperatura de aproximadamente 38°C a aproximadamente 93°C, a una presión

absoluta de 100 kPa a 10.000 kPa, y la homopolimerización en el primer reactor se realiza a una temperatura más elevada que la copolimerización en el segundo reactor.

5 13.- La resina de polietileno bimodal de alta densidad de la reivindicación 10, en la que en el primer reactor, el monómero de etileno comprende del 0,1 al 3% en peso en base al peso total del monómero de etileno en un diluyente inerte y el hidrógeno comprende del 0,1 al 2% en moles en base al peso total del monómero de etileno.

14.- La resina de polietileno bimodal de alta densidad de la reivindicación 10, en la que una fracción de polietileno de peso molecular más bajo producida en el primer reactor comprende del 30 al 70% en peso del polietileno total producido en el primer y segundo reactores.

10 15.- La resina de polietileno bimodal de alta densidad de la reivindicación 10, en la que el polietileno bimodal tiene una densidad que varía de  $0,955 \text{ g/cm}^3$  a  $0,959 \text{ g/cm}^3$ , un HLMI de 3 dg/min y 16 dg/min, preferiblemente un HLMI de 4 dg/min a 10 dg/min, una ESCR de 400 horas a 1200 horas, y un módulo de flexión del 0,4% de 1.500 MPa a 1.600 MPa.

15 16.- Un artículo fabricado a partir de la resina de la reivindicación 10 por un procedimiento seleccionado entre el grupo de procedimientos que consiste en moldeo por soplado, moldeo por inyección, extrusión, moldeo por compresión de transferencia, y termoconformado.

17.- El artículo moldeado por soplado de la reivindicación 16, en el que el artículo está seleccionado entre el grupo que consiste en un bidón, un tubo, un perfil, una tubería, y una combinación de los mismos.

