

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 389**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**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/EP2012/053654**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12119953**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12708118 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2681275**

54 Título: **Procedimiento de preparación de mezclas de polietileno producidas con Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

**04.03.2011 EP 11157059**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.10.2017**

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 2 637 389 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 mezclas de polietileno producidas con Ziegler-Natta

### Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar un producto de polietileno multimodal. La invención puede usarse ventajosamente en la fabricación química, específicamente en la polimerización de olefinas, en particular, etileno (PE).

### Antecedentes de la invención

10 Las poliolefinas, tales como polietileno (PE), son sintetizadas por polimerización de monómeros, tales como etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Debido a que es barata, segura y estable a la mayoría de los entornos y fácil de ser procesada, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno puede clasificarse en varios tipos, tales como pero sin limitación, PEBD (polietileno de baja densidad), PELBD (polietileno lineal de baja densidad) y PEAD (polietileno de alta densidad), así como de alto peso molecular (APM), peso molecular medio (PMM) y bajo peso molecular (BPM). Cada tipo de polietileno tiene diferentes propiedades y características. Las polimerizaciones de olefinas (tales como etileno) se llevan a cabo con frecuencia en un reactor de bucle que usa un monómero (tal como etileno), diluyente y catalizador, opcionalmente un agente activador, opcionalmente uno o más comonómero o comonómeros y opcionalmente hidrógeno.

15 El documento WO-A-02/18461 desvela una mezcla de polietileno preparado en dos reactores de suspensión con un catalizador Ziegler, un catalizador de Al y hexano. El documento EP-A-1041113 desvela una composición de polietileno de una fracción de APM y una fracción de BPM. El documento de EE.UU A-5231151 desvela la preparación de PELBD con un catalizador Ziegler basado en un soporte de sílice de pequeño tamaño de partícula. El documento EP-A-133383 desvela un catalizador soportado por Mg para la polimerización de etileno con un tamaño de partícula de 0.05-20  $\mu\text{m}$ . La polimerización en un reactor de bucle se realiza generalmente bajo condiciones de suspensión, con el polímero producido generalmente en forma de partículas sólidas suspendidas en diluyente. La suspensión se hace circular continuamente en el reactor con una bomba para mantener una suspensión eficiente de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. La suspensión de polímero se descarga desde el reactor de bucle mediante patas de sedimentación, que funcionan sobre un principio de lote para recuperar la suspensión. La sedimentación en las patas se usa para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión finalmente recuperada como suspensión de producto. La suspensión de producto se descarga adicionalmente a través de líneas de destellos calentadas a un tanque de evaporación instantánea, en el que la mayor parte del diluyente y los monómeros no reaccionados se retiran por vaporización instantánea y se reciclan.

20 Después de que el producto de polímero se recoge del reactor y se eliminan los residuos de hidrocarburo, el producto de polímero se seca dando lugar a una resina de polímero. Pueden añadirse aditivos y finalmente el polímero puede mezclarse y granularse dando como resultado un producto de polímero. Durante la etapa de mezclado, la resina de polímero y los aditivos opcionales se mezclan íntimamente con el fin de obtener un producto de polímero lo más homogéneo posible. Preferentemente, la mezcla se efectúa en un extrusor en el que los ingredientes se mezclan entre sí y el producto de polímero y, opcionalmente, algunos de los aditivos se funden de modo que pueda producirse un mezclado íntimo. A continuación, la masa fundida se extruye en un vástago, se enfría y se granula, p. ej., para formar microgránulos. En esta forma el compuesto resultante puede usarse, entonces, para la fabricación de diferentes objetos. Dos o más resinas de polietileno diferentes pueden ser producidas separadamente y posteriormente mezclarse, representando un procedimiento de mezclado físico.

25 Sin embargo, pueden producirse complicaciones durante la mezcla física de diferentes resinas de poliolefina en un producto de polímero multimodal, en particular, cuando una de las resinas tiene un alto peso molecular (APM). Aunque tales mezclas pueden ser ventajosas en el uso, las complicaciones relacionadas con la mezcla física pueden requerir mezcladoras complicadas y/o procedimientos de mezclado exhaustivos o incluso conducir a mezclas de polímeros no homogéneas que no son óptimas para la aplicación en productos finales. Por consiguiente, sigue habiendo la necesidad en la técnica de un producto de polímero homogéneo. En particular, sigue habiendo la necesidad en la técnica de un producto de polímero homogéneo producido a partir de resina de polietileno de alto peso molecular (APM), a la vez que se garantizan bajos costes de producción y productos finales de alta calidad.

