(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 603 180**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/EP2012/053651**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12119951**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12706848 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2681249**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de una mezcla de polietileno que comprende resinas producidas con metaloceno y resinas producidas con cromo**

(30) Prioridad:

04.03.2011 EP 11157063

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DEWACHTER, DAAN y
DAMME, ERIC

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 603 180 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 una mezcla de polietileno que comprende resinas producidas con metaloceno y resinas producidas con cromo

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla de productos de polietileno que comprende resinas producidas con metaloceno y resinas producidas con cromo. La invención puede utilizarse ventajosamente en la industria química, concretamente en la polimerización de olefinas, particularmente polietileno (PE).

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como el polietileno (PE), se sintetizan por polimerización de monómeros, tales como etileno (CH_2=CH_2). Debido a que son baratas, seguras, estables a la mayoría de los entornos y fácil de procesar, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como, pero sin limitarse a LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), y HDPE (polietileno de alta densidad), así como de alto peso molecular (HMW), de peso molecular medio (MMW) y de bajo peso molecular (LMW). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes. Las polimerizaciones de olefina (tal como etileno) se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle utilizando monómeros (tales como etileno), diluyentes y catalizadores, opcionalmente un agente activador, opcionalmente uno o más comonómero(s) y opcionalmente hidrógeno.

La polimerización en un reactor de bucle se realiza generalmente bajo condiciones de suspensión, con el polímero producido por lo general en una forma de partículas sólidas suspendidas en el diluyente. La suspensión se hace circular continuamente en el reactor con una bomba para mantener la suspensión eficiente de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. La suspensión de polímero se descarga del reactor de bucle por medio de ramales de sedimentación, que funcionan en un principio de lote para recuperar la suspensión. Una vez sedimentado en los ramales, se usa para aumentar la concentración sólida de la suspensión finalmente recuperada como suspensión del producto. La suspensión del producto se descarga además a través de líneas de calentamiento instantáneo a un tanque de venteo, donde la mayor parte del diluyente y los monómeros sin reaccionar se someten a vaporización instantánea y reciclado.

Después de que el producto de polímero se recoge del reactor y los residuos de hidrocarburos se eliminan, el producto polímero se seca dando lugar una resina de polímero. Pueden añadirse aditivos y finalmente el polímero se puede mezclar y se granula dando como resultado el producto polímero. Durante la etapa de mezclado, la resina de polímero y los aditivos opcionales se mezclan íntimamente con el fin de obtener un producto polímero lo más homogéneo posible. Preferentemente, la mezcla se realiza en un extrusor en el que los ingredientes se mezclan juntos y el producto polímero y, opcionalmente, algunos de los aditivos se funden de modo que se puede producir una mezcla íntima. La masa fundida se extruye después en una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo para formar gránulos. En esta forma el compuesto resultante se puede utilizar para la fabricación de diferentes objetos. Se pueden producir por separado dos o más resinas de polietileno diferentes y posteriormente se mezclan, lo que representa un procedimiento de mezcla física.

Sin embargo, pueden producirse complicaciones durante la preparación de diferentes resinas de poliolefina en un producto de poliolefina. En particular, se ha encontrado que es difícil la preparación de mezclas homogéneas y las mezclas no homogéneas de polímeros no son óptimas para la aplicación en los productos finales. En consecuencia, sigue habiendo una necesidad en la técnica de productos de poliolefinas homogéneos producidos a partir de resina de polietileno que garanticen al mismo tiempo costes de producción bajos y productos finales de alta calidad.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado una forma de mejorar los procedimientos de preparación de polietileno y de superar al menos uno de los problemas anteriores y otros de la técnica anterior. En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto de polietileno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) producir una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno en un reactor, teniendo dicha primera resina de polietileno una densidad de 0,940 a 0,970 g/cm^3 y un Índice de fluidez de carga alta (HLMI) de 0,5 a 150 g/10 min, midiéndose el HLMI por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg;

(b) producir por separado una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de cromo en un reactor; y

(c) mezclar físicamente entre sí dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno.

Preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto de polietileno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) producir una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno en un reactor, teniendo dicha primera resina de polietileno una densidad de 0,942 a 0,970 g/cm^3 y un Índice de fluidez de carga alta (HLMI) de 0,5 a 150 g/10 min, midiéndose el HLMI por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg y determinándose la densidad mediante la prueba normalizada ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.
(b) producir por separado una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de cromo en un reactor; y
(c) mezclar físicamente entre sí dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno.

en el que el producto de polietileno comprende al menos 25 % en peso de la primera resina de polietileno.

