(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 537 183**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/02 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011** **E 11737967 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2598541**

(54) Título: **Procedimiento de producción de polietileno**

(30) Prioridad:

30.07.2010 EP 10171360

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2015

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

(72) Inventor/es:

STEVENS, PETER;
FANT, FRANKY;
DEWACHTER, DAAN y
BRUSSELLE, ALAIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 537 183 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de polietileno

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere al campo de la producción de polietileno. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de producción secuencial de polietileno en un reactor de bucle en suspensión. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de producción consecutiva de polietileno que tiene propiedades diferentes en un reactor de bucle en suspensión.

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como el polietileno (PE), se sintetizan mediante polimerización de monómeros de olefina, tal como etileno (CH2=CH2). Debido a que son baratos, seguros, estables en la mayor parte de ambientes y fáciles de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. Según sus propiedades, el polietileno puede clasificarse en diversos tipos, tales como, pero sin limitación, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) y HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes.

Las polimerizaciones de olefinas se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle usando monómero, diluyente líquido y catalizador, opcionalmente uno o más comonómero(s) e hidrógeno. La polimerización en un reactor de bucle se realiza habitualmente en condiciones de suspensión, con el polímero producido habitualmente en forma de partículas sólidas que están suspendidas en el diluyente. La suspensión presente en el reactor se hace recircular de forma continua con una bomba para mantener la suspensión eficaz de las partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. La suspensión polimérica se descarga del reactor de bucle por medio de ramales de sedimentación, que operan de forma discontinua para recuperar la suspensión. La sedimentación en los ramales se usa para aumentar la concentración en sólidos de la suspensión recuperada al final como suspensión de producto. La suspensión de producto se descarga posteriormente a través de líneas de vaporización calentadas a un recipiente de vaporización, en el que la mayor parte del diluyente y de los monómeros sin reaccionar se retiran con la vaporización y se reciclan.

Como alternativa, la suspensión de producto se puede alimentar a un segundo reactor de bucle conectado en serie al primer reactor de bucle en el que se puede producir una segunda fracción polimérica. Típicamente, cuando se usan dos reactores en serie de este modo, el producto polimérico resultante es un producto polimérico bimodal, que comprende una primera fracción polimérica producida en un primer reactor y una segunda fracción polimérica producida en el segundo reactor, y tiene una distribución de peso molecular bimodal.

Después de que el producto polímero se haya recogido del reactor y se hayan retirado los residuos de hidrocarburos, el producto polimérico se seca, pueden añadirse aditivos y finalmente el polímero puede extrudirse y granularse.

Durante el proceso de extrusión, se mezclan de forma íntima ingredientes que incluyen producto polimérico, aditivos opcionales, etc., con el fin de obtener un compuesto lo más homogéneo posible. Habitualmente este mezclado se realiza en una extrusora en la que se mezclan conjuntamente los ingredientes y el producto polimérico y opcionalmente algunos de los aditivos se funden de modo que pueda tener lugar un mezclado íntimo. La masa fundida se extrude después en forma de varilla, se enfría y se granula, por ejemplo en forma de granzas. De este modo el material compuesto resultante se puede usar después para la fabricación de diferentes objetos.

Pueden usarse reactores de bucle para la producción de polietileno con diferentes características. No obstante, para evitar la contaminación de un polietileno producido subsiguientemente con residuos de un polietileno producido previamente, el equipo de producción se limpia o se purga entre procesos de producción de polímeros diferentes. La limpieza minimiza el riesgo de contaminación del producto de polietileno producido subsiguientemente con el producto de polietileno producido previamente y tiene el objetivo de mantener la calidad del lote de polietileno producido subsiguientemente y/o evitar la obstrucción del equipo de producción.

El propósito de las operaciones de limpieza y de purga no es solo evitar la contaminación de los productos producidos, sino también optimizar el acondicionamiento del polímero antes de que comience la producción. Por ejemplo, al purgar un aparato de extrusión es necesario retirar cualquier material procedente de procesos previos adherido a las paredes del aparato de extrusión. Si no se retira, este material, sometido al calor del proceso de extrusión, se degrada con el tiempo y puede contaminar polímero nuevo que pasa a través del aparato de extrusión. Esto es en particular más cierto cuando se usa el aparato de extrusión para extrudir consecutivamente productos poliméricos que se han preparado en presencia de catalizadores de polimerización diferentes e incompatibles.

Una operación de limpieza implica la participación de numerosos operadores. Este trabajo no solo es muy laborioso en términos de mano de obra, sino que también implica un tiempo de parada significativo del reactor mientras se realizan las operaciones de limpieza, ya que los procedimientos de limpieza incluyen un lavado extenso de las tuberías del reactor, un esfuerzo físico significativo con cepillos, detergente y agua, o incluso desmantelar todo el

reactor. Por lo tanto, las operaciones de limpieza no solo son duraderas, sino que además no son rentables.

En vista de lo anterior, existe la necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado de producción consecutiva de diferentes productos de polietileno. En particular, existe la necesidad de racionalizar la transición de la producción de un producto de polietileno a un producto de polietileno subsiguiente y proporcionar un procedimiento de producción que sea menos duradero y, en general, más rentable.

Sumario de la invención

Uno o más de los problemas anteriores de la técnica anterior pueden superarse con la presente invención. Los inventores han encontrado sorprendentemente que seleccionando los productos de polietileno consecutivos que se van a producir, cada uno con un determinado índice de fluidez en estado fundido, no es necesaria una limpieza o purga, o solo es necesaria una mínima, de la línea de producción (que comprende el reactor de polimerización de etileno, así como los componentes que se encuentran posteriormente al mismo tales como secadores, extrusoras, mezcladores o silos de almacenamiento, incluidos los conductos de conexión o los medios de transporte). En particular, los inventores han hallado inesperadamente que pueden producirse y procesarse consecutivamente productos de polietileno diferentes en los que la relación del índice de fluidez en estado fundido entre el primer y el segundo producto de polietileno sea al menos 0,3 en la misma línea de polimerización y procesamiento de etileno sin tener que limpiar o purgar los componentes implicados en la misma. Como tal, según la invención, se realiza una mejora importante con respecto al aprovechamiento del tiempo y los costes del procedimiento de producción de polietileno. Menos limpieza, o ninguna, conduce a un tiempo de procesamiento más rápido, a un rendimiento superior y, por lo tanto, a una capacidad de producción superior. En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para producir consecutivamente al menos dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión que comprende las etapas de producción de una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo y de producción, consecutivamente, de una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno, caracterizado porque la relación del índice de fluidez en estado fundido de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3.

Sorprendentemente, los presentes inventores han hallado un modo para mejorar la transición de una calidad de polímero a otra calidad de polímero La presente invención, por lo tanto, se refiere también a un procedimiento de transición entre resinas de polietileno de diferentes calidades que comprende las etapas de producción en un reactor de bucle de una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo y de producción, consecutivamente, en el mismo reactor de bucle de una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno, caracterizado porque la relación del índice de fluidez en estado fundido (MI) de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3. Preferentemente, dicha producción se realiza en continuo.

La presente invención es particularmente útil para reducir la cantidad de polietileno fuera de especificaciones.

