

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 977**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2011 PCT/EP2011/051767**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2011 WO11095629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2011 E 11701852 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2531532**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polietileno bimodal para aplicaciones de moldeo por soplado**

30 Prioridad:

30.07.2010 EP 10171373
05.02.2010 EP 10152827

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VANTOMME, AURÉLIEN;
SIRAUX, DANIEL;
VAN SINOY, ALAIN y
GIELENS, JEAN-LÉON

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 593 977 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 preparación de polietileno bimodal para aplicaciones de moldeo por soplado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimientos para polimerizar etileno en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta en dos reactores en serie para producir una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal con un alto hinchamiento de extrudato y propiedades de impacto para aplicaciones de moldeo por soplado. En particular, la invención se refiere a resinas de polietileno adecuadas para fabricar artículos moldeados por soplado, tales como bidones de cabeza abierta o cabeza ajustada, depósitos de combustible, y bidones de tipo *jerrycan*.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno tiene propiedades deseables que han ayudado a fabricar el mayor volumen de polímero fabricado. Los catalizadores de Ziegler-Natta son la base de la fabricación de poliolefinas y se usan en polimerizaciones en suspensión, solución, y fase gaseosa. Ciertas aplicaciones, tales como moldeo por soplado, requieren un equilibrio cuidadoso de las propiedades reológicas, y existe un continuo esfuerzo para desarrollar polietileno con propiedades mejoradas.

15 Una propiedad que es especialmente importante para aplicaciones de moldeo por soplado es el hinchamiento de extrudato. Cuando una resina exhibe un hinchamiento demasiado bajo, se puede hacer difícil o imposible rellenar de forma apropiada las extremidades del molde, tal como el asa de una botella moldeada por soplado.

20 Hasta hace poco, la predicción del hinchamiento de extrudato de una resina particular no era un hecho sencillo. En particular, la identificación de los efectos relativos a la masa promedio y la polidispersidad en el hinchamiento se ha demostrado difícil, como se muestra en Doelder y col. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 152 (2008) 195-202.

25 El documento de Patente US 2008/0132640 predice un alto hinchamiento y una alta resistencia en estado fundido usando un catalizador de Ziegler-Natta en dos reactores de bucle de suspensión en serie, mediante lo cual la proporción del peso molecular promedio en peso Mw de la fracción de alto peso molecular con respecto al Mw de la fracción de bajo peso molecular es 8:1. Sin embargo, las desventajas de este procedimiento/polietileno producido son que la resistencia al impacto de Charpy aún necesita mejorarse para resinas de moldeo por soplado, en particular para aplicaciones tales como bidones de cabeza ajustada.

30 Otra posible solución es reticular el polietileno con el fin de aumentar el hinchamiento de extrudato. Por ejemplo, el documento de Patente US 5.486.575 mejora las propiedades de una resina de polietileno preparada a partir de un catalizador de cromo mediante el uso de un peróxido orgánico. Los documentos de Patente US 4.390.666 y US 4.603.173 usan peróxidos para reticular una mezcla de polietileno que contienen componentes de alto y bajo peso molecular. El documento de Patente US 6.706.822 desvela el uso de peróxidos con polietileno que tiene una amplia distribución de peso molecular para mejorar el hinchamiento en estado fundido. El documento de Patente US 35 5.486.575 desvela el uso de peróxidos con polietileno preparado con catalizadores de cromo. Aunque se pueden mejorar algunas propiedades mediante reticulación con peróxidos, existen problemas con este enfoque. Los radicales producidos pueden interactuar de forma perjudicial con otros aditivos. Además, es difícil predecir el efecto de la reticulación en las propiedades reológicas. Los resultados informados varían significativamente de resina a resina, incluso cuando las resinas se producen usando tecnologías de catalizador similares. Los peróxidos añaden un componente extra a la composición, y requieren una manipulación y almacenamiento cuidadosos, que se añade al coste global. Sería deseable mejorar las propiedades de una resina de polietileno para su uso en aplicaciones de moldeo por soplado sin el uso de peróxidos, dado que estos inducen generalmente propiedades de impacto inferiores.

40 Otro enfoque para mejorar las propiedades reológicas y mecánicas de una resina de polietileno, desvelado en los documentos de Patente US 4.336.352, US 5.422.400, y US 6.743.863, es usar mezclas que contienen tres componentes de resina. Las mezclas se pueden fabricar en un procedimiento de polimerización en tres etapas. El documento de Patente US 4.336.352 expone que las mezclas de polietileno de alto y bajo peso molecular (o las mezclas producidas mediante procedimientos de polimerización en múltiples etapas) tienen un hinchamiento en la boquilla de extrusión tan bajo que son difíciles de obtener botellas moldeadas por soplado de calidad consistente. El documento de Patente US 5.422.400 expone que los enfoques previos con mezclas de dos componentes tienen importantes limitaciones tales como la necesidad de usar un polietileno de peso molecular ultraalto que tiene una viscosidad intrínseca mínima. Superan estas limitaciones usando una polimerización en tres etapas. Desafortunadamente, una mezcla de tres componentes o una polimerización en tres etapas es complicada y requiere equipo adicional. En general, se conoce el polietileno producido en polimerizaciones en dos etapas o incluso en una etapa en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta. Por ejemplo, el documento de Patente U.S. 55 6.878.454 revela películas preparadas a partir de polietileno bimodal preparado usando una diversidad de procedimientos de una etapa en múltiples etapas. Sin embargo, el polietileno tiene una fracción mayor de un 50 % en peso del componente de alto peso molecular.

El documento de Patente WO 95/10548 desvela un procedimiento para la homo o copolimerización de etileno en dos reactores de bucle completo de líquido en serie en el que la masa molecular promedio se regula con hidrógeno, caracterizado por la introducción del comonomero (si hubiera) en el primer reactor, y por una concentración de hidrógeno muy baja y muy alta, respectivamente, en el primer y segundo reactores. El documento de Patente US 2004/058803 desvela un componente de catalizador de tipo Ziegler-Natta, catalizadores, sistemas catalizadores, poliolefinas y un producto fabricado con los mismos y procedimientos para formar cada uno.

A pesar de los esfuerzos continuados para mejorar las propiedades del polietileno para moldeo por soplado, existe la necesidad de un procedimiento que pueda producir polietileno con un alto hinchamiento de extrudato, pero que no requiera el equipo extra y las complicaciones de un procedimiento de polimerización en tres etapas. También existe la necesidad de aumentar el hinchamiento de extrudato y la resistencia de impacto de Charpy de la resina de polietileno para ciertas aplicaciones de moldeo por soplado, tales como producir bidones de cabeza ajustada. Finalmente, existe la necesidad de aumentar el hinchamiento de extrudato, la resistencia al impacto de Charpy y la ESCR para ciertas aplicaciones de moldeo por soplado, tales como producir depósitos de combustible.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de polimerización de etileno para producir una resina de polietileno, y un artículo moldeado por soplado monocapa o de múltiples capas como se define en las reivindicaciones anexas.

El procedimiento de polimerización de etileno es para producir una resina de polietileno en al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados entre sí en serie, teniendo la resina una distribución de peso molecular bimodal, una distribución de peso molecular MWD de al menos 7,0, un HLMI de 1 a 10 g/10 min, y una densidad de 0,935 a 0,960 g/cm³, en el que en un reactor se produce de un 30 a un 47 % en peso en base al peso total de la resina de polietileno de una fracción de polietileno de alto peso molecular (HMW) que tiene un HL275 de 0,05 a 1,8 g/10 min (HLMI = HL275/3,2), una densidad de 0,925 a 0,942 g/cm³ y una MWD de al menos 5,0, y en el otro reactor se produce una fracción de polietileno de bajo peso molecular (LMW) que tiene un HLMI de 10 a 1500 g/10 min y una densidad de 0,960 a 0,975 g/cm³, en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta, comprendiendo el sistema de catalizador de Ziegler-Natta un catalizador de Ziegler-Natta que tiene una distribución de tamaño de partícula d₅₀ de 4 a 12 µm, en el que la densidad, el HLMI y HL275 se miran como se define posteriormente en el presente documento.

Preferentemente, el procedimiento de polimerización de etileno es para producir una resina de polietileno en al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados entre sí en serie, preferentemente reactores de bucle de suspensión llenos de líquido, y en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal, una distribución de peso molecular MWD de al menos 7,0, un índice de fusión de carga alta HLMI de 1 a 10 g/10 min, y una densidad de 0,940 a 0,960 g/cm³, en el que en un reactor se produce de un 30 a un 47 % en peso en base al peso total de la resina de polietileno de una fracción de polietileno de alto peso molecular (HMW) que tiene un índice de fusión de carga alta HL275 de 0,05 a 1,8 g/10 min, una densidad de 0,925 a 0,942 g/cm³ y una MWD de al menos 5,0, y en el otro reactor se produce una fracción de polietileno de bajo peso molecular (LMW) que tiene un HLMI de 10 a 1500 g/10 min y una densidad de 0,960 a 0,975 g/cm³, en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta, teniendo el catalizador de Ziegler-Natta una distribución de tamaño de partícula d₅₀ de 4 a 12 µm, preferentemente de 5 a 12 µm, más preferentemente 5 a 11 µm, lo más preferentemente de 5 a 10 µm.