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que seleccionando cuidadosamente resinas de polietileno derivadas de diferentes catalizadores, se pueden obtener productos de polietileno químicamente estables y homogéneos mediante una mezcla física. De hecho, las combinaciones de catalizador no compatibles químicamente sorprendentemente se pueden combinar en mezclas físicas de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, la presente invención conduce a unas mejores condiciones de procedimiento controladas, productos de polietileno homogéneos y/o productos finales más óptimos. Los productos de polietileno de la invención se pueden usar ventajosamente en diversas aplicaciones.

Descripción detallada de la invención

Antes de describir el presente procedimiento utilizado en la invención, se ha de entender que esta invención no se limita a los procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, ya que tales procedimientos, componentes y dispositivos pueden, por supuesto, variar. Es de entenderse también que la terminología usada en el presente documento no se pretende que sea limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares “un”, “una”, “el” y “la” incluyen tanto los referentes en singular como plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprendido por” como se usa en el presente documento son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene” y son inclusivos o de composición abierta y no excluyen miembros, elementos o etapas del procedimiento adicionales no mencionados. Las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprendido por” también incluyen la expresión “que consiste en”.

La enumeración de intervalos numéricos por valores finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los valores finales indicados.

El término “aproximadamente” tal como se utiliza en el presente documento cuando se hace referencia a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y similares, pretende abarcar variaciones de +/- 10 % o menos, preferentemente +/- 5 % o menos, más preferentemente +/- 1 % o menos, y aún más preferentemente +/- 0,1 % o menos de y desde el valor especificado, en la medida que tales variaciones son apropiadas para llevar a cabo la invención divulgada. Es de entenderse que el valor al que el modificador “aproximadamente” se refiere también se divulga por sí mismo específicamente y preferentemente.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos utilizados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que se entiende comúnmente por un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta invención. Por medio de orientación adicional, las definiciones de los términos utilizados en la descripción se incluyen para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

A lo largo de esta memoria descriptiva la referencia hecha a “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrito en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, cuando aparecen las frases “en una realización” en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva, no necesariamente todas ellas se refieren a la misma realización, pero puede que sí. Además, los rasgos, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la materia a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas pero no todas las características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención, y formar realizaciones diferentes, como entenderán los expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas se puede utilizar en cualquier combinación.

La presente invención se refiere a la mezcla física de al menos dos resinas de polietileno diferentes producidas con diferentes catalizadores en un producto de polietileno. Ambas resinas se producen por separado, preferentemente

en reactores separados, preferentemente en reactores de bucle separados, que son preferentemente reactores de bucle individuales.

Para el propósito de esta invención, “polvo harinoso” se define como el material de polímero que se produce en el reactor de bucle con la partícula de catalizador duro en el núcleo de cada grano de polvo. Tal como se utiliza en el presente documento, el término “resina” abarca tanto el polvo harinoso producido en el reactor de bucle como el polietileno posteriormente fundido y/o granulado. Para los fines de la invención, “producto de polietileno” o “gránulo de polietileno” se define como material de polímero de etileno que se produce mediante la composición y homogeneización de la resina, por ejemplo, con equipos de mezclado y/o extrusora.

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que una resina de polietileno derivada de metaloceno con una densidad de 0,940 0,970 g/cm^3, preferentemente de 0,942 a 0,970 g/cm^3 y un Índice de fluidez de carga alta (HLMI) de 0,5 a 150 g/10 min se puede mezclar físicamente con un polietileno derivado de cromo. El producto de polietileno homogéneo puede, posteriormente, usarse ventajosamente.

Preferentemente, la primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de metaloceno en un reactor. Preferentemente, la primera resina de polietileno tiene una densidad de 0,940 a 0,970 g/cm^3. Más preferentemente, la primera resina de polietileno tiene una densidad de 0,942 hasta 0,970 g/cm^3. Preferentemente, la primera resina de polietileno tiene un peso molecular bajo (LMW) y más preferentemente con un HLMI de 0,5 a 150 g/10 min. En una realización, la primera resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal. En otra realización, la primera resina de polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular.

Preferentemente, la segunda resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de cromo en un reactor. En una realización, la segunda resina de polietileno tiene una densidad igual o menor que dicha primera resina de polietileno y más preferentemente de 0,920 a 0,960 g/cm^3. Preferentemente, el segundo polietileno tiene un HLMI de entre 0,5 y 150 g/10 min, lo más preferentemente entre 1 y 50 g/10 min. Preferentemente, el segundo polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal.