Los presentes inventores han hallado que según la invención, se requiere menos limpieza del reactor y menos equipo posterior al mismo. Esto da como consecuencia un menor tiempo de parada del reactor y, por lo tanto, se aumenta la productividad y se produce una rentabilidad general mejorada. Además, la invención puede dar como consecuencia menos residuos intermedios, o ninguno, durante la producción consecutiva de resinas de polietileno. Además, la invención conduce a resultados de producción más óptimos, a una contaminación posterior a la salida más reducida y a lotes más pequeños, o incluso ninguno, fuera de especificaciones entre procesos de producción diferentes. Como consecuencia de un cambio reducida con respecto al tiempo entre polietilenos producidos consecutivamente, la calidad requerida se obtiene más rápidamente.

Sin desear vincularse a ninguna teoría, los inventores creen que el polietileno se depositará alrededor de codos y curvas durante los procesos de producción. Si no se retiran, estos depósitos pueden bloquear el equipo en último término. Los presentes invención han hallado que, seleccionando cuidadosamente el orden de producción de polietileno guiándose por la relación del índice de fluidez en estado fundido tal como se define en la presente invención, los depósitos poliméricos se retirarán subsiguientemente, posiblemente mediante mezclado apropiado con polietileno producido posteriormente, evitando la limpieza del equipo, limitando la generación de residuos, reduciendo el tiempo de parada del equipo y creando ya características óptimas del producto. Además, en vez de usar diferentes reactores para la producción de diferentes polímeros, la presente invención permite usar solo un reactor.

El mezclado o la combinación de polietilenos con una distribución de peso molecular estrecha tiende en general a ser más problemático que el mezclado de polietilenos con una distribución de peso molecular amplia. Por lo tanto, la contaminación de un polietileno con una distribución de peso molecular estrecha con otro polietileno con una distribución de peso molecular estrecha puede ser más propensa a producir una pérdida de calidad del producto final. En una realización, la presente invención, por lo tanto, soluciona en particular estos problemas asociados con la producción consecutiva de polietileno con una distribución de peso molecular estrecha.

En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento o al uso tal como se describen en el presente

documento, en el que dichas resinas de polietileno producidas consecutivamente tienen una distribución de peso molecular monomodal.

En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento o al uso tal como se describe en el presente documento, en el que al menos dos de dichos polietilenos diferentes tienen una distribución de peso molecular diferente.

De este modo, la producción de polietileno no precisa detenerse o interrumpirse con fines de limpieza después de la producción de un polietileno con un índice de fluidez en estado fundido bajo. Seleccionando un polietileno subsiguiente en el que relación del índice de fluidez en estado fundido con el polietileno producido previamente sea al menos 0,3 se permite aumentar gradualmente el índice de fluidez en estado fundido entre cada polietileno producido consecutivamente, permitiendo el uso de polímeros con un MI superior subsiguientemente a polímeros con un MI inferior a la vez que se evita limpiar el equipo.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa esquemáticamente una línea de producción de polietileno según una realización de la invención.

Las figuras 2A y 2B representan gráficos que miden las cantidades de geles (en ppm) en función del tiempo para dos resinas de polietileno diferentes producidas consecutivamente en el mismo reactor de bucle en suspensión, en los que la primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y la segunda resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de metaloceno, y en los que la relación de MI_2 de la primera resina de polietileno producida con respecto al MI_2 de la segunda resina de polietileno producida es inferior a 0,3.

Las figuras 3A y 3B representan gráficos que miden las cantidades de geles (en ppm) en función del tiempo para dos resinas de polietileno diferentes producidas consecutivamente en el mismo reactor de bucle en suspensión, en los que la primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y la segunda resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de metaloceno, y en los que la relación de MI_2 de la primera resina de polietileno producida con respecto al MI_2 de la segunda resina de polietileno producida es superior a 0,3.

Descripción detallada de la invención

Antes de describir el presente procedimiento y los productos de la invención, debe entenderse que la presente invención no está limitada a procedimientos, componentes, productos o combinaciones particulares descritas, ya que dichos procedimientos, componentes, productos y combinación, por supuesto, pueden variar. Debe entenderse también que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

Tal como se usan en el presente documento, las formas del singular “un”, “una” y “el/la” incluyen referencias tanto al singular como al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Las expresiones "que comprende", "comprende" y "constituido por", tal como se usan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene" y son inclusivas o ilimitadas y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no mencionados. Se apreciará que las expresiones "que comprende", "comprende" y "constituido por", tal como se usan en el presente documento, comprenden las expresiones "que consiste en", "consiste" y "consiste en".

La mención a intervalos numéricos mediante puntos terminales incluye todos los números y fracciones contenidas dentro de los intervalos respectivos, así como los puntos terminales mencionados.

El término "aproximadamente", tal como se usa en el presente documento, cuando se refiere a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y similar, se pretende que abarque variaciones de +/- 10 % o inferiores, preferentemente +/- 5 % o inferiores, más preferentemente +/- 1 % o inferiores y aún más preferentemente +/- 0,1 % o inferiores de y desde el valor especificado, siempre que dichas variaciones se puedan realizar de forma apropiada en la invención divulgada. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente” se divulga también por sí mismo específicamente y preferentemente.

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

A menos de que se definan de otro modo, todos los términos que se usan en la divulgación de la invención, incluidos términos técnicos y científicos, tienen los mismos significados que entienden comúnmente los expertos en la técnica a la que pertenece la presente invención. Para una orientación adicional, se incluyen definiciones de términos para apreciar mejor las enseñanzas de la presente invención.

En los párrafos siguientes, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de

este modo puede combinarse con cualquier otro aspecto o cualesquiera otros aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferente o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o cualesquiera otras características indicadas como preferentes o ventajosas.

Cuando se hace referencia en la presente memoria descriptiva a "una realización", significa que un aspecto, una estructura o una característica particular descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, la aparición de la frase "en una realización" en diversos sitios a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refiere en todos necesariamente a la misma realización, pero puede hacerlo. Además, los aspectos, las estructuras o las características particulares pueden combinarse de cualquier modo adecuado, como será evidente para un experto en la técnica a partir de la presente divulgación, en una o en más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos, pero no otros, aspectos incluidos en otras realizaciones, las combinaciones de aspectos de realizaciones diferentes se pretende que estén dentro del alcance de la invención, y formen diferentes realizaciones, como entenderán los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las reivindicaciones siguientes, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede usarse en cualquier combinación.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir consecutivamente al menos dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión que comprende las etapas de producción de una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo y de producción, consecutivamente, de una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno, caracterizado porque la relación del índice de fluidez en estado fundido de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3. Preferentemente, dicha producción de las dos resinas de polietileno diferentes es de forma continua. Preferentemente, la primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento de producción secuencial de al menos dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión, que comprende las etapas de: (a) producir una primera resina de polietileno en dicho reactor de bucle; (b) descargar dicha primera resina de polietileno de dicho reactor; (c) producir una segunda resina de polietileno en dicho reactor de bucle; caracterizado porque la relación entre el índice de fluidez en estado fundido de dicha primera resina de polietileno (MI_p) y el índice de fluidez en estado fundido de dicha segunda resina de polietileno (MI_s) es al menos 0,3.