### Sumario de la invención

30 De manera sorprendente, los presentes inventores han encontrado una manera de mejorar los procedimientos de preparación de poliolefina y superar al menos uno de los anteriores y otros problemas de la técnica anterior. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto de polietileno multimodal, comprendiendo dicho producto al menos dos resinas de polietileno diferentes, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

35 (a) producir una primera resina de polietileno de APM en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor;

(b) producir por separado una segunda resina de polietileno de BPM en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor; y

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

5 en el que el catalizador de Ziegler-Natta usado para la producción de dicha primera resina de polietileno tiene un diámetro medio de partícula (D50) de como máximo 15  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, el presente procedimiento se refiere a un procedimiento para preparar un producto de polietileno multimodal, comprendiendo dicho producto al menos dos resinas de polietileno diferentes, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

10 (a) producir una primera resina de polietileno de APM en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor, en el que el índice de fluidez a alta carga (IFAC) de dicha primera resina de polietileno está entre 0,01 y 5 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez a alta carga (IFAC) por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg;

15 (b) producir por separado una segunda resina de polietileno de BPM en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor, en el que el índice de fluidez (IF<sub>2</sub>) de dicha segunda resina de polietileno está entre 1 y 150 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez (IF<sub>2</sub>) por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg; y

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

20 en el que el catalizador de Ziegler-Natta usado para la producción de dicha primera resina de polietileno tiene un diámetro medio de partícula (D50) de como máximo 15  $\mu\text{m}$ , midiéndose el D50 por análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern, y en el que la etapa (c) se realiza en un dispositivo para fundir y mezclar continuamente dicha primera y segunda resina de polietileno.

25 De manera sorprendente, la presente invención conduce a mejores condiciones de procedimiento controladas, productos de polietileno multimodal homogéneos y/o productos finales más óptimos.

La presente invención se describirá, a continuación, con más detalle. En los pasajes siguientes, se definen diferentes aspectos de la invención con más detalle. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier elemento indicado como preferente o ventajoso puede combinarse con cualquier otro elemento o elementos indicados como preferentes o ventajosos.

### **Descripción detallada de la invención**

35 Antes de describir el presente procedimiento usado en la invención, debe entenderse que esta invención no está limitada a procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, ya que tales procedimientos, componentes y dispositivos pueden, por supuesto, variar. También se debe entender que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, ya que el ámbito de la presente invención estará limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas.

Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referentes tanto singulares como plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

40 Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto de" tal como se usan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros, elementos, o etapas del procedimiento adicionales no enumeradas. Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto de" también incluyen el término "que consiste en".

La enumeración de intervalos numéricos por criterios de valoración incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de los respectivos intervalos, así como los criterios de valoración enumerados.

45 El término "aproximadamente" tal como se usa en el presente documento, cuando se refiere a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y 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, y en la medida en que tales variaciones sean apropiadas para realizar en la invención desvelada. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también es en sí, específica y preferentemente desvelado.

A menos que se defina de otra manera, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el mismo significado que el que entiende de manera común cualquier experto habitual en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Mediante una orientación adicional, se incluyen

definiciones para los términos usados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

La referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva a "una de las realizaciones" o "una realización" significa que un elemento, estructura o característica particular descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de las frases "en una de las realizaciones" o "en una realización" en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente todas ellas a la misma realización, sino que pueden. Además, los elementos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como será evidente para una persona experta a partir de la técnica de la presente divulgación. en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos pero no otros elementos incluidos en otras realizaciones, las combinaciones de elementos de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del ámbito de la invención, y forman diferentes realizaciones, como será entendido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas se puede usar en cualquier combinación.

La presente invención se refiere a la mezcla física de al menos dos resinas de polietileno diferentes en un producto de polietileno multimodal; es decir, un producto de polietileno con una distribución de pesos moleculares multimodal. Ambas resinas se producen por separado, preferentemente en reactores de bucle separados, que son preferentemente reactores de un solo bucle.

Para el fin de la presente invención, se define "pelusa" 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 del polvo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "resina" abarca tanto la pelusa producida en el reactor de bucle como el polietileno posteriormente fundido y/o aglomerado.

Para el fin de la presente invención, se define "producto de polietileno" o "microgránulo de polietileno" como material de polímero de etileno que se produce mediante la mezcla y homogeneización de la resina, por ejemplo con un equipo de mezclado y/o extrusión.

Por la expresión "polímeros monomodales" o "polímeros con una distribución de pesos moleculares monomodal" se entiende, polímeros que tienen un máximo en su curva de distribución de pesos moleculares definida también como curva de distribución unimodal. Por la expresión "polímeros con una distribución de pesos moleculares bimodal" o "polímeros bimodales" se entiende, polímeros que tienen una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de pesos moleculares unimodal. Por la expresión "polímeros con una distribución de pesos moleculares multimodal" o polímeros "multimodales" se entiende, polímeros con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos curvas de distribución unimodal. Por la expresión "polietileno monomodal" o "polietileno con una distribución de pesos moleculares monomodal" se entiende, polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de pesos moleculares definida también como curva de distribución unimodal. Por la expresión "polietileno con una distribución de pesos moleculares 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.

De manera sorprendente, los presentes inventores han encontrado que la producción de la primera resina de polietileno de APM en presencia de pequeñas partículas de catalizador Ziegler-Natta permite la mezcla física de la resina resultante con otra resina en un producto de polietileno multimodal homogéneo. Preferentemente, la primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador Ziegler-Natta con un tamaño medio de partícula (D50) de como máximo 15  $\mu\text{m}$ , más preferentemente como máximo 13  $\mu\text{m}$ , lo más preferentemente como máximo 10  $\mu\text{m}$ , lo más preferentemente como máximo 8  $\mu\text{m}$ , por ejemplo como máximo 5  $\mu\text{m}$  y preferentemente al menos 3  $\mu\text{m}$ .