Lo más preferentemente, el sistema de catalizador de Ziegler-Natta comprende un catalizador de Ziegler-Natta, es decir, un componente D de catalizador de Ziegler-Natta, y un agente de preactivación, en el que el componente D de catalizador de Ziegler-Natta se puede obtener:

- a) generando un producto de reacción A al poner en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente de halogenación;
- b) poniendo en contacto el producto de reacción A con un primer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción B;
- c) poniendo en contacto el producto de reacción B con un segundo agente de halogenación/titanación para formar el producto reacción C; y
- d) poniendo en contacto del producto de reacción C con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el componente D de catalizador.

El HL275 se mide como el HLMI, excepto porque el tamaño de la boquilla de extrusión es 2,75 mm en lugar de 2,05 mm. El HLMI se puede calcular a partir del HL275 mediante:

$$\text{HLMI} = \text{HL275} / 3,2$$

Preferentemente, el peso molecular promedio en peso (Mw) de la fracción HMW es de 500.000 a 1.000.000 Da.

Preferentemente, el procedimiento se realiza en dos reactores de bucle de suspensión, siendo al menos uno, preferentemente ambos, reactores de bucle de suspensión llenos de líquido.

Preferentemente, la fracción HMW se produce en el primer reactor y la fracción LMW se produce en el segundo reactor.

5 El agente de preactivación es preferentemente un agente de preactivación organometálico. Más preferentemente, el agente de preactivación es un compuesto de organoaluminio, preferentemente de fórmula AlR_3 , en la que 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. Más preferentemente, el compuesto de organoaluminio es TEAL.

Preferentemente, el agente de halogenación es $CITi(OPr)_3$.

10 Preferentemente, el primer agente de halogenación/titanación es una mezcla de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$, en un intervalo de proporción molar de 0,5:1 a 6:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$. Más preferentemente la proporción molar es 2:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$.

Preferentemente, el segundo agente de halogenación/titanación es $TiCl_4$.

Preferentemente, el tercer agente de halogenación/titanación también es $TiCl_4$.

15 La invención también incluye la resina de polietileno obtenible de acuerdo con el presente procedimiento de polimerización que tiene un hinchamiento de extrudato mejorado adecuada para fabricar bidones de tipo *jerrycan*, bidones de cabeza abierta y cabeza ajustada, y depósitos de combustible.

20 Con un peso molecular promedio en peso elevado, es decir, que tiene preferentemente un HLMI de 1 a 4 g/10 min, la resina de polietileno de acuerdo con la invención también tiene una resistencia al impacto de Charpy mejorada, adecuada para fabricar bidones de cabeza ajustada. Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se piensa que las mayores propiedades de impacto de esta resina se deben al menor HLMI de la resina global, pero también gracias al menor HLMI de la fracción LMW.

Cuando la resina de polietileno de acuerdo con la invención tiene un HLMI mayor de 4 g/10 min y una fracción HMW de un 40 a un 47 % en peso, preferentemente de un 42 a un 46 % en peso, la resina tiene un hinchamiento de extrudato mejorado, una resistencia al impacto de Charpy mejorada y una ESCR mejorada, adecuadas para fabricar depósitos de combustible.

25 La invención también incluye los artículos moldeados por soplado preparados a partir de la resina de polietileno de acuerdo con la invención. En particular, los artículos moldeados por soplado son depósitos. Más particularmente, los depósitos son bidones de tipo *jerrycan*, bidones de cabeza abierta y cabeza ajustada, y depósitos de combustible.

Descripción detallada de la invención

Sistema de catalizador de Ziegler-Natta

30 La invención es un procedimiento para polimerizar etileno en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta.

Por "sistema de catalizador de Ziegler-Natta", se pretende indicar un catalizador de Ziegler-Natta en combinación con un agente de preactivación.

35 Por "componente de catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador de Ziegler-Natta" se pretende indicar un compuesto de metal de transición que incorpora un metal de transición del Grupo 4-8, preferentemente un metal de transición del Grupo 4-6, y uno o más ligandos que satisfacen la valencia del metal. Los ligandos son preferentemente haluro, alcoxi, hidroxilo, oxo, alquilo, y las combinaciones de los mismos. Los catalizadores de Ziegler-Natta excluyen metalocenos u otros catalizadores de sitio individual.

40 Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que el catalizador de Ziegler-Natta usado en el procedimiento de la presente invención tiene el efecto de que la resina tiene un peso molecular global mayor (es decir, mayor hinchamiento de extrudato) sin afectar a la eliminación de cola de bajo peso molecular (es decir, mejores propiedades de impacto). En este caso, el catalizador de Ziegler-Natta tiene un valor d50 de la distribución de tamaño de partícula de 4 a 12 μm , preferentemente de 4 a 12 μm , más preferentemente de 5 a 11 μm , lo más preferentemente de 5 a 10 μm . El valor d50 de la distribución de tamaño de partícula (PSD) del catalizador se mide mediante análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern (por ejemplo Malvern 2000S) después de ponerse el catalizador en suspensión en ciclohexano. El valor d50 de la distribución de tamaño de partícula se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño inferior que d50.

50 La presente invención proporciona un procedimiento de polimerización en el que el catalizador se fabrica de acuerdo con un procedimiento que comprende las siguientes etapas: a) poner en contacto un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente de halogenación para formar un producto de reacción A; b) poner en contacto el producto de reacción A con un primer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción B; c) poner en contacto el producto de reacción B con un segundo agente de halogenación/titanación para formar el producto de

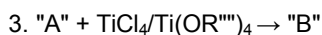
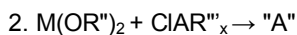
reacción C; y d) poner en contacto el producto reacción C con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción D, el catalizador de Ziegler-Natta. El segundo y tercer agentes de halogenación/titanación pueden comprender tetracloruro de titanio. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden comprender cada una una proporción de titanio con respecto a magnesio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5. Los productos de reacción A, B y C se pueden lavar cada uno con un disolvente de hidrocarburo antes de las etapas de halogenación/titanación posteriores. El producto de reacción D se pueden lavar con un disolvente hidrocarburo hasta que el contenido de especies de titanio [Ti] sea menos de aproximadamente 100 mmol/l.

El sistema de catalizador usado en la presente invención proporciona un catalizador de poliolefina producido mediante un procedimiento que comprende generalmente poner en contacto un catalizador, tal como el producto de reacción D anterior, junto con un agente de preactivación, por ejemplo un compuesto organometálico, preferentemente un compuesto de organoaluminio.

El sistema de catalizador usado en la invención puede tener una morfología esponjosa adecuada para procedimientos de producción de polimerización, y puede proporcionar un polietileno que tiene una distribución de peso molecular de al menos 5 y puede proporcionar distribuciones de tamaño de partícula uniformes. La actividad del catalizador depende de las condiciones de polimerización. Generalmente, el catalizador tendrá una actividad de al menos 5000 g de PE/g de catalizador, pero la actividad también puede ser mayor de 50.000 g de PE/g de catalizador o mayor de 100.000 g de PE/g de catalizador.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, el procedimiento para fabricar un componente de catalizador incluye generalmente las etapas de formar un dialcóxido metálico a partir de un dialquilo metálico y un alcohol, halogenar el dialcóxido metálico para formar un producto de reacción, poner en contacto el producto reacción con uno o más agentes de halogenación/titanación en tres o más etapas para formar un componente de catalizador, y a continuación tratar el componente de catalizador con un agente de preactivación tal como un organoaluminio.

Preferentemente, el catalizador de Ziegler-Natta usado en la presente invención se puede obtener generalmente como sigue continuación:



En las fórmulas anteriores, M puede ser cualquier metal adecuado, habitualmente un metal del Grupo IIA, por lo general Mg. En las fórmulas anteriores, R, R', R'', R''', y R'''' son cada uno independientemente restos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, teniendo R y R' de 1 a 20 átomos de carbono, generalmente de 1 a 10 átomos de carbono, por lo general de 2 a 6 átomos de carbono, y pueden tener de 2 a 4 átomos de carbono. R'' comprende generalmente de 3 a 20 átomos de carbono, R''' comprende generalmente 2-6 átomos de carbono, y R'''' comprende generalmente 2-6 átomos de carbono y es por lo general butilo. Se puede usar cualquier combinación de dos o más de R, R', R'', R''', y R'''', pueden ser iguales, o la combinación de los grupos R puede ser diferente entre sí.

En una realización anterior que comprende la fórmula ClAR''''_x , A es un compuesto oxifílico no reductor que es capaz de intercambiar un cloruro por un alcóxido, R'''' es un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido, y x es la valencia de A menos 1. Algunos ejemplos de A incluyen titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio, y por lo general es titanio o silicio en el que x es 3. Algunos ejemplos de R'''' incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares que tienen 2-6 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de un agente de cloración que se puede usar la presente invención son $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ y $\text{ClSi}(\text{Me})_3$.