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción secuencial de al menos dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión, que comprende las etapas de: (a) producir una primera resina de polietileno en dicho reactor de bucle en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo; (b) descargar dicha primera resina de polietileno de dicho reactor; (c) producir consecutivamente una segunda resina de polietileno en dicho reactor de bucle en presencia de un catalizador de metaloceno; caracterizado porque la relación del índice de fluidez en estado fundido de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3.

La presente invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento mejorado para regular la transición de una calidad de polietileno a otra calidad de polietileno a través de una línea de producción de etileno que comprende un reactor de polimerización de etileno. La invención también proporciona, por lo tanto, un procedimiento de transición entre resinas de polietileno que comprende las etapas de (a) producir una primera resina de polietileno en dicho reactor de bucle en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo, (b) descargar dicha primera resina de polietileno de dicho reactor, (c) producir consecutivamente una segunda resina de polietileno en dicho reactor de bucle en presencia de un catalizador de metaloceno; caracterizado porque la relación del índice de fluidez en estado fundido de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3.

Los inventores han hallado, sorprendentemente, que seleccionando el polietileno que se va a producir consecutivamente, cada uno con un determinado índice de fluidez en estado fundido, es necesaria una menor limpieza de la línea de producción de polietileno, en particular del reactor, la extrusora y los conductos.

Una "calidad de polietileno", tal como se usa en el presente documento, es un polietileno que cumple con una serie dada de especificaciones que definen propiedades específicas que debe tener el polietileno, por ejemplo un índice de fluidez en estado fundido y una densidad que está incluida en los intervalos dados. Tal como se usa en el presente documento, "polietileno diferente" se refiere a polietilenos que tienen al menos una propiedad característica fisicoquímica, mecánica, óptica o de otro tipos diferente (es decir, no idéntica). Pueden producirse diferentes polietilenos con diferentes condiciones del reactor. Los ejemplos no limitantes de dichas propiedades incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, índice de fluidez en estado fundido, punto de fusión, resistencia mecánica, alargamiento, módulo, dureza, flexibilidad, resistencia al calor, turbidez, brillo, transparencia, claridad, transmitancia, etc. Cada una de estas propiedades o parámetros puede determinarse o medirse de forma rutinaria con técnicas conocidas en la técnica. En una realización de la invención, dos resinas de polietileno diferentes se refiere a resinas de polietileno en las que la relación del índice de fluidez en estado fundido (MI) de un primer polietileno (MI_f) con respecto al MI del polietileno procesado después (MI_d) es al menos 0,3.

En particular, los inventores han hallado inesperadamente que pueden producirse y procesarse consecutivamente resinas de polietileno diferentes en las que la relación del índice de fluidez en estado fundido entre resinas producidas consecutivamente sea al menos 0,3 en la misma línea de polimerización y procesamiento de etileno sin tener que limpiar los componentes implicados en la misma. Como tal, según la invención, se realiza una mejora importante con respecto al aprovechamiento del tiempo y los costes del procedimiento de producción de polietileno. Una menor limpieza, o ninguna, tiene como consecuencia un tiempo de procesamiento más rápido, un rendimiento superior y, por lo tanto, una capacidad de producción superior. El procedimiento de la invención conduce a resultados de producción más óptimos, a una inferior contaminación posterior y lotes más pequeños, o incluso ninguno, fuera de especificaciones entre procesos de producción diferentes.

Para los fines de la presente invención, "resina" se define como el material polimérico que se produce en el reactor de bucle con la partícula catalítica dura en el núcleo de cada grano del polvo y que también se denomina a veces “polvo harinoso” ("fluff").

En consecuencia, la invención se refiere a la optimización de la agenda de proceso de producción de lotes de producción grandes para evitar paradas y actividades de limpieza.

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento o uso tal como se describe en el presente documento, en el que la relación entre los índices de fluidez en estado fundido de al menos dos resinas de polietileno producidas consecutivamente es al menos 1, preferentemente al menos 2, preferentemente al menos 3.

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento o uso tal como se describe en el presente documento, en el que la relación entre el índice de fluidez en estado fundido de al menos dos resinas de polietileno producidas consecutivamente se encuentra entre 0,3 y 15, por ejemplo entre 1 y 15, por ejemplo entre 2 y 15, por ejemplo entre 3 y 15, por ejemplo entre 3 y 10.

La invención se caracteriza porque entre la descarga del primer polietileno del reactor y la producción del siguiente polietileno se realizan menos operaciones de limpieza o no se realiza ninguna, siempre que la relación entre el índice de fluidez en estado fundido de una primera resina de polietileno y la resina de polietileno producida consecutivamente sea al menos 0,3. En una realización, la relación entre los índices de fluidez en estado fundido de al menos dos resinas de polietileno producidas consecutivamente se encuentra entre 0,3 y 15.

Tal como se usa en el presente documento, "limpieza" se refiere a la limpieza de un reactor de polimerización y/o el transporte posterior al mismo de polietileno y/o el equipo de tratamiento tal como conductos, tanques de vaporización, secadores y extrusoras. La limpieza del reactor de bucle puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, tal como, sin limitación, limpieza química o limpieza mecánica. La limpieza puede involucrar la purga o el enjuague de todas las unidades de la línea de producción de polietileno con agentes de limpieza (entre los mismos, detergentes), tal como, sin limitación, limpieza con agua a alta presión.

En una realización, las resinas de polietileno pueden producirse en un reactor de bucle sencillo o en un reactor de bucle doble. En una realización preferente, las resinas de polietileno se producen en el mismo reactor de bucle sencillo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "reactor de bucle" o "reactor de bucle en suspensión" se refiere a un reactor de polimerización tubular de circuito cerrado para la producción de polietilenos. Esencialmente, estos reactores consisten en una tubería o un tubo largo dispuesto en bucles. Los reactores de bucle son conocidos en la técnica y no se detallarán adicionalmente. Los reactores de bucle, tal como se describen en el presente documento, son reactores de llenado con líquido, lo que significa que están exentos o esencialmente exentos de una fase gaseosa durante la operación. Tal como se usa en el presente documento, "reactor de bucle doble" significa dos reactores de bucle sencillos que están acoplados en serie, en los que el contenido de un primer reactor de bucle sencillo se alimenta después de completar la reacción de polimerización a un segundo reactor de bucle sencillo.

La invención se refiere a la producción secuencial de diferentes resinas de polietileno. Se entenderá que se usa producción secuencial como sinónimo de producción consecutiva. Según la invención, se comparan los índices de fluidez en estado fundido de las resinas de polietileno producidas secuencialmente. En este contexto, se hace referencia a un "primer" polietileno y a un "segundo" polietileno o “posterior”. El "primer" polietileno es el que se produce en el periodo anterior al polietileno “posterior”. El "primer" polímero corresponde al polímero anterior o previo, mientras que el polímero “posterior”·corresponde al polímero último o subsiguiente. Según la invención, los índices de fluidez en estado fundido se comparan entre resinas de polietileno inmediatamente consecutivas. Por ejemplo, el índice de fluidez en estado fundido de un primer polímero se compara con el índice de fluidez en estado fundido de un segundo polímero, el índice de fluidez en estado fundido de un segundo polímero se compara con el índice de fluidez en estado fundido de un tercer polímero, el índice de fluidez en estado fundido de un tercer polímero se compara con el índice de fluidez en estado fundido de un cuarto polímero, etc.