El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. La medición del tamaño medio de partícula (D50) puede realizarse de acuerdo con la norma internacional ISO 13320: 2009 ("análisis de tamaño de partícula - procedimientos de difracción láser"). Por ejemplo, pueden usarse ventajosamente sistemas de difracción láser de Malvern Instruments. El D50 se puede medir por análisis de difracción de láser en un analizador de tipo Malvern después de haber puesto el catalizador soportado en suspensión en ciclohexano. Sistemas de Malvern adecuados incluyen las series Malvern 2000, Malvern MasterSizer (tal como Mastersizer S), Malvern 2600 y Malvern 3600. Tales instrumentos, junto con su manual de instrucciones, cumplen o incluso superan los requisitos establecidos dentro de la norma ISO 13320. El Malvern MasterSizer (tal como Mastersizer S) también puede ser útil ya que puede medir con mayor precisión el D50 hacia el extremo inferior del intervalo, p. ej., para tamaños medios de partícula de menos de 8  $\mu\text{m}$ , aplicando la teoría de Mie, que usa medios ópticos apropiados.

Preferentemente, la primera resina de polietileno tiene un alto peso molecular (APM). Preferentemente, dicha primera resina de polietileno tiene un índice de fluidez a alta carga (IFAC), medido a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con la norma ASTM D-1238, de 0,01 a 5 g/10 min. Preferentemente, la densidad de dicha primera resina de polietileno está entre 0,915 y 0,940 g/cm<sup>3</sup>, determinándose la densidad con el ensayo normalizado ASTM

D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la primera resina de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares monomodal.

5 La segunda resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Preferentemente, la segunda resina tiene un bajo peso molecular (BPM). Preferentemente, dicha segunda resina de polietileno tiene un índice de fluidez (IF<sub>2</sub>), medido a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con la norma ASTM D-1238, de 1 a 150 g/10 min. Preferentemente, la densidad de dicha segunda resina de polietileno está entre 0,940 y 0,975 g/cm<sup>3</sup>, determinándose la densidad con el ensayo normalizado ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la segunda resina de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares monomodal.

10 De acuerdo con la invención, el IFAC se determina con el ensayo normalizado ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg. El IF<sub>2</sub> se determina con el ensayo normalizado ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg. La densidad se determina con el ensayo normalizado ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

15 Preferentemente, el producto de polietileno multimodal de la invención tiene un IFACI de entre 2 y 75 g/10 min. Preferentemente, la densidad de dicho producto de polietileno multimodal está entre 0,935 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Preferentemente, el producto de polietileno multimodal tiene una distribución bimodal.

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

30 Preferentemente, las al menos dos resinas de polietileno se mezclan físicamente en un dispositivo para fundir y mezclar continuamente dichas resinas. Dicho dispositivo se puede seleccionar de un mezclador, un extrusor o combinaciones de los mismos. Preferentemente, el dispositivo es un extrusor. Un extrusor preferente es un tornillo gemelo co-rotativo. Un mezclador preferente es un tornillo gemelo contrarrotativo.

35 La presente invención abarca una etapa para preparar resina de poliolefina. Las resinas de poliolefina, y en particular polietileno, se preparan preferentemente, en un reactor, ya sea en fase gaseosa o en condición de suspensión. Preferentemente, dicha poliolefina se prepara en condiciones de suspensión. Más preferentemente, dicha poliolefina se produce en un reactor de bucle que comprende, preferentemente, tubos interconectados, que definen una trayectoria del 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 reactor de bucle único.

40 Tal como se usa 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 etileno, comonómero, agentes de control del peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, depuradores y otros aditivos de proceso.

45 Tal como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que causa un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. Estos catalizadores se denominarán catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. La presente invención se refiere especialmente a catalizadores de Ziegler-Natta. El término "catalizador Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M<sup>1</sup>X<sub>v</sub>, en la que M<sup>1</sup> es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo IV a VII, en la que X es un halógeno y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M<sup>1</sup> es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo y lo más preferentemente, cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden pero no se limitan a TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>. Catalizadores ZN adecuados para su uso en la invención se describen en los documentos US 6930071 y US6864207. Un catalizador particularmente preferente para su uso en la presente invención, especialmente para la producción de la primera resina de polietileno, es un sistema catalizador Ziegler-Natta que comprende un componente D de catalizador

Ziegler-Natta y un agente preactivador, en el que el componente D de catalizador Ziegler Natta se puede obtener:

- a) generando un producto de reacción A, al poner en contacto un compuesto de dióxido de magnesio con un agente de halogenación;
- 5 b) poniendo en contacto el producto de reacción A con un primer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción B;
- b) poniendo en contacto el producto de reacción B con un segundo agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción C; y
- d) poniendo en contacto el producto de reacción C con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el componente de catalizador D.
- 10 Preferentemente, el catalizador se fabrica de acuerdo con un procedimiento que comprende las siguientes etapas: a) poner en contacto un compuesto de dióxido 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; b) 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 de reacción C con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el producto de reacción D. 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 relación de titanio a magnesio en el intervalo de 0,1 a 5. Los productos de reacción A, B y C pueden lavarse cada uno con un disolvente de hidrocarburo antes de las etapas posteriores de halogenación/titanación. El producto de reacción D puede lavarse con un disolvente de hidrocarburo hasta que el contenido [Ti] de especies de titanio sea inferior a 100 mmol/l.