Con la expresión “polímeros monomodales” o “polímeros con una distribución de peso molecular monomodal” se entienden polímeros que tienen un máximo en su curva de distribución de peso molecular definida también como curva de distribución unimodal. Con la expresión “polímeros con una distribución de peso molecular bimodal” o “polímeros bimodales” se entiende polímeros que tienen una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodal. Con la expresión “polímeros con una distribución de peso molecular multimodal” o “polímeros multimodales” se entiende polímeros con una curva de distribución de la suma de al menos dos, preferentemente más de dos curvas de distribución unimodal. Con la expresión “polietileno monomodal” o “polietileno con una distribución de peso molecular monomodal” se entiende polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de peso molecular definida también como curva de distribución unimodal. Con la expresión “polietileno con una distribución de peso molecular multimodal” o producto de polietileno “multimodal” se entiende polietileno con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos curvas de distribución unimodal.

Preferentemente, las al menos dos resinas de polietileno se mezclan físicamente en un producto de polietileno. Preferentemente, el producto de polietileno de la invención tiene una densidad de 0,920 a 0,960 g/cm^3. Preferentemente, el producto de polietileno de la invención tiene un HLMI de 2 a 300 g/10 min. En una realización, el producto de polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal. En otra realización, el producto de polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal.

De acuerdo con la invención, el HLMI se determina mediante la prueba normalizada ASTM D-1238, que utiliza una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg. La densidad se determina mediante la prueba normalizada ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

Preferentemente, la relación en peso entre dicha primera resina de polietileno y dicha segunda resina de polietileno en dicho producto de polietileno está comprendida entre 0,20 y 5. Preferentemente, el producto de polietileno comprende al menos 10 %, más preferentemente, al menos 25 %, lo más preferentemente al menos 40 % y como máximo 90 %, más preferentemente como máximo 75 %, lo más preferentemente como máximo 60 % en peso de la primera resina de polietileno, basado en el peso total del producto de polietileno. Preferentemente, el producto de polietileno comprende al menos 10 %, más preferentemente, al menos 25 %, lo más preferentemente al menos 40 % y como máximo 90 %, más preferentemente como máximo 75 %, lo más preferentemente como máximo 60 % en peso de la segunda resina de polietileno, basado en el peso total del producto de polietileno. Preferentemente, el producto de polietileno multimodal comprende al menos 25 %, lo más preferentemente al menos 40 % y como máximo 90 %, más preferentemente como máximo 75 %, lo más preferentemente como máximo 60 % en peso de la primera resina de polietileno y al menos 10 % , más preferentemente, al menos 25 %, lo más preferentemente al menos 40 % y como máximo 90 %, más preferentemente como máximo 75 %, lo más preferentemente como máximo 60 % en peso de la segunda resina de polietileno, basada en el peso total del producto de polietileno.

Preferentemente, las dos resinas de polietileno se mezclan físicamente en un dispositivo para la fusión y mezcla de dichas resinas seleccionado de un mezclador, un extrusor o sus combinaciones. Por ejemplo dicho dispositivo es

una máquina de extrusión y/o mezclador. Preferentemente, el dispositivo es un extrusor. Un extrusor preferido es uno de doble husillo co-giratorio. Un mezclador preferido es uno de doble husillo contra-rotación.

La presente invención abarca una etapa para la preparación de resina de polietileno. Las resinas de polietileno se preparan preferentemente, en un reactor, ya sea en fase gaseosa o en estado de suspensión. Preferentemente, dicho polietileno se prepara en condiciones de suspensión. Más preferentemente, dicho polietileno se produce en un reactor de bucle que comprende preferentemente tubos interconectados, que definen una trayectoria de reactor y en el que una suspensión se bombea preferentemente a través de dicho reactor de bucle. Preferentemente, cada una de las resinas de polietileno se produce por separado en un único reactor de bucle. En una realización, cada una de las resinas de polietileno se puede producir en un reactor de doble bucle, que comprende dos reactores de bucle conectados en serie.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión “suspensión de polimerización” o “suspensión de polímero” o “suspensión” significa sustancialmente una composición de múltiples fases que incluye al menos sólidos de polímero 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 el etileno, comonómero, agentes de control de peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, depuradores y otros aditivos de procedimiento.

El término “catalizador de metaloceno” se usa en la presente memoria para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica, tales como titanio, circonio, hafnio, y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas tiene varias ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen actividades altas y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y geometría del metaloceno se pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio de metal único, que permite un mayor control de la ramificación y de la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena creciente de polímero.