FIG. 1

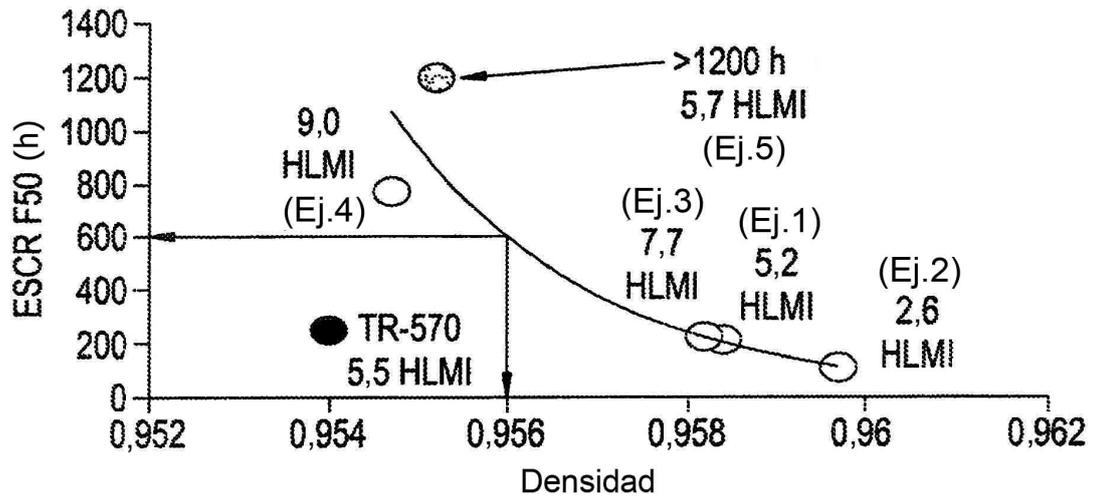


FIG. 2

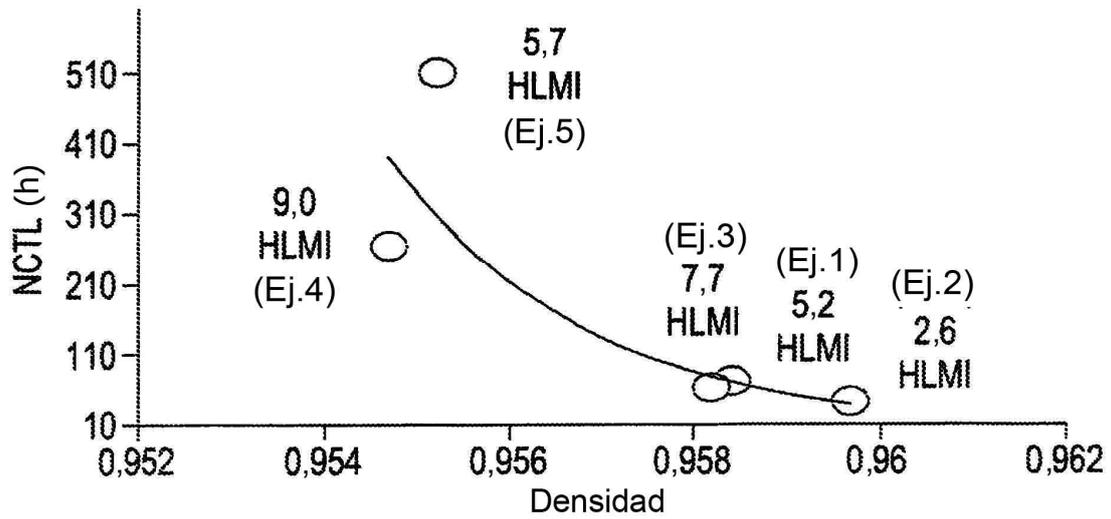


FIG. 3

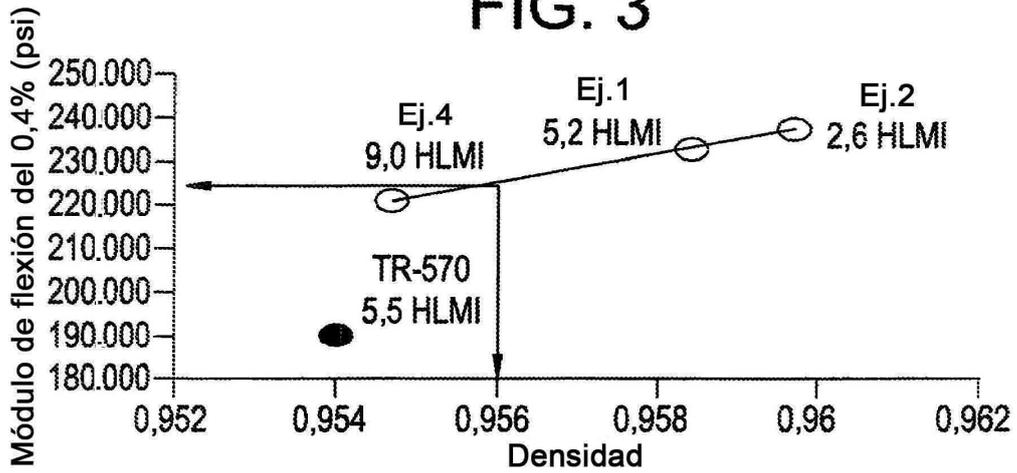