En una realización, un procedimiento para fabricar un componente de catalizador incluye generalmente las etapas de formar un dióxido de metal a partir de un dialquilo metal y un alcohol, halogenar el dióxido de metal para formar un producto de reacción, poner en contacto el producto de reacción con uno o más agentes de halogenación/titanación en tres o más etapas para formar un componente de catalizador y luego tratar el componente de catalizador con un agente preactivador tal como un compuesto de organoaluminio.

Una realización del procedimiento para fabricar un catalizador puede ser generalmente la siguiente:

1.  $M^1RR'+2R''OH \rightarrow M^1(OR'')_2$
2.  $M^1(OR'')_2 + ClAR'''_x \rightarrow "A"$
3.  $"A" + TiCl_4/Ti(OR''')_4 \rightarrow "B"$
- 30 4.  $"B" + TiCl_4 \rightarrow "C"$ ;
5.  $"C" + TiCl_4 \rightarrow "D"$
6. "D" + agentes preactivadores  $\rightarrow$  catalizador

En las fórmulas anteriores,  $M^1$  puede ser cualquier metal adecuado, generalmente un metal del grupo IIA, típicamente Mg. En las fórmulas anteriores, R, R', R'', R''' y R'''' son cada uno independientemente hidrocarbilo o restos hidrocarbilo sustituidos, con R y R' que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, generalmente de 1 a 10 átomos de carbono, típicamente de 2 a 6 átomos de carbono, y puede tener de 2 a 4 átomos de carbono. R'' comprende en general de 3 a 20 átomos de carbono, R''' comprende en general de 2-6 átomos de carbono, y R'''' comprende en general de 2-6 átomos de carbono y es típicamente butilo. Puede usarse cualquier combinación de dos o más de R, R', R'', R''' y R''''', puede ser la misma, o la combinación de los grupos R puede ser diferente entre sí.

40 En la realización anterior que comprende la fórmula  $ClAR'''_x$ , A es un compuesto oxifílico no reductor que puede intercambiar un cloro por un alcóxido, R''' es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido y x es la valencia de A menos 1. Ejemplos de A incluyen titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio, típicamente es titanio o silicio en los que x es 3. Ejemplos de R''' incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares que tienen de 2-6 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de un agente clorante que puede usarse en el procedimiento son  $ClTi(O^iPr)_3$  y  $ClSi(Me)_3$ .

El dióxido de metal de la realización anterior está clorado para formar un producto de reacción "A". Aunque se desconoce la composición exacta del producto "A", se cree que contiene un compuesto de metal parcialmente clorado, un ejemplo del cuál puede ser  $ClMg(OR'')$ .

50 A continuación, el producto de reacción "A" se pone entonces en contacto con uno o más agentes de halogenación/titanación, tales como, por ejemplo, una combinación de  $TiCl_4$  y  $Ti(OBu)_4$ , para formar el producto de reacción "B". Producto de reacción "B" que es probablemente un complejo de compuestos de metal y de titanio clorados y parcialmente clorados. El producto de reacción "B" puede comprender un soporte  $MgCl_2$  impregnado de titanio y, por ejemplo, puede representarse posiblemente por un compuesto tal como  $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$ . El producto de reacción "B" se puede precipitar como un sólido de la suspensión del catalizador.