El dialcóxido metálico de la realización anterior se clora para formar el producto de reacción "A". Aunque la composición exacta del producto "A" es desconocida, se cree que contiene un compuesto metálico parcialmente clorado, un ejemplo de cual puede ser $\text{ClMg}(\text{OR}'')$.

A continuación, el producto de reacción "A" se pone en contacto con uno o más agentes de halogenación/titanación, tales como, por ejemplo, una combinación de TiCl_4 y $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, para formar el producto de reacción "B". El producto de reacción "B" que es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio clorados y parcialmente clorados. El producto de reacción "B" puede comprender un soporte de MgCl_2 impregnado con titanio y, por ejemplo, se puede representar posiblemente mediante un compuesto tal como $(\text{MCl}_2)_x(\text{TiCl}_x(\text{OR}'')_{4-x})_z$. El producto de reacción "B" se puede precipitar como un sólido a partir de la suspensión de catalizador.

- 5 La segunda etapa de halogenación/titanación produce el producto de reacción, o componente de catalizador, "C" que también es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio halogenados o parcialmente halogenados pero diferente de "B" y se puede representar posiblemente mediante $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. Se espera que el nivel de halogenación de "C" sea mayor que el del producto "B". Este mayor nivel de halogenación puede producir un complejo diferente de compuestos.
- 10 La tercera etapa de halogenación/titanación produce un producto de reacción, o componente de catalizador, "D" que también es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio halogenados y parcialmente halogenados pero diferente de "B" y "C", y se puede representar posiblemente mediante $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. Se espera que en nivel de halogenación de "D" sea mayor que el del producto "C". Este mayor nivel de halogenación produciría un complejo diferente de compuestos. Aunque esta descripción de los productos de reacción ofrece la explicación más probable de la química en este momento, la invención que se describe en las reivindicaciones no está limitada por este mecanismo teórico.
- 15 Los dialquilos metálicos y los dialcóxidos metálicos resultantes adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir cualquiera que se pueda usar en la presente invención para producir un catalizador de poliolefina adecuado. Estos dialcóxidos y dialquilos metálicos pueden incluir dialcóxidos y dialquilos de metales del Grupo IIA. El dialcóxido o dialquilo metálico puede ser un dialcóxido o dialquilo de magnesio. Algunos ejemplos no limitantes de dialquilos de magnesio incluyen dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio, butiletil magnesio, etc. Butiletil magnesio (BEM) es un dialquilo de magnesio adecuado.
- 20 En el procedimiento para preparar el catalizador de Ziegler-Natta, el dialcóxido metálico puede ser un compuesto de magnesio de fórmula general $Mg(OR)_2$ donde R es un hidrocarbilo o un hidrocarbilo sustituido de 1 a 20 átomos de carbono.
- 25 El dialcóxido metálico puede ser soluble y es por lo general no reductor. Un compuesto no reductor tiene la ventaja de formar $MgCl_2$ en lugar de especies insolubles que se pueden formar por reducción de compuestos tales como $MgRR'$, que puede dar como resultado la formación de catalizadores que tienen una amplia distribución de tamaño de partícula. Además, $Mg(OR)_2$, que es menos un reactivo que $MgRR'$, cuando se usa en una reacción que implica cloración con un agente de cloración suave, seguido de etapas de halogenación/titanación posteriores, puede dar como resultado un producto más uniforme, por ejemplo, mejor control y distribución del tamaño de partícula del catalizador.
- 30 Algunos ejemplos no limitantes de especies de dialcóxidos metálicos que se pueden usar incluyen butóxido de magnesio, pentóxido de magnesio, hexóxido de magnesio, di(2-etilhexóxido) de magnesio, y cualquier alcóxido adecuado para fabricar el sistema soluble.
- 35 Como ejemplo no limitante, se puede producir dialcóxido de magnesio, tal como di(2-etilhexóxido) de magnesio, por reacción de un compuesto de alquil magnesio ($MgRR'$) con un alcohol (ROH), tal como se muestra posteriormente. $MgRR' + 2R''OH \rightarrow Mg(OR'')_2 + RH + R'H$. La reacción puede tener lugar a temperatura ambiente y los reactivos forman una solución. R y R' pueden ser cada uno cualquier grupo alquilo de 1-10 átomos de carbono, y pueden ser iguales o diferentes. Algunos compuestos $MgRR'$ adecuados incluyen, por ejemplo, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio y butiletil magnesio. El compuesto $MgRR'$ puede ser BEM, en el que RH y R'H son butano y etano, respectivamente.
- 40 Se puede usar cualquier alcohol que produzca el dialcóxido metálico deseado. Generalmente, el alcohol usado puede ser cualquier alcohol de fórmula general $R''OH$ donde R'' es un grupo alquilo de 2-20 átomos de carbono, y los átomos de carbono pueden ser al menos 3, al menos 4, al menos 5, o al menos 6 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados incluyen etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 2-metilpentanol, 2-etilhexanol, etc. Aunque se cree que se puede usar casi cualquier alcohol, lineal o ramificado, se puede usar un alcohol ramificado de mayor orden, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol.
- 45 La cantidad de alcohol añadido puede variar, tal como dentro de un intervalo no exclusivo de 0 a 10 equivalentes, está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 equivalentes a aproximadamente 6 equivalentes (los equivalentes son con respecto a la producción de compuesto de magnesio o metálico), y puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 equivalentes.
- 50 Los compuestos de alquil metal pueden dar como resultado una especie de alto peso molecular que es muy viscosa solución. Esta alta viscosidad se puede reducir por adición a la reacción de un alquil aluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio (TEAl), que puede interrumpir la asociación entre las moléculas individuales de alquil metal. La proporción habitual de alquil aluminio con respecto al metal puede variar de 0,001:1 a 1:1, puede ser de 0,01 a 0,5:1 y también puede variar de 0,03:1 a 0,2:1. Además, se puede usar un donador de electrones tal como un éter, por ejemplo, diisooamil éter (DIAE), para reducir más la viscosidad del alquil metal. La proporción habitual de donador de electrones con respecto al metal varía de 0:1 a 10:1 y puede variar de 0,1:1 a 1:1.
- 55 Algunos agentes útiles en la etapa de halogenación del alcóxido metálico incluyen cualquier agente de halogenación que cuando se usa en la presente invención produzca un catalizador de poliolefina adecuado. La etapa de halogenación puede ser una etapa de cloración en la que el agente de halogenación contiene un cloruro (es decir, es

un agente de cloración).

5 La halogenación del compuesto de alcóxido metálico se realiza generalmente en un disolvente de hidrocarburo en atmósfera inerte. Algunos ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen tolueno, heptano, hexano, octano y similares. En esta etapa de halogenación, la proporción molar del alcóxido metálico con respecto al agente de halogenación está generalmente en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:3, puede estar en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:2, puede estar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, y también puede ser aproximadamente 1:1.

10 La etapa de halogenación se realiza generalmente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C y durante un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas.

La etapa de halogenación se puede realizar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C y durante un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas.

15 Una vez se realiza la etapa de halogenación y se halogena el alcóxido metálico, el producto de haluro "A" se puede someter a dos o más tratamientos de halogenación/titanación.

Los agentes de halogenación/titanación usados pueden ser mezclas de dos compuestos de titanio tetrasustituídos siendo los cuatro sustituyentes iguales y siendo los sustituyentes un haluro o un alcóxido o fenóxido con 2 a 10 átomos de carbono, tales como $TiCl_4$ o $Ti(OR)^4$. El agente de halogenación/titanación usado puede ser un agente de cloración/titanación.

20 El agente de halogenación/titanación puede ser un compuesto individual o una combinación de compuestos. Se puede obtener un catalizador activo incluso después de la primera halogenación/titanación; sin embargo, existen deseablemente al menos tres etapas de halogenación/titanación, lo más deseablemente tres etapas de halogenación/titanación.

25 El primer agente de halogenación/titanación es por lo general un agente de titanación suave, que puede ser una mezcla de un haluro de titanio y un titanato orgánico. El primer agente de halogenación/titanación puede ser una mezcla de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$ en un intervalo de 0,5:1 a 6:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$, la proporción puede ser de 2:1 a 3:1 ("OBu" representan butóxido). Se cree que la mezcla de haluro de titanio y titanato orgánico reacciona para formar un alcoxihaluro de titanio, $Ti(OR)_aX_b$, donde OR y X son alcóxido y haluro, respectivamente y a+b es la valencia del titanio, que es por lo general 4.

30 En una alternativa, el primer agente de halogenación/titanación puede ser un compuesto individual. Algunos ejemplos del primer agente de halogenación/titanación son $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, y $Ti(OC_{12}H_5)Cl_3$.

35 La primera etapa de halogenación/titanación se realiza generalmente preparando en primer lugar una suspensión del producto de halogenación "A" en un disolvente de hidrocarburo a la temperatura de la sala/temperatura ambiente. Algunos ejemplos no limitantes de disolventes de hidrocarburo adecuados incluyen heptano, hexano, tolueno, octano y similares. El producto "A" puede ser al menos parcialmente soluble en el disolvente de hidrocarburo.