FIG. 4

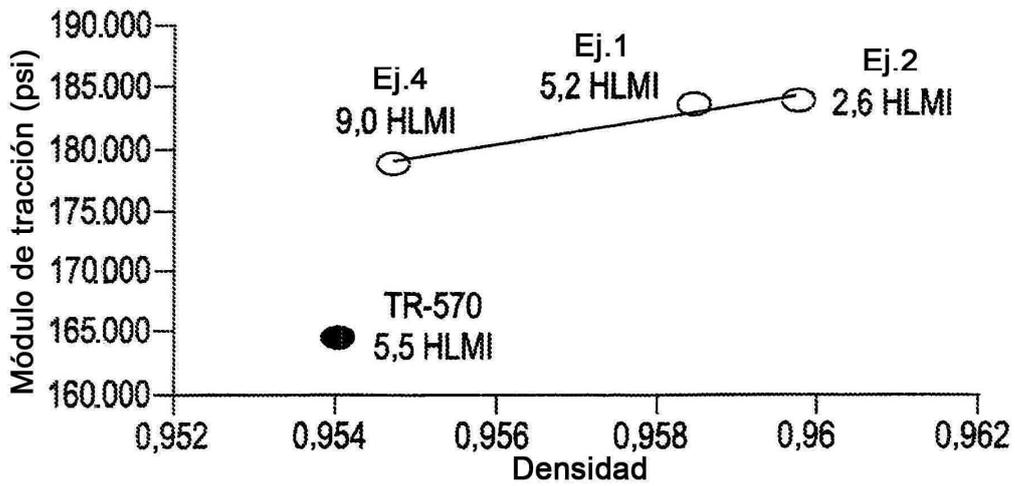


FIG. 5

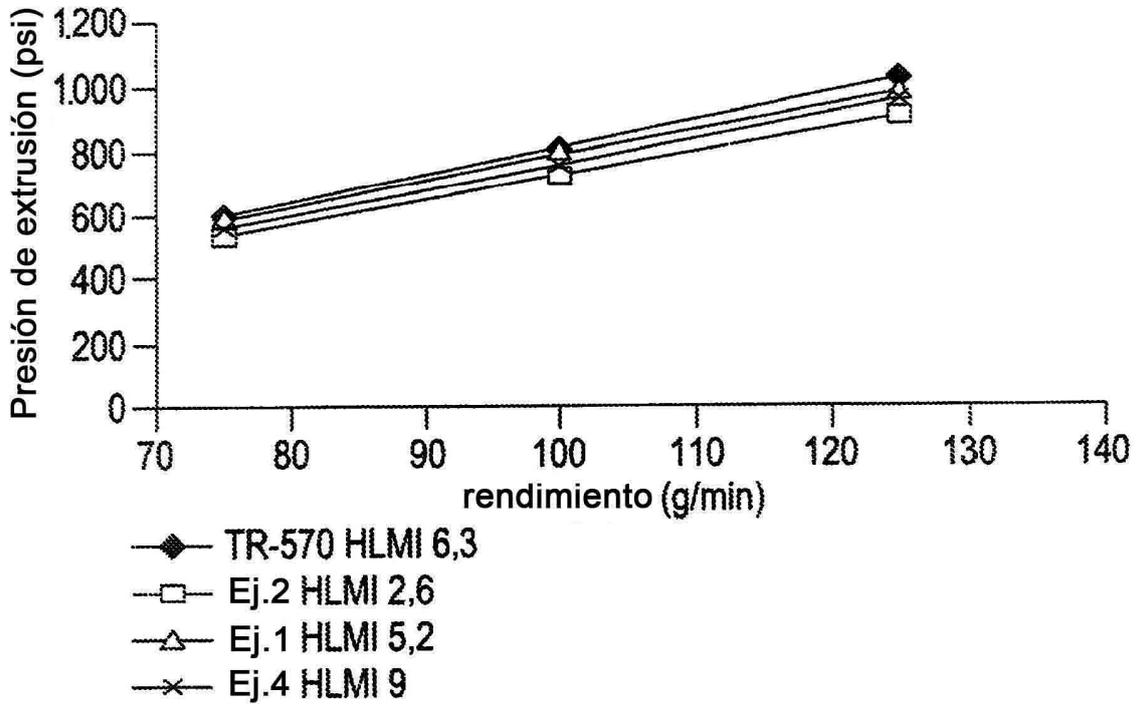


FIG. 6