- 5 La segunda etapa de halogenación/titanación produce el producto de reacción, o componente de catalizador, "C" que es también probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio halogenados y parcialmente halogenados pero diferente de "B" y puede representarse posiblemente por  $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$ . 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 el producto de reacción, o componente de catalizador, "D" que es también probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio halogenados y parcialmente halogenados, pero diferente de "B" y "C" y puede representarse posiblemente por  $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$ . Se espera que el 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, el procedimiento no está limitado por este mecanismo teórico.
- 15 Los dialquilometales y los dialcóxidos de metal resultantes adecuados para su uso en el procedimiento pueden incluir cualquiera que pueda utilizarse en el procedimiento para producir un catalizador adecuado de poliolefina. Estos dialcóxidos y dialquilos de metal pueden incluir dialcóxidos y dialquilos de metal del grupo IIA. El dialcóxido o dialquilo de metal puede ser un dialcóxido de magnesio o dialquilo. Ejemplos no limitantes de dialquilos de magnesio adecuados incluyen dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, butiletilmagnesio, etc. El butil-etilmagnesio (BEM) es un dialquilo de magnesio adecuado.
- 20 En la práctica del procedimiento, el dialcóxido de metal puede ser un compuesto de magnesio de fórmula general  $Mg(OR'' )_2$  en la que  $R''$  es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido de 1 a 20 átomos de carbono.
- 25 El dialcóxido de metal puede ser soluble y es típicamente no reductor. Un compuesto no reductor tiene la ventaja de formar  $MgCl_2$  en lugar de especies insolubles que pueden formarse por la reducción de compuestos tales como  $MgRR'$ , que puede dar como resultado la formación de catalizadores que tienen una distribución de tamaño de partícula amplia. Además,  $Mg(OR'' )_2$ , que es menos reactivo que  $MgRR'$ , cuando se usa en una reacción que implica cloración con un agente de cloración suave, seguido de etapas posteriores de halogenación/titanación, puede dar como resultado un producto más uniforme, p. ej., mejor control y distribución del tamaño de partícula del catalizador.
- Ejemplos no limitantes de especies de dialcóxidos de metal que pueden usarse incluyen butóxido de magnesio, pentóxido de magnesio, hexóxido de magnesio, di(2-etil hexóxido) de magnesio y cualquier alcóxido adecuado para hacer soluble el sistema.
- 30 Como ejemplo no limitante, se puede producir dialcóxido de magnesio, tal como di(2-etilhexóxido) de magnesio, haciendo reaccionar un compuesto de alquilmagnesio ( $MgRR'$ ) con un alcohol (ROH), como se muestra a continuación.  $MgRR'+2R''OH \rightarrow Mg(OR'' )_2+RH+R'H$
- 35 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. Los compuestos  $MgRR'$  adecuados incluyen, por ejemplo, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutil magnesio y butil etil magnesio. El compuesto  $MgRR'$  puede ser BEM, en el que RH y R'H son butano y etano, respectivamente.
- 40 En la práctica del procedimiento, se puede utilizar cualquier alcohol que produzca el dialcóxido de metal deseado. En general, el alcohol utilizado puede ser cualquier alcohol de fórmula general  $R''OH$  en la que  $R''$  es un grupo alquilo de 2-20 átomos de carbono, los átomos de carbono pueden ser al menos 3, al menos 4, al menos 5, o al menos 6 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados incluyen etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 2-metilpentanol, 2-etilhexanol, etc. Aunque se cree que puede utilizarse casi cualquier alcohol, lineal o ramificado, se puede utilizar, un alcohol ramificado de orden mayor, 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 en general, en el intervalo de 0,5 equivalentes a 6 equivalentes (los equivalentes son relativos en todo el compuesto de magnesio o metal), y puede estar en el intervalo de 1 a 3 equivalentes.
- 50 Los compuestos de metal de alquilo pueden dar como resultado una especie de alto peso molecular que es muy viscosa en solución. Esta alta viscosidad puede reducirse añadiendo a la reacción un alquilo de aluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), que puede interrumpir la asociación entre las moléculas individuales de metal de alquilo. La relación típica de alquil aluminio a metal puede oscilar de 0,001: 1 a 1:1, puede ser de 0,01 a 0,5:1 y también puede oscilar de 0,03:1 a 0,2:1. Además, un donador de electrones tal como un éter, por ejemplo, diisooamil éter (DIAE), puede usarse para reducir adicionalmente la viscosidad del metal de alquilo. La relación típica de donador de electrones a metal oscila de 0:1 a 10:1 y puede oscilar de 0,1: 1 a 1:1.
- 55 Agentes útiles en la etapa de halogenación del alcóxido de metal incluyen cualquier agente de halogenación que, cuando se utilice en el procedimiento, proporcionará 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 clorante).
- La halogenación del compuesto de alcóxido de metal se realiza, en general en un disolvente de hidrocarburos bajo

una atmósfera inerte. Ejemplos no limitantes de disolventes adecuados incluyen tolueno, heptano, hexano, octano y similares. En esta etapa de halogenación, la relación molar de alcóxido de metal a agente de halogenación está en general en el intervalo de 6:1 a 1:3, puede estar en el intervalo de 3:1 a 1:2, puede estar en el intervalo de 2:1 a 1:2, y también puede ser de aproximadamente 1:1.

- 5 La etapa de halogenación se lleva a cabo, en general a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 100 °C y durante un tiempo de reacción en el intervalo de 0,5 a 24 horas. La etapa de halogenación puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 90 °C y durante un tiempo de reacción en el intervalo de 1 hora a 4 horas.

Una vez que se lleva a cabo la etapa de halogenación y el alcóxido metálico está halogenado, el producto haluro "A" puede someterse a dos o más tratamientos de halogenación/titanación.

- 10 Los agentes de halogenación/titanación utilizados pueden ser mezclas de dos compuestos de titanio tetra-sustituídos siendo los cuatro sustituyentes iguales y siendo los sustituyentes un haluro o un alcóxido o fenóxido con 2 a 10 átomos de carbono, tal como  $TiCl_4$  o  $Ti(OR)''_4$ . El agente de halogenación/titanación utilizado puede ser un agente clorado/de titanación.

- 15 El agente de halogenación/titanación puede ser un compuesto único o una combinación de compuestos. El procedimiento proporciona un catalizador activo después de la primera halogenación/titanación; sin embargo, hay deseablemente un total de al menos tres etapas de halogenación/titanación.

- 20 El primer agente de halogenación/titanación es típicamente 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  $TiCl_4/Ti(OBu)_4$  de 0,5: 1 a 6:1, la relación puede ser de 2:1 a 3:1 ("OBu" representa butóxido). Se cree que la mezcla de haluro de titanio y titanato orgánico reacciona para formar un alcoxihaluro de titanio,  $Ti(OR)_aX_b$ , en el que OR y X son alcóxido y haluro, respectivamente y a+b es la valencia de titanio, que es típicamente 4.

- 25 Como alternativa, el primer agente de halogenación/titanación puede ser un compuesto único. Ejemplos de un 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  $Ti(OC_{12}H_5)Cl_3$ .

La primera etapa de halogenación/titanación se lleva a cabo, en general mediante la suspensión en primer lugar el producto de halogenación "A" en un disolvente de hidrocarburo a temperatura de la sala/temperatura ambiente. Ejemplos no limitantes de disolventes de hidrocarburos adecuados incluyen heptano, hexano, tolueno, octano y similares. El producto "A" puede ser al menos parcialmente soluble en el disolvente de hidrocarburo.