40 El producto sólido "B" precipita a temperatura ambiente después de la adición del agente de halogenación/titanación al producto soluble "A". La cantidad de agente de halogenación/titanación usada debe ser suficiente para precipitar un producto sólido de la solución. En general, la cantidad de agente de halogenación/titanación usada, en base a la proporción de titanio con respecto a metal, está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, por lo general en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, y puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5. Un ejemplo es $TiCl_4$ /butóxido de titanio(IV) (TNBT).

45 El producto sólido "B" precipitado en esta primera etapa de halogenación/titanación se recupera a continuación mediante cualquier técnica de recuperación adecuada, y a continuación se lava a la temperatura de la sala/ambiente con un disolvente, tal como hexano. Generalmente, el producto sólido "B" se lava hasta que [Ti] es menos de aproximadamente 10 mmol/l. En la presente invención, [Ti] representa cualquier especie de titanio capaz de actuar como catalizador de Ziegler de segunda generación, que podría comprender especies de titanio que no son parte de los productos de reacción que se describen en el presente documento. El producto resultante "B" se somete a continuación a una segunda y una tercera etapas de halogenación/titanación para producir los productos "C" y "D".
50 Después de cada etapa de halogenación/titanación, el producto sólido se puede lavar hasta que [Ti] es menos de una cantidad deseada. Por ejemplo, menos de aproximadamente 100 mmol/l, menos de aproximadamente 50 mmol/l, o menos de aproximadamente 10 mmol/l. Después de la etapa de halogenación/titanación final, el producto se puede lavar hasta que [Ti] es menos de una cantidad deseada, por ejemplo, menos de aproximadamente 20 mmol/l, menos de aproximadamente 10 mmol/l, o menos de aproximadamente 1,0 mmol/l. Se cree que una [Ti] inferior puede producir resultados mejorados de catalizador por reducción de la cantidad de titanio que puede actuar como especie de Ziegler de segunda generación. Se cree que una [Ti] inferior puede ser un factor en la producción de resultados mejorados de catalizador tales como una MWD más reducida.
55

La segunda etapa de halogenación/titanación se realiza generalmente preparando una suspensión del producto sólido recuperado de la primera etapa de titanación, el producto sólido "B", en un disolvente de hidrocarburo. Se pueden usar los disolventes de hidrocarburo enumerados como adecuados para la primera etapa de halogenación/titanación. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden usar un compuesto o una combinación de compuestos diferente de la primera etapa de halogenación/titanación. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden usar el mismo agente a una concentración que es mayor que la usada en el primer agente de halogenación/titanación, pero esto no es una necesidad. El segundo y tercer agentes de halogenación/titanación pueden ser un haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio (TiCl₄). El agente de halogenación/titanación se añade a la suspensión. La adición se puede realizar a la temperatura de la sala/ambiente, pero también se puede realizar a temperaturas y presiones distintas de la ambiente.

Generalmente, el segundo y tercer agentes de halogenación/titanación comprenden tetracloruro de titanio. Por lo general, la segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden comprender cada una una proporción de titanio con respecto a magnesio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5, también se puede usar una proporción de aproximadamente 2,0, y se puede usar una proporción de aproximadamente 1,0. La tercera etapa de halogenación/titanación se realiza generalmente a temperatura ambiente y en suspensión, pero también se puede realizar a temperaturas y presiones distintas de la ambiente.

La cantidad de tetracloruro de titanio usada, o de agente de halogenación/titanación alternativo, también se puede expresar en términos de equivalentes, siendo un equivalente en el presente documento la cantidad de titanio con respecto a la de compuesto de magnesio o metálico. La cantidad de titanio de cada una de la segunda y la tercera etapas de halogenación/titanación está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 equivalentes, puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4 equivalentes, por lo general está en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3 equivalentes, y puede ser deseable que esté en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,0 equivalentes. En una realización particular, la cantidad de tetracloruro de titanio usada en cada una de la segunda y la tercera etapas de halogenación/titanación está en el intervalo de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 1,5 equivalentes.

El componente de catalizador "D" fabricado mediante el procedimiento descrito anteriormente se puede combinar con un componente de catalizador organometálico (un "agente de preactivación") para formar un sistema de catalizador preactivado adecuado para la polimerización de olefinas. Por lo general, los agentes de preactivación que se usan junto con el metal de transición que contiene el componente de catalizador "D" son compuestos organometálicos tales como alquilos de aluminio, hidruros de alquil aluminio, alquilos de litio y aluminio, alquilos de cinc, alquilos de magnesio y similares. Preferentemente, el agente de preactivación se selecciona entre el grupo que consiste en trialkilaluminios, haluros de dialquilaluminio y dihaluros de alquilaluminio.

El agente de preactivación es preferentemente un compuesto de organoaluminio. El agente de preactivación de organoaluminio es por lo general un alquilaluminio de fórmula AlR₃ 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. Algunos agentes de preactivación adecuados incluyen trialkilaluminio tal como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBAL) y también incluyen cloruro de dietilaluminio, cloruro de triisobutilaluminio, dicloruro de butilaluminio, y similares, y mezclas de los mismos. El agente de preactivación de organoaluminio es más preferentemente trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBAL) o mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente de preactivación es TEAL, dado que con TEAL la distribución de peso molecular (MWD) del polietileno bimodal preparado en los dos reactores en serie es incluso más amplia que cuando se usan otros agentes de preactivación de organoaluminio. Generalmente, cuando se usa TEAL como agente de preactivación, MWD será al menos 5, preferentemente al menos 6.

General, la proporción de Al con respecto a titanio puede estar en el intervalo de 0,1:1 a 2:1 y por lo general es de 0,25:1 a 1,2:1.

Opcionalmente, el catalizador de Ziegler-Natta puede estar prepolimerizado. Generalmente, un procedimiento de prepolimerización se efectúa poniendo en contacto una pequeña cantidad de monómero con el catalizador después de que el catalizador se haya puesto en contacto con el agente de preactivación. Se describe un procedimiento de prepolimerización en los documentos de Patente U.S. 5.106.804; 5.153.158; y 5.594.071, que se incorporan en el presente documento por referencia.

Opcionalmente, se puede añadir un donador de electrones con el agente de halogenación, el primer agente de halogenación/titanación, o el agente o agentes de halogenación/titanación posteriores. Puede ser deseable tener un donador de electrones usado en la segunda etapa de halogenación/titanación. Los donadores de electrones para su uso en la preparación de catalizadores de poliolefina se conocen bien, y se puede usar cualquier donador de electrones adecuado en la presente invención que proporcione un catalizador adecuado. Los donadores de electrones, también conocidos como bases de Lewis, son compuestos orgánicos de oxígeno, nitrógeno, fósforo, o azufre que pueden donar un par de electrones al catalizador.

El donador de electrones puede ser un compuesto monofuncional o polifuncional, se puede seleccionar entre ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos y sus ésteres de alquilo, éteres alifáticos o cíclicos, cetonas, ésteres de vinilo,

derivados de acrílo, particularmente acrilatos o metacrilatos de alquilo y silanos. Un ejemplo de un donador de electrones adecuado es ftalato de di-n-butilo. Un ejemplo genérico de un donador de electrones adecuado es un alcóxido de alquilsililo de fórmula general $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, por ejemplo, trietóxido de metilsililo $[\text{MeSi}(\text{OEt})_3]$, donde R y R' son alquilos con 1-5 átomos de carbono y puede ser iguales o diferentes ("OEt" representa "etoxi").

- 5 Se puede usar un donador de electrones interno en la síntesis del catalizador y un donador de electrones externo o agente de control de estereoselectividad (SCA) para activar el catalizador en la polimerización. Se puede usar un donador de electrones interno en la reacción de formación de catalizador durante las etapas de halogenación o halogenación/titanación. Algunos compuestos adecuados como donadores de electrones internos para preparar componentes del catalizador de Ziegler-Natta soportados convencionales incluyen éteres, diéteres, cetonas, lactonas, compuestos donadores de electrones con átomos de N, P y/o S y clases específicas de ésteres. Son particularmente adecuados los ésteres de ácido ftálico, tales como ftalato de diisobutilo, dioctilo, difenilo y bencilbutilo; ésteres de ácido malónico, tales como malonato de diisobutilo y dietilo; pivalatos de alquilo y arilo; maleatos de alquilo, cicloalquilo y arilo; carbonatos de alquilo y arilo tales como carbonato de diisobutilo, etilfenilo y difenilo; ésteres de ácido succínico, tales como succinato de mono y dietilo.
- 10
- 15 Algunos donadores externos que se pueden usar en la preparación de un catalizador de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos de organosilano tales como alcoxisilanos de fórmula general $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$, donde R se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo y un grupo vinilo; R' es un grupo alquilo; y m es 0-3, en la que R puede ser idéntico a R'; cuando m es 0, 1 o 2, los grupos R' pueden ser idénticos o diferentes; y cuando m es 2 o 3, los grupos R pueden ser idénticos o diferentes.
- 20 El donador externo de la presente invención se puede seleccionar entre un compuesto de silano de la siguiente fórmula: en la que R_1 y R_4 son ambos un grupo alquilo o cicloalquilo que contiene un átomo de carbono primario, secundario o terciario unido al silicio, siendo R_1 y R_4 iguales o diferentes; R_2 y R_3 son grupos alquilo o arilo. R_1 puede ser metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo; R_2 y R_3 puede ser grupos metilo, etilo, propilo, o butilo y no necesariamente iguales; y R_4 puede ser metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo. Algunos donadores externos específicos son ciclohexilmetil dimetoxisilano (CMDS), diisopropil dimetoxisilano (DIDS) ciclohexilisopropil dimetoxisilano (CIDS), dicitlopentil dimetoxisilano (CPDS) o di-t-butil dimetoxisilano (DTDS).
- 25

Procedimiento de polimerización

La invención es un procedimiento para polimerizar etileno en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta en al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie, preferentemente dos reactores de bucle de suspensión, más preferentemente dos reactores de bucle de suspensión llenos de líquido (por ejemplo, un reactor de bucle doble).