Según la invención, se determina la relación entre el índice de fluidez en estado fundido de un primer (es decir, anterior o previo) polietileno y el índice de fluidez en estado fundido de un polietileno posterior (es decir, último o subsiguiente). Tal como se usa en el presente documento, la relación se define como la división aritmética o el cociente del índice de fluidez en estado fundido del primer polietileno (MI_p) entre el índice de fluidez en estado

fundido del polietileno posterior (MI_d) según la fórmula (I) siguiente:

$$\textbf{Relación} = \frac{MI_p}{MI_d} \qquad \text{(I)}$$

El índice de fluidez en estado fundido es una medición de la facilidad para fluir de la masa fundida de un polímero termoplástico. El índice de fluidez en estado fundido es una medida indirecta del peso molecular, un índice de fluidez en estado fundido alto corresponde a un peso molecular alto. Si se define como la masa de polímero en gramos que fluye en un periodo de 10 minutos a través de un capilar de diámetro y longitud específicos por medio de una presión aplicada mediante pesos gravimétricos alternativos prescritos para temperaturas alternativas descritas. El procedimiento se proporciona en la norma ASTM D1238. Los sinónimos de índice de fluidez en estado fundido (MFI) son velocidad de flujo en estado fundido (MFR) e índice de fusión (MI). Según la invención, el índice de fluidez en estado fundido para polietileno, tal como se usa en el presente documento, se determina según la norma ASTM D1238, condición E, a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

Se entenderá que la presente invención se refiere a la producción consecutiva de diferente polietileno. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "diferente polietileno" se refiere a resinas de polietileno que tienen al menos una propiedad característica fisicoquímica, mecánica, óptica o de otro tipo diferente (es decir, no idéntica). Se producen diferentes polietilenos en condiciones de reactor diferentes. Los ejemplos no limitantes de dichas propiedades incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, índice de fluidez en estado fundido, punto de fusión, resistencia mecánica, alargamiento, módulo, dureza, flexibilidad, resistencia al calor, turbidez, brillo, transparencia, claridad, transmitancia, etc. Cada una de estas propiedades o parámetros puede determinarse o medirse de forma rutinaria con técnicas conocidas en la técnica. En una realización preferente, al menos dos de dichos polietilenos diferentes tienen una distribución de peso molecular diferente.

En una realización, dichas resinas de polietileno producidas consecutivamente tienen una distribución de peso molecular monomodal. En otra realización, al menos un polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal. En otra realización, al menos dos resinas de polietileno producidas consecutivamente tienen una distribución de peso molecular monomodal.

Con la expresión "polietileno monomodal" se quiere decir polímero que tienen un máximo en su curva de distribución de peso molecular. Con la expresión "polímeros con una distribución de peso molecular bimodal" o "polímeros bimodales" se quiere decir polímeros que tienen dos máximos en sus curvas de distribución de peso molecular. Con la expresión "polímeros con una distribución de peso molecular multimodal" o "polímeros multimodales" se quiere decir polímeros con al menos dos, preferentemente más de dos máximos en sus curvas de distribución de peso molecular.

En una realización, las resinas de polietileno producidas consecutivamente se producen en presencia de un catalizador que proporciona resinas de polietileno que tienen una distribución de peso molecular estrecha, en particular catalizadores de metaloceno.

Las polimerizaciones de polietileno se llevan a cabo frecuentemente usando monómero, diluyente y catalizador y opcionalmente comonómeros e hidrógeno en un reactor de bucle. La polimerización se realiza habitualmente en condiciones de suspensión, en las que el producto consiste habitualmente en partículas sólidas y está en suspensión en un diluyente. El contenido de la suspensión del reactor se hace recircular en continuo con una bomba para mantener la suspensión eficaz de las partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. El producto se descarga por medio de ramales de sedimentación, que operan de forma discontinua para recuperar el producto. La sedimentación en los ramales se usa para aumentar la concentración en sólidos de la suspensión recuperada al final como suspensión de producto. El producto se descarga posteriormente a través de líneas de vaporización a un recipiente de vaporización, en el que la mayor parte del diluyente y monómeros sin reaccionar se evaporan con la vaporización y se reciclan. Las partículas poliméricas se secan, pueden añadirse aditivos y finalmente el polímero se extrude y se corta en granzas. "Granza de polietileno", tal como se usa en el presente documento, se define como el material polimérico de etileno que se produce mediante composición y homogeneización de la resina, por ejemplo con un equipo de mezclado y/o extrusión.

En una realización, las resinas de polietileno se producen en un reactor de bucle en suspensión que comprende las etapas de

- alimentar monómero de etileno, un diluyente de hidrocarburo líquido, al menos un catalizador de polimerización de etileno, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina a dicho reactor de bucle, obteniendo de este modo una suspensión de catalizador de polimerización de etileno;

- polimerizar dicho etileno y dichos, opcionalmente, uno o más, comonómeros de olefina en dicho reactor de bucle para producir dicha resina de polietileno.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de catalizador de polimerización de etileno" se refiere a partículas sólidas de catalizador de polimerización de etileno comprendidas en un diluyente líquido adecuado para la polimerización de etileno.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de polimerización" o "suspensión polimérica" o "suspensión" significa sustancialmente una composición de varias fases que incluye al menos sólidos poliméricos y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, monómero disuelto tal como etileno, comonómero, agentes de control del peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, secuestrantes y otros aditivos de proceso.

Con la expresión "partículas sólidas" se quiere decir un sólido que se proporciona como una colección de partículas, tal como, por ejemplo un polvo o un granulado. En la presente invención se puede aplicar especialmente a un catalizador que se proporciona en un vehículo o soporte. El soporte es preferente un soporte de sílice (Si).

Tal como se usa en el presente documento, el "catalizador" se refiere a una sustancia que causa un cambio en la velocidad de la reacción de polimerización sin que se consuma en sí misma en la reacción. En la presente invención es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno para dar polietileno. Estos catalizadores se denominarán catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización o catalizadores. En la presente invención es especialmente aplicable a catalizadores de polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo y/o catalizadores de Ziegler-Natta.

En una realización de la invención la resina de polietileno subsiguiente (segunda) es produce en presencia de un catalizador de metaloceno. La expresión "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualesquiera complejos de metales de transición que consisten en átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del grupo 4 de la Tabla Periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos constituida por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene diversas ventajas. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor en función del polímero deseado. El metaloceno comprende un único sitio metálico, lo que permite más control en la ramificación y en la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena en crecimiento del polímero.