- 30 Se precipita un producto sólido "B" a temperatura ambiente después de la adición del agente de halogenación/titanación al producto soluble "A". La cantidad de agente de halogenación/titanación utilizada debe ser suficiente para precipitar un producto sólido de la solución. En general, la cantidad de agente de halogenación/titanación utilizada, basada en la relación de titanio a metal, estará en general en el intervalo de 0,5 a 5, típicamente en el intervalo de 1 a 4, y puede estar en el intervalo de 1,5 a 2,5. Un ejemplo es  $TiCl_4$ /butóxido de titanio (IV) (BTTN).

- 35 El producto sólido "B" precipitado en esta primera etapa de halogenación/titanación se recupera entonces por cualquier técnica de recuperación adecuada y después se lava a temperatura ambiente con un disolvente, tal como hexano. En general, el producto sólido "B" se lava hasta que el [Ti] sea menor a 100 mmol/l. Dentro del procedimiento, [Ti] representa cualquier especie de titanio que puede actuar como un catalizador Ziegler de segunda generación, que comprendería especies de titanio que no forman parte de los productos de reacción como se describe en el presente documento. El producto resultante "B" se somete entonces a una segunda y tercera etapas de halogenación/titanación para producir los productos "C" y "D". Después de cada etapa de halogenación/titanación, el producto sólido puede lavarse hasta que el [Ti] sea menor que la cantidad deseada. Por ejemplo, menos de 100 mmol/l, menos de 50 mmol/l, o menos de 10 mmol/l. Después de la etapa final de halogenación/titanación, el producto puede lavarse hasta que el [Ti] sea menor que la cantidad deseada, por ejemplo, menos de 20 mmol/l, menos de 10 mmol/l, o menos de 1 mmol/l. Se cree que un [Ti] inferior puede producir resultados de catalizador mejorados reduciendo la cantidad de titanio que puede actuar como una especie Ziegler de segunda generación. Se cree que el que [Ti] sea inferior puede ser un factor en la producción de resultados de catalizador mejorado tales como una DPM más estrecha.

- 40 La segunda etapa de halogenación/titanación se lleva a cabo en general mediante la suspensión del producto sólido recuperado de la primera etapa de titanación, producto sólido "B", en un disolvente de hidrocarburo. Se pueden utilizar disolventes de hidrocarburos enumerados como adecuados para la primera etapa de halogenación/titanación. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden utilizar un compuesto o combinación diferente de compuestos de la primera etapa de halogenación/titanación. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden utilizar el mismo agente a una concentración que es más fuerte que la usada en el primer agente de halogenación/titanación, pero esto no es necesario. El segundo y tercer agentes de halogenación/titanación pueden ser un haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ). El agente de halogenación/titanación se añade a la suspensión. La adición se puede llevar a cabo a temperatura ambiente/sala, pero también puede llevarse a cabo a



temperaturas y presiones distintas de la ambiente.

En general, el segundo y tercer agentes de halogenación/titanación comprenden tetracloruro de titanio. Típicamente, la segunda y tercera etapas de halogenación/titanación comprenden cada una, una relación de titanio a magnesio en un intervalo de 0,1 a 5, también puede usarse una relación de 2 y puede usarse una relación de 1. La tercera etapa de halogenación/titanación se lleva a cabo en general a una temperatura ambiente y en una suspensión, pero también puede llevarse a cabo a temperaturas y presiones distintas de la ambiente.

La cantidad de tetracloruro de titanio utilizado, o el agente de halogenación/titanación alternativa, también se puede expresar en términos de equivalentes, un equivalente en el presente documento, es una cantidad de titanio relativa al compuesto de magnesio o de metal. La cantidad de titanio de cada una de las segunda y tercera etapas de halogenación/titanación estará en general en el intervalo de 0,1 a 5 equivalentes, puede estar en el intervalo de 0,25 a 4 equivalentes, típicamente está en el intervalo de 0,3 a 3 equivalentes y puede ser deseable que esté en el intervalo de 0,4 a 2 equivalentes. En una realización particular, la cantidad de tetracloruro de titanio utilizado en cada una de las segunda y tercera etapas de halogenación/titanación está en el intervalo de 0,45 a 1,5 equivalentes.

El componente de catalizador "D" fabricado por el procedimiento descrito anteriormente se puede combinar con un componente de catalizador organometálico (un "agente preactivador") para formar un sistema de catalizador preactivado adecuado para la polimerización de olefinas. Típicamente, los agentes preactivadores 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 aluminio de litio, alquilos de cinc, alquilos de magnesio y similares. Preferentemente, el agente preactivador se selecciona del grupo que consiste en trialkil aluminios, haluros de dialquilaluminio y dihaluros de alquilaluminio.