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

$(Ar)_2MQ_2$ (I);

o

$"(Ar)_2MQ_2$ (II)

en la que los metalocenos según la fórmula (I) son metalocenos no en puente y los metalocenos según la fórmula (II) son metalocenos en puente;

en la que dicho metaloceno según la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que puede ser iguales o diferentes entre sí;

en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en la que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI) o fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

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

en la que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

en la que R" es un grupo o resto divalente que forma un puente entre los dos grupos Ar y se seleccionan del grupo que consiste en un alquileno C_1-C_{20}, germanio, silicio, siloxano, alquilfosfina y amina, y en la que dicho R" está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

El término “hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono” como se usa en el presente documento pretende referirse a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo C_1-C_{20}; cicloalquilo C_3-C_{20}; arilo C_6-C_{20}; alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} lineal o ramificado o cualquiera de sus combinaciones. Ejemplos de grupos hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro. Ejemplos de los grupos alquileno es metilideno, etilideno y propilideno.

Los catalizadores de metaloceno preferidos para la producción de la primera resina de polietileno se seleccionan a partir de compuestos de bis tetrahidroindenilo de la fórmula general $(IndH4)2R^4MQ_2$ en la que cada Ind es el mismo o diferente y es indenilo o indenilo sustituido, R^4 es un puente que comprende un grupo alquileno C_{1-20}, un dialquil germanio o silicio o siloxano, o un grupo alquil fosfina o amina, cuyo puente está sustituido o no sustituido, M es un metal de transición del Grupo IVB o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono o halógeno.

Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero no están limitados a 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 dimetilsilileno 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 generalmente se proporcionan en un soporte sólido. El soporte debe ser un sólido inerte, el cual es químicamente no reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. El soporte es preferentemente un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona en un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

La expresión “catalizadores de cromo” se refiere a catalizadores obtenidos por deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero no se limitan a $CrSiO_2$ o $CrAl_2O_3$.

El catalizador se añade preferentemente al reactor de bucle como una suspensión de catalizador. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión “suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas se pueden suspender en el diluyente, ya sea espontáneamente o por técnicas de homogeneización, tales como la mezcla. Las partículas sólidas pueden ser distribuidas no homogéneamente en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

Opcionalmente se utiliza un agente de activación en los procedimientos de acuerdo con la invención. La expresión “agente de activación” se refiere a materiales que pueden ser utilizados conjuntamente con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, esto particularmente se refiere a un compuesto de organo-aluminio, siendo opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general $AlR^{11}R^{12}R^{13}$ o $AlR^{11}R^{12}Y$ en la que R^{11}, R^{12}, R^{13} es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^{11}, R^{12}, R^{13} pueden ser iguales o diferentes y en la que Y es hidrógeno o un halógeno, como se desvela en los documentos US6930071 y US6864207. Agentes de activación preferidos son tri-etil aluminio (TEAL), tri-iso-butil aluminio (TIBAL), tri-metil aluminio (TMA), y metil-metiletil aluminio (MMEAl). El TEAl es particularmente preferido. En una realización, se añade el agente de activación en el reactor de bucle en una suspensión del agente de activación a una concentración de menos de 90 % en peso de la composición de suspensión del agente de activación, más preferentemente de 10 a 50 % en peso, por ejemplo alrededor de 20 % en peso. Preferentemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es menor de 200 ppm, más preferentemente de 10 a 100 partes por millón, lo más preferentemente de 20 a 70ppm y, por ejemplo alrededor de 50 ppm.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término “monómero” se refiere a compuesto de olefina que se va a polimerizar. Ejemplos de monómeros de olefina son etileno y propileno. Preferentemente, la invención se refiere a etileno.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término “diluyente” se refiere a diluyentes en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente y, preferentemente, líquido en las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes que son adecuados para ser utilizados de acuerdo con la presente invención pueden comprender pero no se limitan a diluyentes hidrocarburos tales como disolventes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos C12 o inferior, de cadena lineal o de cadena ramificada, saturados, hidrocarburos C5 a C9 alicíclicos o aromáticos saturados 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 preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debe quedar claro a partir de la presente invención que otros diluyentes también pueden aplicarse de acuerdo con la presente invención.

La polimerización del etileno adecuada incluye, pero no se limita a la homopolimerización de etileno, copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término “comonómero” se refiere a comonómeros que son adecuados para ser polimerizados con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a alfa-olefinas C3-C20 alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C3-C20 alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. El término “copolímero” se refiere a un polímero, que se produce mediante la unión de dos tipos diferentes de la misma cadena del polímero. El término “homopolímero” se refiere a un polímero que se produce mediante la unión de monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros. En una realización de la presente invención, dicho comonómero es 1-hexeno.