En una realización preferente, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general (I) o (II):

$$(Ar)_2MQ_2 \text{ (I)};$$

o

$$R^1(Ar)_2MQ_2 \text{ (II)}$$

en la que los metalocenos según la fórmula (I) son metalocenos sin grupos puente y los metalocenos según la fórmula (II) son metalocenos con grupos puente;
en la que dicho metaloceno según la fórmula (I) o (II) tiene dos enlaces Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes entre sí;
en las que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en las que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, pudiendo estar cada uno de dichos grupos opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3, en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; en las que M es un metal de transición M seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;
en las que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y
en las que R^1 es un grupo o resto divalente que hace de puente entre los dos grupos Ar y se selecciona del grupo que consiste en un alquileno C_1-C_{20}, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en las que dicho R^1 está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3, en el que R es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

La expresión "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono", tal como se usa en el presente documento, se pretende que se refiera a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado; cicloalquilo C_3-C_{20}; arilo C_6-C_{20}; alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} o cualesquiera combinaciones de los mismos. Ejemplos de grupos hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo,

nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los ejemplos de átomos de hidrógeno incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno son preferentes flúor y cloro.

Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero sin limitación, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp_2HfCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio; 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 difenilmetilen-(ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetilen-[1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Los catalizadores de metaloceno se proporcionan preferentemente sobre un soporte sólido. El soporte es preferentemente un sólido inerte, orgánico o inorgánico que no sea químicamente reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Materiales de soporte adecuados para el catalizador en soporte de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del grupo 2 o 13, tales como óxido de mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del grupo 2 o 13 son materiales de soporte preferentes. Ejemplos preferentes de dichos óxidos mixtos son las sílice-alúminas. El más preferente es la sílice. La sílice puede estar en forma granulada, aglomerada, ahumada o de otra forma. El soporte es preferente un compuesto de sílice. En una realización, el catalizador para su uso en el presente procedimiento es un catalizador de metaloceno-alumoxano en soporte que consiste en un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice poroso.

En una realización preferente un catalizador de polimerización aplicado en el presente procedimiento de polimerización es un catalizador de metaloceno-alumoxano en soporte que consiste en un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice poroso.

En una realización de la presente invención, dicha primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de cromo. La expresión "catalizador de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos mediante deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o de aluminio. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitación, $CrSiO_2$ o $CrAl_2O_3$.

En otra realización de la presente invención, dicha primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que tienen la fórmula general M^1X_v, en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo 4 a 7, en la que X es un halógeno y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo 4, del grupo 5 o del grupo 6, más preferentemente titanio, cromo o vanadio, y del modo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y del modo más preferente, cloro. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metales de transición comprenden, pero sin limitación, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Catalizadores ZN preferentes según la invención se describen en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan al presente documento por referencia.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “diluyente líquido” se refiere a diluyentes, preferentemente en forma líquida que está en un estado líquido. Diluyentes que son adecuados para usarlos según el presente documento pueden comprender, pero sin limitación, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos C12 o inferiores, saturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, hidrocarburos C5 a C9 saturados alicíclicos o aromáticos o hidrocarburos C2 a C6 halogenados. Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil-ciclopentano, metil-ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferente de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. No obstante, debería estar claro a partir de la presente invención que también pueden aplicarse otros diluyentes según la presente invención.

Con el término "polimerización" se quiere decir alimentar a un reactor reactantes que incluyen monómero (etileno), un diluyente, un catalizador y opcionalmente un comonómero, un agente de activación y un agente de terminación tal como hidrógeno. Se obtiene como resultado un homopolímero o copolímero.

El término "copolímero" se refiere a un polímero que se ha producido uniendo dos tipos diferentes de en la misma cadena polimérica. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que se ha producido uniendo monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros.

El término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para ser polimerizados con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero sin limitación, alfa-olefinas C3-C20 alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C3-C20 alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

La expresión "agente de activación" se refiere a materiales que pueden usarse conjuntamente con un catalizador

para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se refiere particularmente a un compuesto de organoaluminio, que está opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general $AlR^{11}R^{12}R^{13}$ o $AlR^{11}R^{12}Y$, en las que R^{11}, R^{12}, R^{13} es un alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y R^{11}, R^{12}, R^{13} pueden ser iguales o diferentes y en las que Y es hidrógeno o halógeno, tal como se divulga en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan al presente documento por referencia. Los agentes de activación preferentes son tri-etil-aluminio (TEAl), tri-iso-butil-aluminio (TIBAl), tri-metil-aluminio (TMA) y metil-metil-etil-aluminio (MMEAl). El TEAl es particularmente preferente. En una realización, el agente de activación se añade al reactor de bucle en una suspensión de agente de activación a una concentración inferior al 90 % en peso de la composición de suspensión de agente de activación, más preferentemente del 10 al 50 % en peso, por ejemplo aproximadamente el 20 % en peso. Preferentemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es inferior a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 100 partes por millón, más preferentemente de 20-70 ppm y por ejemplo de aproximadamente 50 ppm.

La figura 1 representa esquemáticamente una línea de polimerización y procesamiento de etileno en la que puede realizarse ventajosamente el presente procedimiento según una realización de la invención. La línea comprende un reactor de bucle 2. El reactor 2 comprende una pluralidad de tuberías interconectadas 3. Las secciones verticales de los segmentos de tuberías 3 están preferentemente provistas de camisas de calentamiento 4. Se alimentan monómero de etileno, diluyente, catalizador de polimerización y opcionalmente hidrógeno y comonómero de olefina 1 al reactor de bucle 2 y se forma una suspensión de polimerización. La suspensión de polimerización se hace circular tal como se ilustra mediante la flecha 5 en continuo con una bomba 6, que está propulsada mediante un motor externo 7. Cuando en la polimerización de etileno, en presencia de un catalizador en diluyente, dicho diluyente tiene una solubilidad baja por el polímero, el polímero se produce en forma de partículas sólidas, insolubles en el diluyente. En una realización, el procedimiento de producción consecutiva de al menos dos resinas de polietileno diferentes según la invención se realiza en dicho reactor 2. En particular se produce un primer polietileno con un índice de fluidez en estado fundido (MI_p) en el reactor 2, en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo. Subsiguientemente, se produce un polietileno intermedio que tiene un índice de fluidez en estado fundido (MI_i) en presencia de un catalizador de metaloceno. Según la invención, la relación del MI del primer polietileno (MI_p) con respecto al MI del polietileno producido después (MI_d) es al menos 0,3, por ejemplo al menos 0,5, por ejemplo al menos 1, por ejemplo al menos 2, por ejemplo al menos 3. La suspensión de polietileno, que consiste en los reactantes y polvo de polietileno, se recoge en uno o más ramales de sedimentación 8 conectados a las tuberías 3 del reactor 2. La suspensión polimérica sedimentada en los ramales de sedimentación 8 del reactor puede descargarse periódicamente por medio de una o más líneas de recuperación de producto 9 a un tanque de vaporización 10, a través de líneas de vaporización. Mientras se está despresurizando, la suspensión se desgasifica, por ejemplo durante la transferencia a través de líneas de vaporización 9 calentadas a un tanque de vaporización 10. En el tanque de vaporización 10, para aumentar el contenido sólido, la mayor parte del diluyente hidrocarburo ligero y etileno sin reaccionar se evapora y el producto y el diluyente se separan, proporcionando un lecho seco de polietileno en forma de polvo (a menudo denominado “polvo harinoso” ("fluff")). El polvo se descarga a una columna de purga 11 en la que se retiran hidrocarburo ligero y comonómero remanentes. Puede usarse en algunos casos una unidad de secado transportadora 12 antes de la columna de purga 11 en algunos casos. El gas que sale del tanque de vaporización 10 y de la columna de carga 11 se trata en una sección de destilación 13. Esto permite recuperar por separado diluyente, monómero y comonómero. Después el polvo de polietileno se transporta a una zona de acabado en la que se incorporan diversos estabilizantes y aditivos. El polvo de producto se transporta en atmósfera de nitrógeno a silos de polvo harinoso (fluff) 14 y se extrude dando granzas. Como alternativa, el polvo puede alimentarse directamente a una extrusora 15. Típicamente, una extrusora 15 opera fundiendo y homogeneizando el polvo y forzándolo a pasar a través de orificios antes de su corte para formar granzas. El polvo se alimenta a la extrusora 15 a través de una tolva de alimentación 16. Durante el proceso de extrusión se mezclan de forma íntima ingredientes que incluyen producto polimérico, aditivos opcionales 17, etc., para obtener un compuesto lo más homogéneo posible. Un aparato de extrusión 15 tiene generalmente uno o más tornillos giratorios 18 en los que el polímero se mezcla y se funde, una boquilla de extrusión 19 y medios para cortar 20 los filamentos extrudidos para dar granzas. Un polímero en estado fundido se bombea a presión, a través de una boquilla 19, produciendo una sección transversal o perfil continuo. La acción de bombeo se realiza típicamente mediante un tornillo 18 dentro de un aparato de extrusión 15 o una combinación de tornillo 18 o con una bomba de rueda dentada. Sorprendentemente, aplicando el presente procedimiento, los presentes inventores han hallado que se requiere menos limpieza del reactor y del equipo posterior al mismo. La masa fundida, después, se enfría y se granula, por ejemplo formando granzas. De este modo el material compuesto resultante se puede usar después para la fabricación de diferentes objetos. Las granzas se transportan después a una unidad de tratamiento de granzas 21 que comprende silos y el flujo de aire caliente y frío permite la eliminación de componentes residuales de las granzas. Las granzas son transpotadas después a silos de homogeneización 22 antes de su almacenamiento final 23.