El agente preactivador es, preferentemente, un compuesto de organoaluminio. El agente preactivador del compuesto de organoaluminio es típicamente un alquilo de aluminio de fórmula  $AlR_3$  en la que al menos una R es un alquilo que tiene de 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en la que cada una de las R puede ser la misma o diferente. Agentes preactivadores adecuados incluyen trialkil aluminio tal como, por ejemplo, trimetil aluminio (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 preactivador del compuesto de organoaluminio es más preferentemente trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAL), triisobutil aluminio (TIBAL) o mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente preactivador es TEAL, ya que con TEAL, la distribución de pesos moleculares (DPM) del polietileno bimodal preparado en los dos reactores en serie es incluso más amplia que cuando se usan otros agentes preactivadores de compuestos de organoaluminio. En general, cuando se usa TEAL como agente preactivador, la DPM será de al menos 5, preferentemente de al menos 6.

En general, la relación de Al a titanio puede estar en el intervalo de 0.1:1 a 2:1 y típicamente es 0. 25:1 a 1,2:1.

Opcionalmente, el catalizador de Ziegler-Natta puede ser previamente polimerizado. En general, un procedimiento de prepolimerización se ve afectado por contacto de una pequeña cantidad de monómero con el catalizador después de que el catalizador se ha puesto en contacto con el agente preactivador. Un procedimiento de prepolimerización se describe en el documento U.S 5,106,804; 5.153.158; y 5.594.071.

Opcionalmente, un donador de electrones puede ser añadido 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 utilizado en la segunda etapa de halogenación/titanación. Los donadores de electrones para su uso en la preparación de catalizadores de poliolefina son bien conocidos y cualquier donador de electrones adecuado puede ser utilizado en el procedimiento que proporcionará 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, puede seleccionarse de entre los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos y sus ésteres de alquilo, los derivados acrílicos de éteres alifáticos o cíclicos, cetonas y ésteres de vinilo, en particular, acrilatos de alquilo o metacrilatos 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 alquilsililalcóxido de fórmula general  $RSi(OR')_3$ , p. ej., metilsililtrióxido  $[MeSi(OEt)_3]$ , en la que R y R' son alquilos con 1-5 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes. ("OEt" representa "etoxi")

Para el procedimiento de polimerización, se puede usar un donador de electrones en la síntesis del catalizador y un donador de electrones externo o agente de control de estereoselectividad (ACE) para activar el catalizador en la polimerización. Un donador de electrones interno se puede usar en la reacción de formación del catalizador durante las etapas de halogenación o halogenación/titanación. Compuestos adecuados como donadores de electrones internos para la preparación de componentes de catalizador 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. En particular, son adecuados los ésteres de ácido ftálico, tal como diisobutil, dioctil, difenil y bencilbutilftalato; ésteres de ácido malónico, tal como diisobutil y dietilmalonato; alquil y arilpivalatos; alquil, cicloalquil y arilmaleatos; alquil y aril carbonatos tales como diisobutil, etil-fenil y difenilcarbonato; ésteres de ácido

succínico, tal como mono y dietil succinato,

Los donadores externos que pueden utilizarse en la preparación de un catalizador incluyen compuestos de organosilano tal como alcoxisilanos de fórmula general  $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ , en la que R se selecciona del 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.

El donador externo del procedimiento puede seleccionarse de un compuesto de silano de la siguiente fórmula: en la que  $R_1$  y  $R_4$  son ambos un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo que contienen un átomo de carbono primario, secundario o terciario unido al silicio,  $R_1$  y  $R_4$  que son 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  $R_3$  pueden ser grupos metilo, etilo, propilo o butilo y no necesariamente iguales; y  $R_4$  también puede ser metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo. Donadores externos específicos son ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDs), diisopropildimetoxisilano (DIDS) ciclohexilo isopropil dimetoxisilano (CIDS), dicitlopentildimetoxisilano (CPDS) o di-t-butil dimetoxisilano (DTDS).

Preferentemente, el agente preactivador es un compuesto de organoaluminio, preferentemente de fórmula  $\text{AlR}_3$ , en la que R es un alquilo que tiene de 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en la que cada R puede ser la misma o diferente. Más preferentemente, el compuesto de organoaluminio es TEAL.

Preferentemente, el agente de halogenación es  $\text{ClTi}(\text{OPr})_3$ . Preferentemente, el primer agente de halogenación/titanación, una mezcla de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ , en un intervalo de relación molar de 0.5:1 a 6:1 de  $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OBU})_4$ . Más preferentemente la relación molar es 2:1 de  $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OBU})_4$ . Preferentemente, el segundo agente de halogenación/titanación es  $\text{TiCl}_4$ . Preferentemente, el tercer agente de halogenación/titanación también es  $\text{TiCl}_4$ .

De acuerdo con la presente invención, el catalizador de Ziegler-Natta usado para la producción de dicha primera resina de polietileno tiene un tamaño medio de partícula (D50) de como máximo 15  $\mu\text{m}$ , midiéndose el D50 por análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern.

El catalizador de Ziegler Natta que tiene un tamaño medio de partícula (D50) de como máximo 15  $\mu\text{m}$  se puede preparar como se ha descrito anteriormente en el presente documento. Otros catalizadores Ziegler Natta adecuados de tamaño medio de partícula (D50) de como máximo 15  $\mu\text{m}$  pueden estar disponibles en el mercado en W.R Grace and Company, tales como SYLOPOL®5910 que tiene un tamaño medio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ , o en Lyondellbasell.