30

Esto es diferente de otros procedimientos en suspensión, tales como reactores de tanque continuamente agitado (CSTR).

La diferencia entre los reactores de tanque continuamente agitado (CSTR) y los reactores de bucle de suspensión es que dado que la temperatura y la presión en un CSTR son intrínsecamente mucho menores (es mucho más fácil controlar la reacción exotérmica y refrigerar el medio de reacción), se puede obtener una distribución de peso molecular mucho más extensa (cuanto menor es la temperatura de polimerización, más extensa es la distribución de peso molecular). En los reactores de bucle de suspensión, el reto fue descubrir otros medios para aumentar la distribución de peso molecular mientras se mantenían las demás propiedades del polietileno mediante medios distintos a la temperatura. Esto se hizo posible con el procedimiento de polimerización de la presente invención.

35

40

Es deseable realizar una distribución de peso molecular amplia en cada uno de los reactores de bucle de suspensión. Preferentemente, la distribución de peso molecular del polietileno preparado en cada reactor es mayor de 5,0. Mediante la producción de diferentes fracciones/poblaciones de polietileno con diferentes pesos moleculares promedio en peso en cada reactor, se puede conseguir una distribución de peso molecular bimodal (esto se puede observar mediante dos picos en una curva de GPC o mediante una curva ensanchada). Esto se consigue fácilmente con catalizadores de Ziegler-Natta, preferentemente con d50 de distribución de tamaño particularmente pequeñas; por el contrario, numerosos catalizadores de sitio individual, incluyendo metalocenos, dan polietilenos con distribuciones de peso molecular más reducidas.

45

Opcionalmente, se usa hidrógeno en el procedimiento de la invención para regular el peso molecular y el flujo en estado fundido de la poliolefina, como se conoce en la técnica. La cantidad de hidrógeno necesaria depende de las propiedades de peso molecular y de flujo en estado fundido deseadas de la poliolefina. Generalmente, a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno, el peso molecular de la poliolefina disminuye y el índice de fusión aumenta. Para numerosas aplicaciones, el índice de fusión de la poliolefina será demasiado bajo si la polimerización se realiza en ausencia de hidrógeno. El procedimiento proporciona un buen control de las propiedades de peso molecular y de flujo en estado fundido mediante el uso de pequeñas cantidades de hidrógeno.

50

55

Opcionalmente, se copolimeriza etileno con una α -olefina. Algunas α -olefinas preferentes son propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, y las mezclas de las mismas. La α -olefina, si estuviera presente, se puede usar en cualquiera de los dos o en ambos reactores de polimerización. La cantidad del comonomero de α -olefina se usa para regular la

densidad, como se conoce bien en la técnica.

Las polimerizaciones se realizan normalmente a presión. La presión está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5 MPa a aproximadamente 35 MPa, más preferentemente de aproximadamente 5 MPa a aproximadamente 25 MPa.

- 5 Se polimeriza etileno en al menos dos reactores de bucle de suspensión en serie, preferentemente dos reactores de bucle de suspensión llenos de líquido. La polimerización se puede realizar en un amplio intervalo de temperatura. Generalmente, las temperaturas inferiores dan mayor peso molecular y mayores tiempos de vida de catalizador. Sin embargo, debido a que la polimerización es exotérmica, las temperaturas inferiores son más difíciles y costosas de conseguir. Se debe alcanzar un equilibrio entre estos dos factores. Preferentemente, la temperatura esta dentro del
- 10 intervalo de al menos 85 °C, más preferentemente de 87 a 110 °C, lo más preferentemente de 90 a 100 °C.

Las concentraciones de catalizador dependen de numerosos factores. Sin embargo, son preferentes los intervalos de concentración de aproximadamente 0,01 micromoles por litro a aproximadamente 100 micromoles por litro.

Los tiempos de polimerización dependen del tipo de procedimiento, la concentración de catalizador, y otros factores. Generalmente, las polimerizaciones se completan de varios segundos a varias horas.

- 15 El procedimiento polimeriza etileno en al menos dos reactores de bucle de suspensión, conectados en serie. Dos reactores en serie dan una buena mezcla de los dos polietilenos que tienen diferentes pesos moleculares. En uno de los reactores se forma la fracción de polietileno de bajo peso molecular promedio en peso (LMW). En el otro reactor se forma la fracción de polietileno de alto peso molecular promedio en peso (HMW). De un 30 a un 47 % en peso, más preferentemente de un 36 a un 46 % en peso, incluso más preferentemente de un 38 a un 45 % en peso, lo
- 20 más preferentemente de un 40 a un 44 % en peso en base al peso total del polietileno bimodal está en la fracción de polietileno de HMW. La resistencia al impacto de Charpy mejora al disminuir el porcentaje de la fracción de HMW hasta preferentemente entre un 36 y un 46, más preferentemente entre un 38 y un 42 % en peso de la resina de polietileno.

- 25 Se puede regular el M_w en cada una de las zonas mediante técnicas conocidas tales como selección de catalizador, temperatura de reacción, y cantidad de hidrógeno usada. Aunque, preferentemente, la fracción de polietileno de HMW se produce en el primer reactor y la fracción de polietileno de LMW se produce en el segundo reactor, también es posible el orden inverso. Es decir, el polietileno de peso molecular inferior también se puede producir en el primero de los dos reactores conectados en serie.

- 30 El procedimiento de polimerización se realiza en al menos dos reactores, de los cuales al menos dos son reactores de bucle de suspensión. Los procedimientos de polimerización se pueden realizar en otros reactores, por ejemplo, en fase de suspensión (por ejemplo, reactor de tanque continuamente agitado o reactor de bucle), masa o gaseosa (por ejemplo, reactor de lecho fluido), pero preferentemente en fase de suspensión, es decir, en reactores de suspensión adicionales, más preferentemente en reactores de bucle de suspensión, todos conectados entre sí en serie.

- 35 Más preferentemente, el procedimiento se realiza en dos reactores de bucle de suspensión, lo más preferentemente reactores de bucle suspensión llenos de líquido. Un ejemplo de un procedimiento de bucle doble que se puede usar en la presente invención es un sistema de bucle doble en el que uno de los bucles produce una reacción de polimerización en la que la poliolefina resultante tiene un MW diferente de la poliolefina producida a partir de la reacción de polimerización del otro bucle, produciendo de ese modo una resina resultante que tiene una distribución
- 40 de peso molecular bimodal, como se ha explicado anteriormente.

Las condiciones de polimerización (por ejemplo, temperatura y presión) dependen del tipo de equipo usado en el procedimiento de polimerización, así como del tipo de procedimiento de polimerización usado, y se conocen en la técnica. Generalmente, la temperatura estará en un intervalo de aproximadamente 50-110 °C, y la presión en un intervalo de aproximadamente 100-800 psi (0,07-5,5 MPa).

- 45 La actividad del catalizador resultante de la presente invención depende al menos parcialmente del procedimiento y las condiciones de polimerización, tales como, por ejemplo, el equipo usado y la temperatura de reacción. Por ejemplo, en la realización de polimerización de etileno para producir polietileno, el catalizador tendrá generalmente una actividad de al menos 5000 g de PE/g de catalizador, pero puede tener una actividad de más de 50.000 g de PE/g de catalizador, y la actividad puede ser mayor de 100.000 g de PE/g de catalizador.

- 50 Además, el catalizador resultante de la presente invención puede proporcionar un polímero con una morfología esponjosa mejorada debido a los menores tamaños de partícula. De ese modo, el catalizador de la presente invención puede proporcionar partículas de polímero más grandes con una distribución uniforme de tamaños, en la que las partículas finas (menos de aproximadamente 63 micrómetros) solo están presentes a bajas concentraciones, tales como, por ejemplo, menos de un 2 % o menos de un 1 %. Los catalizadores de la presente invención, que
- 55 incluyen polvos grandes transferidos fácilmente con altas densidades aparentes de polvo, son adecuados para procedimientos de producción de polimerización. Generalmente, los catalizadores de la invención proporcionan un polímero con menor número de partículas finas y mayores densidades aparentes (B.D.) en el que el valor de B.D.

puede ser mayor de aproximadamente 0,31 g/cm³, puede ser mayor de aproximadamente 0,33 g/cm³, y puede ser incluso mayor de aproximadamente 0,35 g/cm³.