La presente invención permite tener menos residuos intermedios, o ninguno, durante la producción consecutiva de resinas de polietileno de diferentes calidades. La producción consecutiva de polietileno según el presente procedimiento permite reducir una contaminación posterior inferior y lotes fuera de especificaciones más reducidos, o ninguno, entre diferentes procesos de producción.

Los inventores han hallado, sorprendentemente, que la calidad de un producto de polietileno producido, en particular

las características fisicoquímicas (tales como densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, índice de fluidez en estado fundido, punto de fusión, etc.), características mecánicas (tales como resistencia mecánica alargamiento, módulo, dureza, flexibilidad, resistencia al calor, etc.) y características ópticas (tales como turbidez, brillo, transparencia, claridad, transmitancia, etc.) cumple al menos los mismos altos patrones que cuando dicho producto se produce subsiguientemente a unas resinas de polietileno diferentes producidas previamente con o sin limpieza y/o purga intermitente de la unidad de producción si la relación del índice de fluidez en estado fundido entre el primer y el segundo producto de polietileno es al menos 0,3.

La invención se entenderá más fácilmente con referencia a los ejemplos siguientes, que se incluyen meramente con fines de ilustración de determinados aspectos y realizaciones de la presente invención y no se pretende que limiten la invención.

Ejemplos

Se usan los procedimientos de ensayo siguientes para evaluar las resinas preparadas.

El MI_2 se midió a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D-1238.

El nivel de gel se midió en las granzas extrudidas como ppm en función del tiempo. La especificación comercial (espec. com.) aceptable para geles en resina producida con metaloceno fue como máximo de 40 ppm. Los geles se midieron en una extrusora de laboratorio de película colada usando cámara óptica (sistema OCS): los registros de la película se expresaron en partes por millón de la superficie total de la película.

Ejemplo 1

Se produjeron consecutivamente dos resinas de polietileno diferentes en el mismo reactor de bucle en suspensión: la primera resina de polietileno se produjo en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN). El índice de fluidez en estado fundido MI_2 de la resina de polietileno producida con ZN fue de 0,7 g/10 min. Al final del proceso con ZN y después del procedimiento de desplazamiento del catalizador (consistente en apagar, vaciar y acondicionar el reactor), se produjo consecutivamente una segunda resina de polietileno en el mismo reactor en presencia de un catalizador de metaloceno. El MI_2 de la resina producida con metaloceno fue de 8 g/10 min. La relación del MI_2 de la resina producida con ZN con respecto al MI_2 de la resina producida con metaloceno fue de 0,09.

Las resinas se extrudieron consecutivamente. El nivel de gel se midió en las granzas extrudidas como ppm en función del tiempo.

El nivel de geles medidos en las resinas extrudidas se muestra en la figura 2A. Se observó un alto nivel de geles durante aproximadamente 3 días. La especificación de la resina se corrigió finalmente gracias a la dilución de contaminación con el tiempo y la producción de resinas con un MI_2 de 0.9.

Ejemplo 2

Se produjeron consecutivamente dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión: una primera resina con un MI_2 de 0,9 g/10 min se produjo en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Al final del proceso con ZN y después del procedimiento de desplazamiento del catalizador (consistente en apagar, vaciar y acondicionar el reactor), se produjo consecutivamente una segunda resina de polietileno con un MI_2 de 8 g/10 min en el mismo reactor en presencia de un catalizador de metaloceno. La relación del MI_2 de la primera resina de polietileno producida con respecto al MI_2 de la segunda resina de polietileno producida fue de 0,11.

Las resinas se extrudieron consecutivamente. El nivel de gel se midió en las granzas extrudidas como ppm en función del tiempo.

El nivel de geles medidos en las resinas extrudidas se muestra en la figura 2B. Se observó un alto nivel de geles durante aproximadamente 4 días. La especificación de la resina se corrigió finalmente gracias a la dilución de contaminación con el tiempo y la producción de resinas con un MI_2 de 0.9.

Ejemplo 3

Se produjeron consecutivamente dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión: una primera resina con un MI_2 de 7,5 g/10 min se produjo en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Al final del proceso con ZN y en el mismo reactor, se produjo consecutivamente una segunda resina de polietileno con un MI_2 de 0,9 g/10 min en presencia de un catalizador de metaloceno. La relación del MI_2 de la primera resina de polietileno producida con respecto al MI_2 de la segunda resina de polietileno producida fue de 8,3.

Las resinas se extrudieron consecutivamente. El nivel de gel se midió en las granzas extrudidas como ppm en función del tiempo. Los resultados se muestran en la figura 3A. Tal como se muestra en las figuras no se observaron calidades fuera de la norma (OG). Los presentes inventores han mostrado que pudo controlarse el problema con los geles. Esto se logró asegurando que la relación del índice de fluidez en estado fundido entre el primer y el segundo producto de polietileno fuera al menos de 0,3.