En una realización preferida, se usan reactivos que comprenden el monómero de etileno, isobutano como diluyente hidrocarburo, un catalizador, el comonómero de 1-hexeno.

La polimerización se puede realizar en un amplio intervalo de temperaturas. Preferentemente, la temperatura está dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 110 °C. Un intervalo más preferido es de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 80 a 110 °C,

La presión del reactor se mantiene preferentemente entre 20 y 100 bar, 30 a 50 bar, más preferentemente a una presión de 37 a 45 bar. En una realización, el flujo de la suspensión se puede ajustar entre 5 y 15 m/s.

El producto de polietileno granulado de la invención puede ser producido fácilmente en condiciones de procesamiento flexibles mediante el uso del primer producto de polietileno granulado, aunque dando lugar a un producto de polietileno granulado homogéneo. El procedimiento proporciona ventajas tales como la facilidad de procesamiento.

El siguiente ejemplo no limitativo ilustra la invención.

Ejemplo

Se produjo una resina de polietileno fundiendo y mezclando físicamente entre sí 33 % en peso de un primer polvo harinoso de polietileno que tiene una distribución de peso molecular monomodal con una densidad de 0,942 Kg/l y 67 % en peso de un segundo polvo harinoso de polietileno que tiene una distribución de peso molecular monomodal.

El primer polvo harinoso de polietileno se produjo en un único reactor de bucle en presencia de un catalizador de metaloceno. El segundo polvo harinoso de polietileno se produjo en un único reactor de bucle en presencia de un catalizador de cromo. Las características de los polvos harinosos producidos se enumeran en la Tabla 1

Tabla 1

Características	**Primer polvo harinoso de PE**	**Segundo polvo harinoso de PE**
Catalizador utilizado	Metaloceno	Cromo
HLMI g/10 min	5	8
Densidad del polvo harinoso Kg/l	0,942	0,954

El HLMI se midió por el procedimiento ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

La extrusión de la mezcla se realizó en Total Petrochemicals de Amberes. Las características y propiedades de la mezcla figuran en la Tabla 2. Las características y propiedades de los ejemplos comparativos también se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2

Características	**Mezcla**	**Ejemplo comparativo Resina de polietileno de cromo monomodal**
HLMI g/10 min	7	7
Densidad del polvo harinoso Kg/l	0,950	0,950
Agrietamiento por tensión (ISO 16770, muestra D, 23°C, 11,44 MPa, 2 % Igepal) FNCT	33	27

Como se muestra en la Tabla 2, las mezclas según la invención tienen una resistencia al agrietamiento por tensión más alta que las resinas de polietileno monomodal producidas en presencia de catalizador de cromo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un producto de polietileno, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(a) producir una primera resina de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno en un reactor, teniendo dicha primera resina de polietileno una densidad de 0,942 a 0,970 g/cm^3 y un Índice de fluidez de carga alta (HLMI) de 0,5 a 150 g/10 min, midiéndose el HLMI por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y determinándose la densidad mediante la prueba normalizada ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C
(b) producir por separado una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador de cromo en un reactor; y
(c) mezclar físicamente entre sí dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno.

en el que el producto de polietileno comprende al menos 25 % en peso de la primera resina de polietileno.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de metaloceno usado para la producción de la primera resina de polietileno comprende un compuesto bis tetrahidroindenilo de la fórmula general $(IndH4)2R^4MQ_2$ en la que cada Ind es el mismo o diferente y es indenilo o indenilo sustituido, R^4 es un puente que comprende un grupo alquileno C_{1-20}, un dialquil germanio o silicio o siloxano o un grupo alquil fosfina o amina, cuyo puente está sustituido o no sustituido, M es un metal de transición del Grupo IVB o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la primera resina de polietileno tiene bajo peso molecular (LMW) con un HLMI de 0,5 a 150 g/10 min.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda resina de polietileno tiene un Índice de fluidez de carga alta (HLMI) de entre 0,5 y 150 g/10 min.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la segunda resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal.

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la segunda resina de polietileno tiene una densidad de 0,920 a 0,960 g/cm^3.

7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación en peso entre dicha primera resina de polietileno y dicha segunda resina de polietileno en dicho producto de polietileno está comprendida entre 0,20 y 5.

8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dichas resinas de polietileno se producen en un reactor en condiciones de suspensión.

9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dichas resinas de polietileno se producen en un reactor de bucle.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa (c) se realiza en un dispositivo para la fusión y mezcla continua de dicha primera y segunda resina de polietileno.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho dispositivo es un extrusor y/o mezclador.