5 El monómero de olefina se puede introducir en la zona la reacción de polimerización en un diluyente que es un agente de transferencia de calor no reactivo que es líquido en las condiciones de reacción. Algunos ejemplos de tal diluyente son hexano e isobutano. Opcionalmente, la olefina se puede copolimerizar con un comonómero, tal como con otra alfa-olefina, tal como, por ejemplo, propileno, buteno o hexano. En tal caso, la segunda alfa-olefina puede estar presente en un 0,01-20 por ciento en moles, y puede estar presente en aproximadamente un 0,02-10 por ciento en moles.

10 En una polimerización en suspensión, se forma polietileno sólido en un diluyente, es decir, la suspensión comprende las partículas de polietileno sólido suspendidas en un diluyente líquido e inerte. El polietileno es insoluble en las condiciones de polimerización.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención incluye una resina de polietileno obtenida, que tiene una densidad de al menos 0,935 g/cm³ hasta 0,960 g/cm³, preferentemente al menos 0,945 g/cm³, más preferentemente al menos 0,955 g/cm³, lo más preferentemente de 0,950 a 0,957 g/cm³. La densidad se puede regular mediante la cantidad de α -olefina usada. A medida que aumenta la cantidad de α -olefina, disminuye la densidad.

El HLMI de la resina de polietileno varía de 1 a 10 g/10 min, lo más preferentemente de 1 a 8 g/10 min.

La resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular (MWD) bimodal. La MWD es al menos 7,0, preferentemente al menos 10,0, más preferentemente al menos 15,0 de ancho.

20 En un reactor se produce de un 30 a un 47 % en peso, preferentemente de un 32 a un 46 % en peso, más preferentemente de un 34 a un 45 % en peso, lo más preferentemente de un 36 o 38 o 40 a un 44 % en peso, en base al peso total de la resina de polietileno de una fracción de polietileno de alto peso molecular (HMW). La cantidad reducida de HMW con respecto a la técnica anterior también ayuda a aumentar el hinchamiento de extrudato.

25 Esta fracción de HMW tiene un índice de fusión de carga alta HL275 de 0,05 a 1,8 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 1 g/10 min, más preferentemente de 0,3 a 0,8 g/cm³, una densidad de 0,925 a 0,942 g/cm³, preferentemente de 0,930 a 0,940 g/cm³ y una MWD de al menos 5,0. Se produce preferentemente en el primer reactor. El índice de fusión de carga alta HLMI se puede calcular a partir del índice de fusión de carga alta HL275 medido:

$$\text{HLMI} = \text{HL275}/3,2$$

30 En el otro reactor se produce una fracción de polietileno de bajo peso molecular (LMW) que tiene un HLMI de 10 a 1500 g/10 min, preferentemente de 30 a 500 g/10 min, más preferentemente de 50 a 300 g/10 min, y una densidad de 0,960 a 0,975 g/cm³, preferentemente de 0,962 a 0,973 g/cm³. Se produce preferentemente en el segundo reactor.

El HLMI y la densidad de la fracción del segundo reactor se determinaron usando las siguientes fórmulas:

$$\text{LogHLMI}_{\text{final}} = \% \text{ en peso}_{1^{\text{a}}} \times \text{LogHLMI}_{1^{\text{a}}} + \% \text{ en peso}_{2^{\text{a}}} \times \text{LogHLMI}_{2^{\text{a}}}$$

35
$$\text{densidad}_{\text{final}} = \% \text{ en peso}_{1^{\text{a}}} \times \text{densidad}_{1^{\text{a}}} + \% \text{ en peso}_{2^{\text{a}}} \times \text{densidad}_{2^{\text{a}}}$$

en las que

- "final" significa "de la resina de polietileno"
- "1^a" significa "de la fracción de polietileno producida en el primer reactor"
- "2^a" significa "de la fracción de polietileno producida en el segundo reactor, corriente abajo del primer reactor"

40 La densidad se midió de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.

HLMI se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg.

HL275 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg, excepto porque se usó una boquilla de extrusión de 2,75 mm de ancho en lugar de 2,05 mm. HL275 se puede convertir en HLMI de acuerdo con la siguiente fórmula:

45
$$\text{HLMI} = \text{HL275}/3,2$$

El % de hinchamiento se midió en un reómetro capilar Gottfert 2002 de acuerdo con la norma ISO11443:2005 con la salvedad de que las muestras extruidas fueron de 10 cm de longitud en lugar de 5 cm de longitud. El capilar corresponde a una boquilla de extrusión que tiene una longitud eficaz de 10 mm, un diámetro de 2 mm y una apertura de 180°. La temperatura es 210 °C.

50 La resistencia al impacto de Charpy se midió de acuerdo con la norma ISO 179-1 a -30 °C.

ES 2 593 977 T3

ESCR 10 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1693 usando AntaroX al 10 % como agente químico. MWD se midió como Mw/Mn (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) determinados mediante análisis por GPC.

Tal vez también intervalos más específicos para cada aplicación de moldeo por soplado:

- 5 Para su uso en la preparación de bidones de tipo *jerrycan*, la resina de polietileno tiene preferentemente
- una densidad de 0,950 a 0,960 g/cm³, preferentemente aproximadamente 0,955 g/cm³
 - un HLMI de 5 a 10 g/10 min
 - MWD de al menos 7,0, preferentemente al menos 10
- 10 un 42 a un 47 % en peso, preferentemente de un 44 a un 46 % en peso, más preferentemente de un 44 a un 45 % en peso para su uso en la preparación de bidones de cabeza abierta, la resina de polietileno tiene preferentemente
- una densidad de 0,950 a 0,960 g/cm³, preferentemente aproximadamente 0,955 g/cm³
 - un HLMI de 4 a 10 g/10 min
 - MWD de al menos 7,0, preferentemente al menos 10
- 15 un 42 a un 47 % en peso, preferentemente de un 44 a un 46 % en peso, más preferentemente de un 44 a un 45 % en peso

Para su uso en la preparación de bidones de cabeza ajustada, la resina de polietileno tiene preferentemente una resistencia al impacto de Charpy medida de acuerdo con la norma ISO 179-1 a -30 °C de al menos 55 kJ/m², y preferentemente

- 20 una densidad de 0,950 a 0,960 g/cm³, preferentemente de 0,952 a 0,957, más preferentemente aproximadamente 0,955 g/cm³
- un HLMI de 1 a 4 g/10 min, preferentemente de 2 a 3 g/10 min
 - MWD de al menos 7,0, preferentemente al menos 10
 - HMW de un 30 a un 42 % en peso, preferentemente de un 38 a un 41 % en peso, más preferentemente de un 39 a un 40 % en peso
- 25

Para el uso en la preparación de depósitos de combustible, la resina de polietileno tiene preferentemente

- una densidad de 0,945 a 0,957 g/cm³, preferentemente mayor de 0,950 g/cm³
 - un HLMI de 4 a 10 g/10 min, preferentemente de 5 a 10 g/10 min
 - MWD de al menos 7,0, preferentemente al menos 10
- 30 un 42 a un 47 % en peso, preferentemente de un 44 a un 46 % en peso, más preferentemente de un 44 a un 45 % en peso

El polietileno producido usando el procedimiento mencionado anteriormente tiene un hinchamiento elevado, también denominado en el presente documento hinchamiento de extrudato, medido como porcentaje de hinchamiento. El hinchamiento se mide en un reómetro capilar Gottfert 2002 de acuerdo con la norma ISO11443:2005 con la salvedad de que las muestras extruidas fueron de 10 cm de longitud en lugar de 5 cm de longitud. El procedimiento implica medir el diámetro del producto extruido a diferentes velocidades de cizalladura. La selección capilar corresponde a una boquilla de extrusión que tiene una longitud eficaz de 10 mm, un diámetro de 2 mm y una apertura de 180°. La temperatura es 210 °C. Las velocidades de cizalladura varían de 7 a 715 s⁻¹, seleccionadas en orden descendente con el fin de reducir el tiempo transcurrido en el cilindro; habitualmente se someten a ensayo 7 velocidades. Cuando el producto extruido tiene una longitud de aproximadamente 10 cm, se corta, después de que se haya estabilizado la presión y se selecciona la siguiente velocidad. Se deja que el producto (muestra) extruido se enfríe en posición rectilínea.

35

40

A continuación se mide el diámetro del producto extruido con la precisión de 0,01 mm usando un calibre de Vernier, a 2,5 cm (d_{2,5}) y a 5 cm (d₅) de un extremo de la muestra, haciendo en cada posición d_{2,5} y d₅ dos mediciones separadas por un ángulo de 90°.