Ejemplo 4

Se produjeron consecutivamente dos resinas de polietileno diferentes en el mismo reactor de bucle en suspensión: una primera resina con un MI_2 de 0,9 g/10 min se produjo en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Al final del proceso con ZN, se produjo consecutivamente una segunda resina de polietileno con un MI_2 de 0,9 g/10 min en presencia de un catalizador de metaloceno en el mismo reactor. La relación del MI_2 de la primera resina de polietileno producida con respecto al MI_2 de la segunda resina de polietileno producida fue de 1,0.

Las resinas se extrudieron consecutivamente. El nivel de gel se midió como ppm en función del tiempo. Los resultados se muestran en la figura 3B. Los resultados de la figura 3B muestran claramente que el nivel de geles estaba claramente bajo control (y se redujo a valores aceptables en menos de 4 horas después del comienzo). Los presentes inventores han mostrado que pudo controlarse el problema con los geles. Esto se logró asegurando que la relación del índice de fluidez en estado fundido entre el primer y el segundo producto de polietileno fuera al menos de 0,3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción consecutivamente de al menos dos resinas de polietileno diferentes en un reactor de bucle en suspensión que comprende las etapas de producción de una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo y de producción, consecutivamente, de una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno, **caracterizado porque** la relación del índice de fluidez en estado fundido de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha producción se realiza en continuo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la relación del índice de fluidez en estado fundido del primer polietileno producido con respecto al índice de fluidez en estado fundido del segundo polietileno producido es al menos 1.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la relación del índice de fluidez en estado fundido del primer polietileno producido con respecto al índice de fluidez en estado fundido del segundo polietileno producido es al menos 3.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la relación entre el índice de fluidez en estado fundido de dicha primera resina y el índice de fluidez en estado fundido de dicha segunda resina se encuentra entre 0,3 y 15.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera resina de polietileno es producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

7. Procedimiento de transición entre resinas de polietileno de diferentes calidades que comprende las etapas de producción en un reactor de bucle de una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y/o de cromo y de producción, consecutivamente, en el mismo reactor de bucle de una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno, **caracterizado porque** la relación del índice de fluidez en estado fundido (MI) de la primera resina de polietileno producida con respecto al índice de fluidez en estado fundido de la segunda resina de polietileno producida es al menos 0,3.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para reducir la cantidad de polietileno fuera de especificaciones.

9. Uso de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para reducir la cantidad de polietileno fuera de especificaciones.

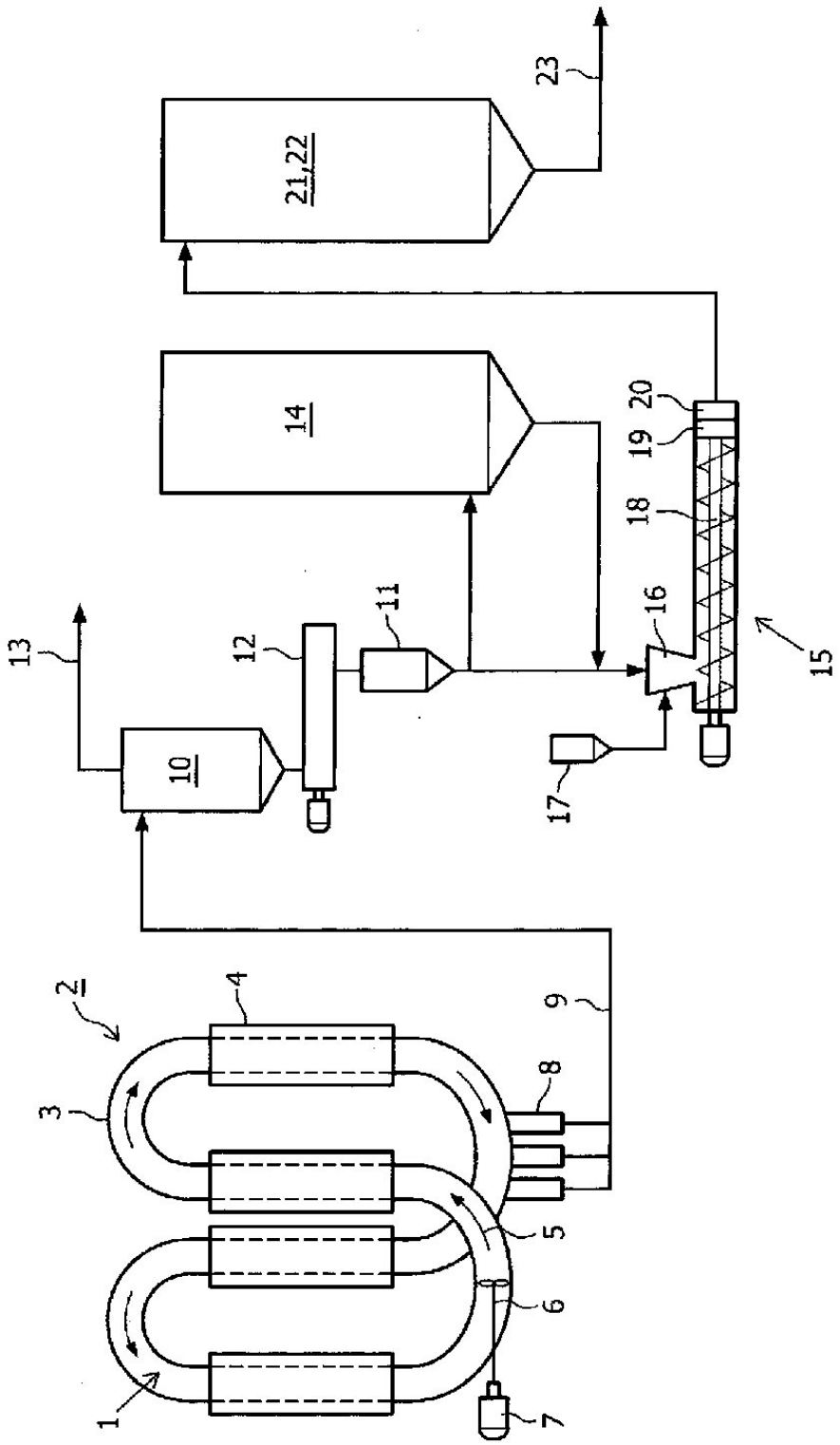

FIG. 1

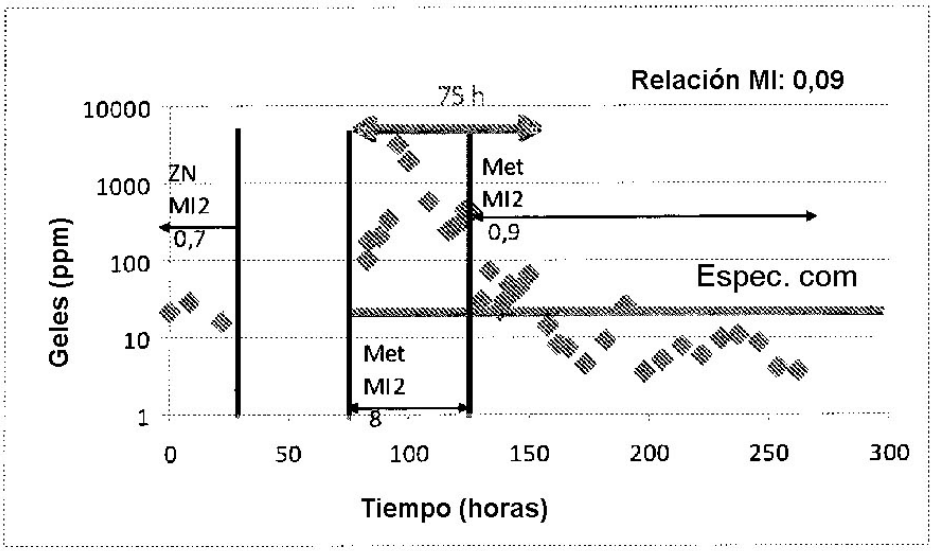
Relación MI: 0,09
75 h
10000
1000
100
10
1
ZN
MI2
0,7
Met
MI2
0,9
Espec. com
Met
MI2
8
Geles (ppm)
0
50
100
150
200
250
300
Tiempo (horas)