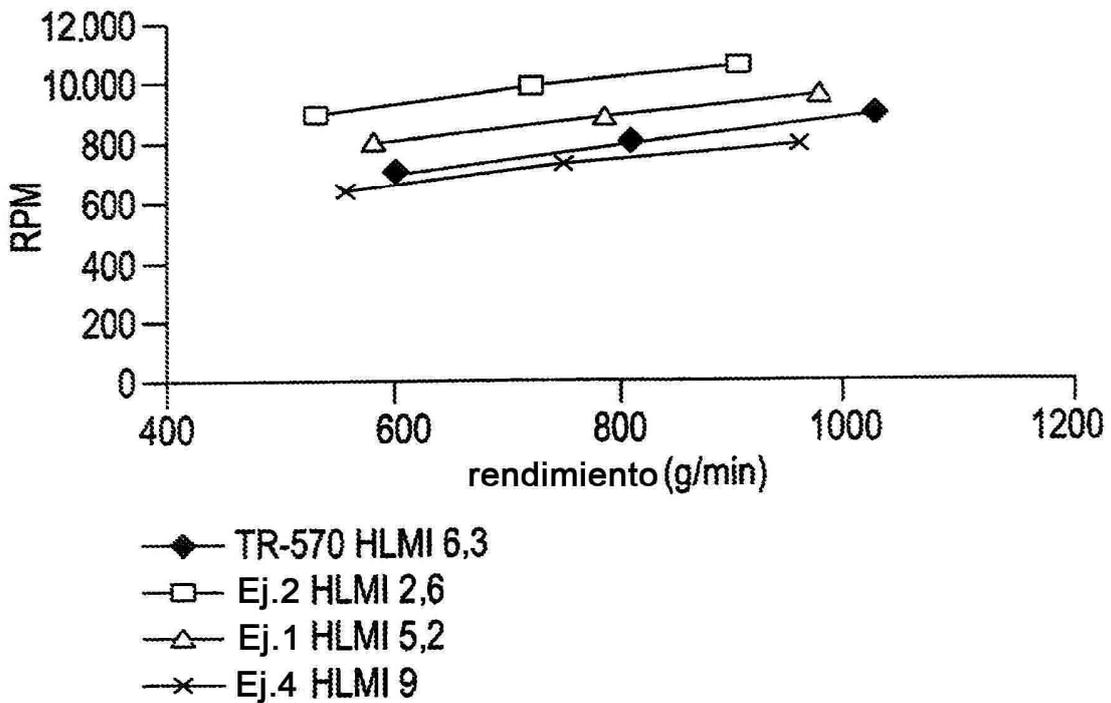


FIG. 7

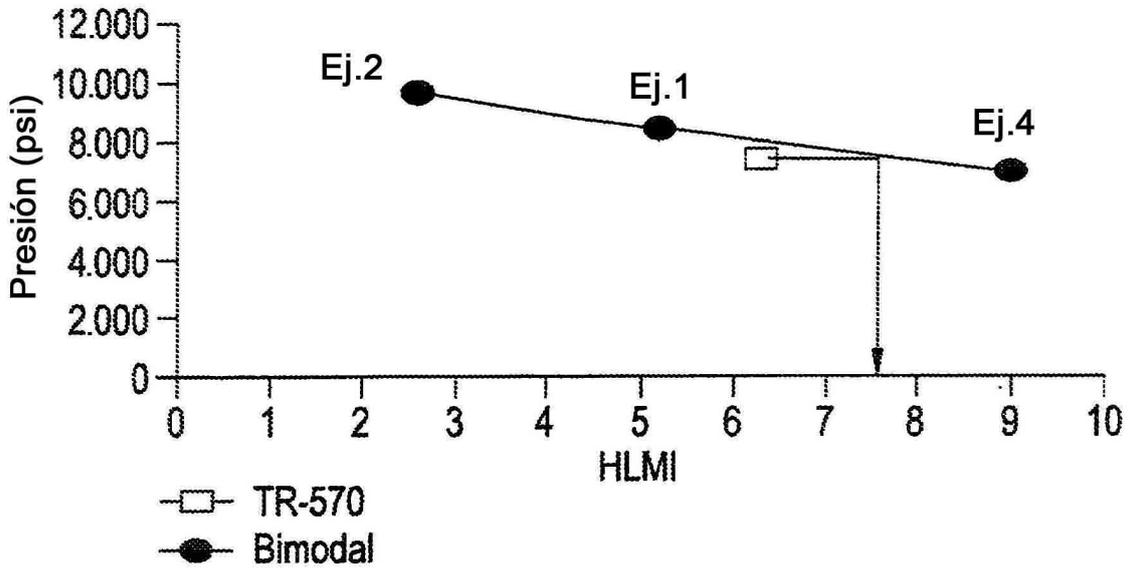


FIG. 8

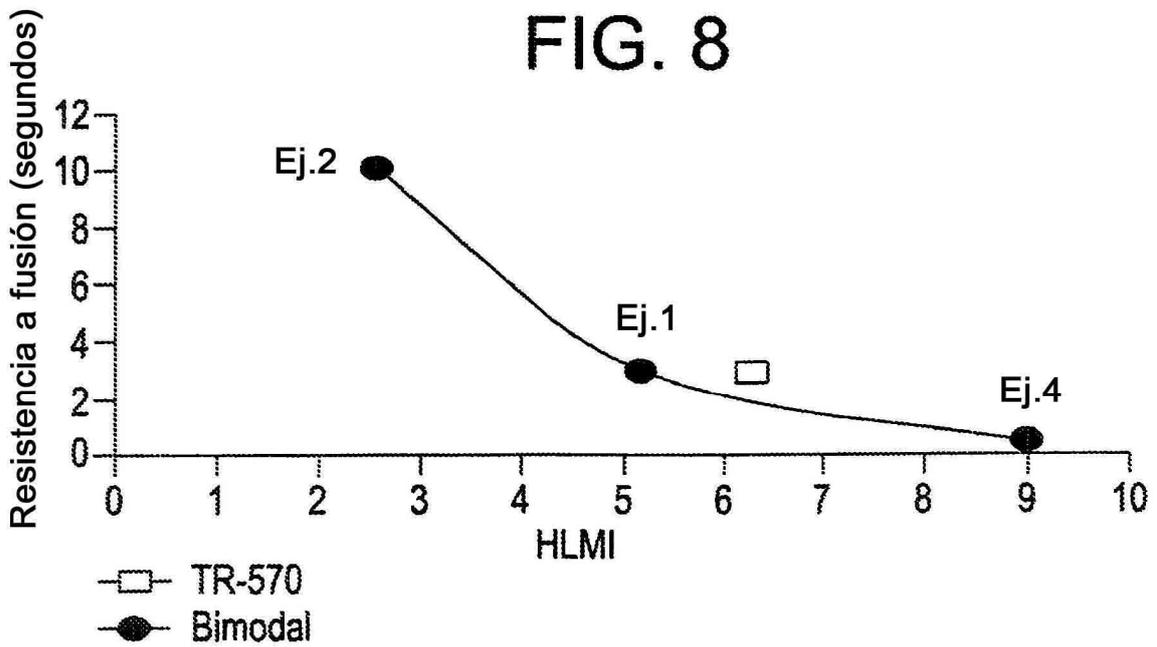


FIG. 9