45

Se extrapola el diámetro d₀ en un extremo de la muestra seleccionada para el ensayo:

$$d_0 = d_{2,5} + (d_{2,5} - d_5)$$

El hinchamiento G se determina como

$$G = 100 \times (d_0 - d_f) / d_f$$

50 en la que d_f es el diámetro de la boquilla de extrusión.

El ensayo se realiza solo en las muestras que están exentas de fracturas por fusión.

El valor del hinchamiento se mide para cada una de las velocidades de cizalladura seleccionadas y se puede obtener un gráfico que representa el hinchamiento en función de la velocidad de cizalladura.

La resina de polietileno de acuerdo con la invención tiene preferentemente un porcentaje de hinchamiento de al menos un 43 %, más preferentemente al menos un 50 % con una velocidad de cizalladura de $71,3 \text{ s}^{-1}$.

5 Aplicaciones de moldeo por soplado

Las resinas de polietileno producidas de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente tienen propiedades físicas (hinchamiento de extrudato elevado) que las hacen particularmente adecuadas para su uso como polietilenos de calidad de moldeo por soplado.

10 Los artículos moldeados por soplado se usan generalmente para fabricar depósitos tales como bidones de tipo *jerrycan* incluyendo bidones de cabeza cerrada y abierta, depósitos de volumen intermedio (IBC), bidones de cabeza ajustada y depósitos de combustible.

15 Las resinas de acuerdo con la invención se usan de forma ventajosa para bidones de tipo *jerrycan* debido a las propiedades de hinchamiento mejoradas, medidas en un reómetro capilar Gottfert 2002 de acuerdo con la norma ISO 11443:2005 con la salvedad de que las muestras extruidas fueron de 10 cm de longitud en lugar de 5 cm de longitud, como se ha descrito anteriormente.

20 Cuando se usa una resina de polietileno de la invención que tiene un mayor peso molecular promedio en peso, es decir, un HLMI entre 1 y 4 g/10 min, la resina se vuelve particularmente adecuada para bidones de cabeza ajustada moldeados por soplado debido tanto a las propiedades de hinchamiento mejoradas medidas como se ha descrito anteriormente como a las propiedades de resistencia al impacto de Charpy mejoradas de al menos 55 kJmol^{-1} , medidas de acuerdo con la norma ISO 179-1 a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

25 Cuando se usa una resina de polietileno de la invención que tiene un menor peso molecular promedio en peso, es decir, un HLMI de más de 4, una fracción de HMW de un 42 a un 47 % en peso y una densidad de menos de $0,957 \text{ g/cm}^3$, la resina se vuelve particularmente adecuada para depósitos de combustible debido a las propiedades de hinchamiento mejoradas, las propiedades de resistencia al impacto de Charpy suficientes, medidas como se ha descrito anteriormente y una ESCR mejorada, medida de acuerdo con la norma ASTM D 1693.

Las resinas de polietileno de la presente invención se usan preferentemente para producir depósitos de una capacidad que varía de 0,1 l a 1000 l, preferentemente de 1 a 1000 l.

La máquina de moldeo por soplado, que incorpora una boquilla de extrusión para extruir el parison que se va a moldear por soplado, puede ser una de las máquinas usadas generalmente para moldeo por soplado.

30 También es posible producir depósitos de plástico coextruido, es decir, artículos moldeados por soplado de múltiples capas en los que al menos una de las capas se prepara con un polietileno producido con Ziegler-Natta de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Síntesis de un catalizador Z usado de acuerdo con la invención

35 El catalizador se produjo de acuerdo con el siguiente procedimiento, en el que TEAL es el agente de preactivación:

- Etapa 1. $\text{BEM/TEAL (1:0,03) + 2-ethylhexanol (2-EtOH)} \rightarrow \text{Mg(2-EtO)}_2$
 Etapa 2. $\text{Mg(2-EtO)}_2 + \text{CITi(OiPr)}_3 \rightarrow \text{producto A}$
 Etapa 3. $\text{Producto A + 2 TiCl}_4/\text{butóxido de titanio(IV) (TNBT)} \rightarrow \text{producto B}$
 Etapa 4. $\text{Producto B + TiCl}_4 \rightarrow \text{Producto C}$
 Etapa 5. $\text{Producto C + TiCl}_4 \rightarrow \text{Producto D}$
 Etapa 6. $\text{Producto D + TEAL} \rightarrow \text{Sistema de catalizador Z de Ziegler-Natta}$

("OiPr" representa "isopropóxido")

45 El sistema de catalizador Z tiene un valor d50 de la distribución de tamaño de partícula del catalizador de aproximadamente $6 \mu\text{m}$ según se mide mediante análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern (por ejemplo, Malvern 2000S) después de ponerse el catalizador en suspensión en ciclohexano. El valor d50 de distribución de tamaño de partícula se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tienen un tamaño menor que d50.

Polimerización

50 La Tabla I representa diversas resinas de polietileno B a E de acuerdo con la invención obtenidas a partir de un reactor de bucle doble en las que la fracción de HMW se obtuvo del primer reactor y la fracción de LMW se obtuvo del segundo reactor.

ES 2 593 977 T3

La muestra A es un ejemplo comparativo que usa un catalizador de Ziegler-Natta.

Las muestras B, C, D y E son ejemplos que usan el catalizador Z preparado como se ha descrito anteriormente, en el que la MWD de HMW fue mayor que 5.

El HLMI y la densidad de la fracción del segundo reactor se determinaron usando las siguientes fórmulas:

$$\text{LogHLMI}_{\text{final}} = \% \text{ en peso}_{1^{\text{a}}} \times \text{LogHLMI}_{1^{\text{a}}} + \% \text{ en peso}_{2^{\text{a}}} \times \text{LogHLMI}_{2^{\text{a}}}$$

$$\text{densidad}_{\text{final}} = \% \text{ en peso}_{1^{\text{a}}} \times \text{densidad}_{1^{\text{a}}} + \% \text{ en peso}_{2^{\text{a}}} \times \text{densidad}_{2^{\text{a}}}$$

en las que

- "final" significa "de la resina de polietileno"
- "1ª" significa "de la fracción de polietileno producida en el primer reactor"
- "2ª" significa "de la fracción de polietileno producida en el segundo reactor, corriente abajo del primer reactor"

Tabla I

Muestra	A	B (resina para bidón tipo <i>jerrycan</i>)	(resina para cabeza ajustada)	D (resina para depósito de combustible)	E (resina para cabeza abierta y bidón tipo <i>jerrycan</i>)
Catalizador	Ziegler-Natta comparativo	Z	Z	Z	Z
Agente de activación	TI BAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI
Temperatura (en ambos reactores)	NA	95 °C	87 °C	87 °C	95 °C
Presión (en ambos reactores)	NA	-45 bar	-45 bar	-45 bar	-45 bar
Densidad g/cm ³	0,955	0,955	0,955	0,952	0,955
HLMI g/10 min	6	8	3	8	5
MWD	18	17,4	13,5	17,5	18,6
Mz/Mw	6,1	8,5	7,9	8,5	8,4
Fracción HMW % en peso	51	46	40	46	44
Fracción HMW					
HL275 g/10 min	0,62	0,40	0,32	0,47	0,30
Densidad g/cm ³	0,936	0,936	0,937	0,930	0,933
Fracción LMW					
HLMI g/10 min (como se calcula)	1144	440	35	273	113
Densidad g/cm ³ (como se calcula)	0,977	0,973	0,963	0,972	0,972
Tasa de cizalladura s ⁻¹					
% de hinchamiento	71,3	40,6	57,8	58	52
Impacto de Charpy a 23 °C kJ/m ²	32	40	90	40	41
Impacto de Charpy a - 30 °C kJ/m ²	23	28	65	23	30
ESCR 10 (F50)	1410	1200	85	>1300	406
FNCT (h)	14,1	22,1	10	129	39,2

(continuación)

Muestra	A	B (resina para bidón tipo <i>jerrycan</i>)	(resina para cabeza ajustada)	D (resina para depósito de combustible)	E (resina para cabeza abierta y bidón tipo <i>jerrycan</i>)
Geles	Numerosos geles observados	OK	OK	OK	OK

La densidad se midió de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.

HLMI se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg.

- 5 HL275 se midió de acuerdo con la medición para HLMI descrita en la norma ASTM D 1238, también a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg, excepto porque se usó una boquilla de extrusión de 2,75 mm de ancho en lugar de de 2,05 mm.

(HL275 se puede convertir en HLMI mediante la siguiente relación: HLMI = HL275 / 3,2)

MWD, Mw, Mz y Mn se midieron usando cromatografía de permeación en gel.

- 10 El % de hinchamiento se midió en un reómetro capilar Gottfert 2002 de acuerdo con la norma ISO11443:2005 con la salvedad de que las muestras extruidas tenían 10 cm de longitud en lugar de 5 cm de longitud a 210 °C. El capilar tenía una boquilla de extrusión que tenía una longitud eficaz de 10 mm, un diámetro de 2 mm y una apertura de 180°.

La resistencia al impacto de Charpy se midió de acuerdo con la norma ISO 179-1 a -30 °C.

- 15 ESCR 10 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1693 usando AntaroX al 10 % como agente químico.