FIG. 2A

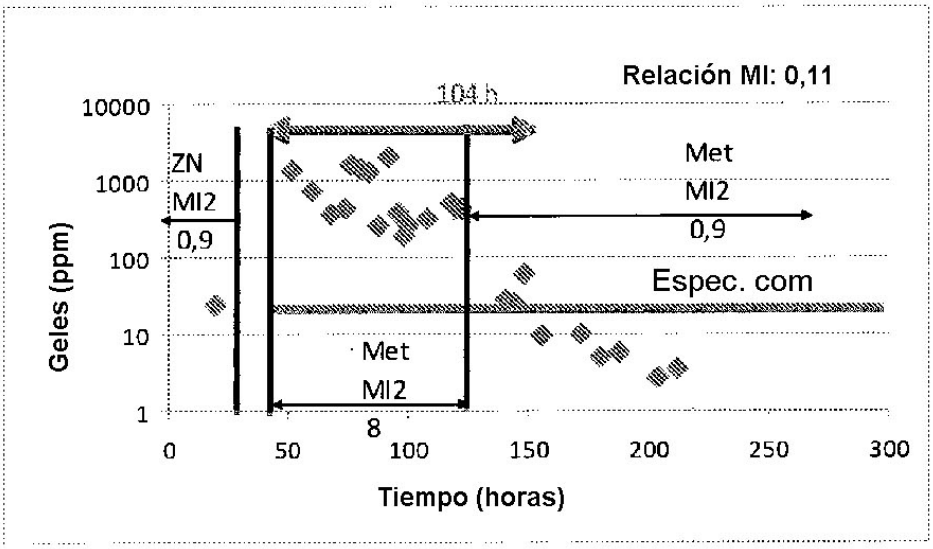
Relación MI: 0,11
104 h
10000
1000
100
10
1
ZN
MI2
0,9
Met
MI2
0,9
Espec. com
Met
MI2
8
Geles (ppm)
0
50
100
150
200
250
300
Tiempo (horas)

FIG. 2B

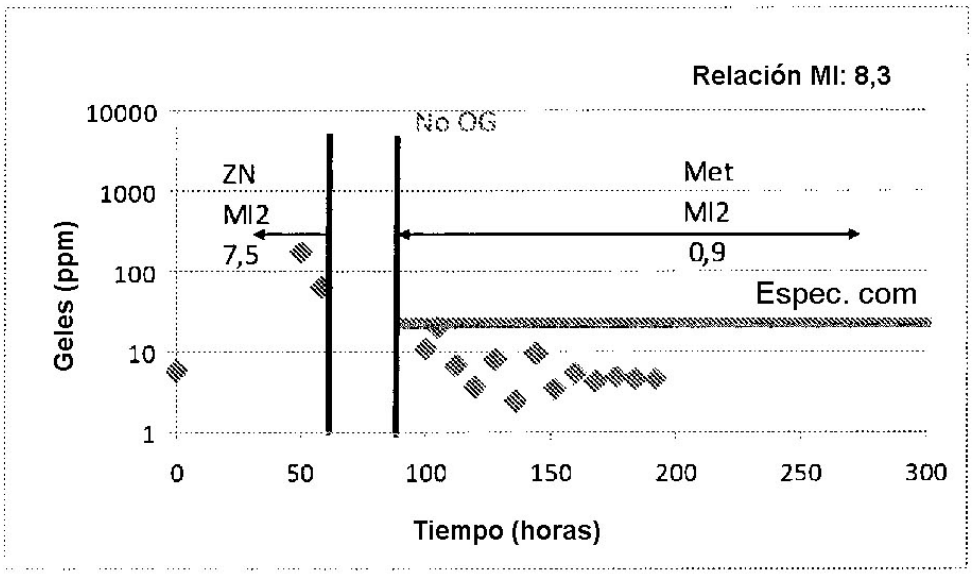
Relación MI: 8,3
No OG
ZN
MI2
7,5
Met
MI2
0,9
Espec. com
Geles (ppm)
10000
1000
100
10
1
0
50
100
150
200
250
300
Tiempo (horas)

FIG. 3A

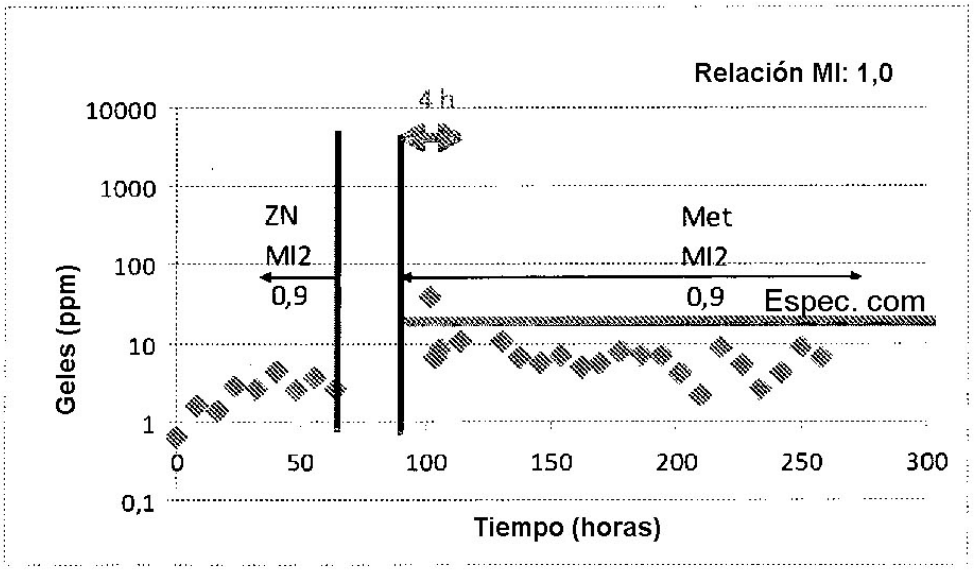
Relación MI: 1,0
4 h
ZN
MI2
0,9
Met
MI2
0,9
Espec. com
Geles (ppm)
10000
1000
100
10
1
0,1
0
50
100
150
200
250
300
Tiempo (horas)

FIG.3B