FNCT (h) se midió de acuerdo con la norma ISO 16770 usando Maranyl al 0,5 % como agente químico.

- 20 De ese modo, mediante el uso del catalizador Z en dos reactores conectados en serie para preparar un polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal, una fracción de HMW de un 46 % en peso de la resina total y un HLMI de 8 g/10 min, se pudo obtener una resina con un hinchamiento de extrudato mejorado (Muestra B). Esto es particularmente útil para producir bidones de tipo *jerrycan*.

- 25 Mediante el uso del mismo catalizador en las mismas condiciones que para la Muestra B, pero un menor HLMI de 3 g/10 min y una fracción de HMW de un 40 % en peso de la resina total, se pudo obtener una resina con un hinchamiento de extrudato mejorado y una resistencia al impacto de Charpy mejorada (Muestra C). La resina es particularmente útil para producir bidones de cabeza ajustada. Además, debido al hinchamiento de extrudato mejorado, se pudo obtener una buena línea de soldadura.

- 30 Mediante el uso del mismo catalizador en las mismas condiciones que la Muestra B, pero con una menor densidad de 0,952 g/cm³ que tenía una fracción de HMW de un 46 % en peso de la resina total y un HLMI de 8 g/10 min, se pudo obtener una resina con un hinchamiento de extrudato mejorado, una resistencia al impacto de Charpy suficiente y una ESCR mejorada (Muestra D). La resina es particularmente útil para producir depósitos de combustible.

- Mediante el uso del mismo catalizador en las mismas condiciones que para la Muestra B, pero un menor HLMI de 5 g/10 min y una fracción de HMW de un 44 % en peso de la resina total, se pudo obtener una resina con hinchamiento de extrudato mejorado y una buena resistencia al impacto de Charpy (Muestra E). La resina es particularmente útil para producir bidones de tipo *jerrycan* y bidones de cabeza abierta.

35 Moldeado por soplado

- 40 La Muestra B se usó para preparar un bidón de tipo *jerrycan* moldeado por soplado. El bidón de tipo *jerrycan* se produjo en un moldeador por soplado KBS 30 de Krupp-Kautex con un cabezal acumulador y una máquina de moldeado individual adaptada para la producción de bidones de tipo *jerrycan* de 20 l equipada con una boquilla de extrusión convencional de 135 mm de diámetro. Los siguientes ajustes proporcionan una línea de soldadura aceptable, una buena distribución de espesor de las paredes y un buen aspecto de superficie:

Ajustes de la extrusora °C	185-195-200-200-200
Temp. de la masa °C	205
Tiempo de ciclo	41 s a 16,1 rpm

ES 2 593 977 T3

(continuación)

Cabezal °C	200-200-200
Presión de la masa bar	787
Ensayo de gota 1,9 m a -18 °C	OK en todas las direcciones
Ensayo de J. 2,1 m a -18 °C	OK en todas las direcciones
Fmax de carga superior kN	6,5

El ensayo de gota se realizó de acuerdo con la norma ISO 16104 (OK = sin fuga).

La Fmax de carga superior en kN se midió de acuerdo con la norma ISO 12048.

- 5 La Muestra C se usó para preparar un bidón de cabeza ajustada de 220 l. El bidón de cabeza ajustada se produjo en un moldeador por soplado con cabezal acumulador y máquina de moldeo individual adaptada para la producción de bidones de cabeza ajustada de 220 l equipada con una boquilla de extrusión convencional de 230 mm. Los siguientes ajustes proporcionan una línea de soldadura aceptable, una buena distribución de espesor de las paredes y un buen aspecto de superficie:

Ajustes de la extrusora °C	200-215-215-215-215
Temp. de la masa °C	218
Tiempo de ciclo	60 s a 29 rpm
Cabezal °C	230-230-230-230
Ensayo de gota 1,9 m a -18 °C	OK en todas las direcciones
Fmax de carga superior kN	25,5

10

El ensayo de gota se realizó de acuerdo con la norma ISO 16104 (OK = sin fuga).

La Fmax de carga superior en kN se midió de acuerdo con la norma ISO 12048.

La Muestra E se usó para preparar un bidón de tipo *jerrycan* de 25 l. El bidón de tipo *jerrycan* se produjo en un moldeador por soplado continuo de Krupp-Kautex de 2 cavidades.

- 15 Los siguientes ajustes proporcionan una línea de soldadura aceptable, una buena distribución de espesor de las paredes y un buen aspecto de superficie:

Ajustes de la extrusora °C	190-210-200-200-200
Cabezal °C	210
Separación de boquilla de extrusión mm	1,265
Ensayo de gota 2,5 m a -18 °C	OK en todas las direcciones

- 20 Con la muestra A no fue posible producir los depósitos mencionados anteriormente, es decir, el bidón de cabeza ajustada y el bidón de tipo *jerrycan* usando la misma configuración de la máquina (el hinchamiento de extrudato de la Muestra comparativa A fue demasiado bajo).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de etileno para producir una resina de polietileno en al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados entre sí en serie, teniendo la resina una distribución de peso molecular bimodal, una distribución de peso molecular MWD de al menos 7,0, un HLMI de 1 a 10 g/10 min, y una densidad de 0,935 a 0,960 g/cm³,
 5 en el que en un reactor se produce de un 30 a un 47 % en peso en base al peso total de la resina de polietileno de una fracción de polietileno de alto peso molecular (HMW) que tiene un HL275 de 0,05 a 1,8 g/10 min (HLMI = HL275/3,2), una densidad de 0,925 a 0,942 g/cm³ y una MWD de al menos 5,0,
 10 y en el otro reactor se produce una fracción de polietileno de bajo peso molecular (LMW) que tiene un HLMI de 10 a 1500 g/10 min y una densidad de 0,960 a 0,975 g/cm³,
 en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta, comprendiendo el sistema de catalizador de Ziegler-Natta un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un valor d50 de distribución de tamaño de partícula, medido mediante análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern, de 4 a 12 μm,
 15 en el que la densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, en el que el HLMI se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg, y en el que el HL275 se mide de acuerdo con la medición de HLMI de la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg, excepto porque se usa una boquilla de extrusión de 2,75 mm de ancho.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de Ziegler-Natta tiene un valor d50 de distribución de tamaño de partícula de 5 a 11 μm, preferentemente de 5 a 10 μm.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 o 2, en el que el sistema de catalizador de Ziegler-Natta comprende un componente D de catalizador de Ziegler-Natta y un agente de preactivación, en el que el componente D de catalizador de Ziegler-Natta se obtiene
 20 a) generando un producto de reacción A poniendo en contacto un compuesto de diácido de magnesio con un agente de halogenación;
 b) poniendo en contacto el producto de reacción A con un primer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción B;
 c) poniendo en contacto el producto de reacción B con un segundo agente de halogenación/titanación para formar el producto reacción C; y
 25 d) poniendo en contacto el producto de reacción C con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el componente D de catalizador.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el agente de preactivación es un compuesto de organoaluminio.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el compuesto de organoaluminio es trietilaluminio (TEAL).
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, siendo cierto al menos uno de los siguientes:
 35 i. el agente de halogenación es CITi(OPr)₃;
 ii. el primer agente de halogenación/titanación es una mezcla de TiCl₄ y Ti(OBu)₄, en un intervalo de proporción molar de 0,5:1 a 6:1 de TiCl₄/Ti(OBu)₄, preferentemente la proporción molar es 2:1 de TiCl₄/Ti(OBu)₄;
 40 iii. el segundo agente de halogenación/titanación es TiCl₄;
 iv. el tercer agente de halogenación/titanación es TiCl₄.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la fracción de HMW se produce en el primer reactor y la fracción de LMW se produce en el segundo reactor.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina de polietileno tiene un porcentaje de hinchamiento a una tasa de cizalladura de 71,3 s⁻¹ de al menos un 50 %, en el que el porcentaje de hinchamiento se midió en un reómetro capilar de acuerdo con la norma ISO11443:2005 a una temperatura de 210 °C teniendo el capilar una longitud eficaz de boquilla de 10 mm, un diámetro de 2 mm y una apertura de 180°, con la salvedad de que las muestras extruidas fueron de 10 cm de longitud en lugar de 5 cm de longitud.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para preparar resina de polietileno para bidones de cabeza ajustada en el que la resina tiene una resistencia al impacto de Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-1 a -30 °C de al menos 55 kJ/m², y en el que la resina tiene preferentemente un HLMI de 1 a 4 g/10 min.
10. Artículo moldeado por soplado monocapa o multicapa, en el que al menos una de las capas se prepara con la resina de polietileno obtenida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el artículo es un bidón de tipo *jerrycan*.
12. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el artículo es un bidón de cabeza abierta.
- 5 13. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el artículo es un bidón de cabeza ajustada en el que la resina de polietileno tiene un HLMI de 1 a 4 g/10 min.
14. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el artículo es un depósito de combustible en el que la resina de polietileno tiene un HLMI de más de 4 g/10 min, una fracción de alto peso molecular de un 40 a un 47 % en peso de la resina total y una densidad menor de 0,957 g/cm³.