El catalizador se añade preferentemente al reactor de bucle como una suspensión de catalizador. Tal como se usa 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 mezclado. Las partículas sólidas se pueden distribuir de forma no homogénea en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

Opcionalmente, el agente activador se usa en los procedimientos de acuerdo con la invención. El término "agente activador" se refiere a materiales que pueden usarse conjuntamente con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, en particular se refiere a un compuesto de organoaluminio, que es opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general  $\text{AlR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$  or  $\text{AlR}^{11}\text{R}^{12}\text{Y}$ , en la que  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ , y  $\text{R}^{13}$  es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{13}$  pueden ser iguales o diferentes y en la que Y es un hidrógeno o un halógeno, como se ha desvelado en los documentos US6930071 y US6864207. Agentes activadores preferentes son tri-etil aluminio (TEAI), tri-iso-butil aluminio (TIBAI), tri-metil aluminio (TMA) y metil-metil-etil aluminio (MMEAI). TEAI es particularmente preferente. En una realización, el agente activador se añade al reactor de bucle en una suspensión de agente activador a una concentración de menos de 90 % en peso de la composición de suspensión del agente activador, más preferentemente de 10 a 50 % en peso, por ejemplo aproximadamente de 20 % en peso. Preferentemente, la concentración del agente activador en el reactor de bucle es inferior a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 100 partes por millón, lo más preferentemente de 20-70ppm y, por ejemplo, aproximadamente de 50 ppm.

Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero" se refiere a un 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 usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en estado líquido, líquidos a temperatura ambiente y, preferentemente, líquidos bajo condiciones de presión en el reactor de bucle. Diluyentes que son adecuados para ser usados de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a diluyentes tales como disolventes de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos saturados de C12 o inferior, de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados de C5 a C9 o hidrocarburos halogenados de C2 a C6. Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferente de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. Sin embargo, debe quedar claro de la presente invención que

pueden aplicarse también otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

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

5 Tal como se usa en el presente documento, el término "comonomero" se refiere a comonomeros de olefinas que son adecuados para ser polimerizados con monómeros de etileno. Los comonomeros pueden comprender, pero no se limitan a alfa-olefinas de C3-C20 alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas de 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 fabrica uniendo dos tipos diferentes de en la misma cadena de polímero. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que se  
10 fabrica uniendo monómeros de etileno, en ausencia de comonomeros. En una realización de la presente invención, dicho comonomero es 1-hexeno.

En una realización preferente, se usan reactantes que comprenden el monómero etileno, isobutano como diluyente de hidrocarburo, un catalizador, y el comonomero 1-hexeno.

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

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

20 La invención permite la preparación de productos de polietileno multimodal homogéneos que comprenden una fracción de APM mediante mezcla física. El producto de polietileno de la invención se puede producir fácilmente bajo condiciones de procesamiento flexibles, mientras que conduce a un producto homogéneo de polietileno granulado. El procedimiento proporciona ventajas tales como mezcla fácil; y facilidad de procesamiento. La invención permite preparar productos de polietileno con propiedades hechas a medida.

El siguiente ejemplo no limitante ilustra la invención.

### 25 Ejemplo

Se produjeron dos resinas de polietileno bimodal por fusión física y mezcla de 50 % en peso de pelusa de polietileno de APM y 50 % en peso de una pelusa de polietileno de BPM.

Se produjo pelusa de polietileno de APM en un solo reactor de bucle en presencia de un catalizador de ZN usando las condiciones enumeradas en la Tabla 1.

30 Se produjo pelusa de polietileno de BPM en un solo reactor de bucle en presencia de un catalizador de ZN usando las condiciones enumeradas en la Tabla 1.

Los catalizadores usados fueron Avant Z 202-S, un catalizador de Ziegler-Natta que tiene una distribución media de tamaño de partícula  $d_{50}$  de 23  $\mu\text{m}$  adquirida en Lyondellbasell y Avant Z 202-VS, un catalizador de Ziegler-Natta que tiene una distribución media de tamaño de partícula  $d_{50}$  de 13  $\mu\text{m}$  adquirida en Lyondellbasell.

35 Tabla 1

Condiciones del reactor y propiedades pelusa	Unidades	EF2235A de APM	EF2235B de APM	EF2234 de BPM
Diámetro medio de partícula del catalizador	$\mu\text{m}$	13	23	23
Producción	Kg/h	2115	1893	2304
Densidad de la suspensión	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,58	0,549	0,582
Temperatura del reactor	° C	80	80	95
% de sólidos	%	36	27,3	45
productividad	$\text{g PE}/\text{g catalizador}$	9000	7262	17500
Patas durante el uso	unidades	3	3	2
Potencia de la bomba	kw	175	211	170
HL275	$\text{g}/10\text{min}$	0,789	0,79	

(continuación)

Condiciones del reactor y propiedades pelusa	Unidades	EF2235A de APM	EF2235B de APM	EF2234 de BPM
IF <sub>5</sub>	g/10min			60
Densidad de la pelusa	Kg/l	0,9252	0,9247	0,9685

HL275 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg, salvo que se usó un troquel de 2,75 mm de ancho en lugar de 2,05 mm. IFAC = HL275/3,2. IF<sub>5</sub> se midió a 190 °C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ASTM D-1238.

- 5 La extrusión de las mezclas se realizó en Total Petrochemicals Antwerp. Se obtuvo ER2235A por extrusión de EF2235A, con EF2234, y se obtuvo ER2235B por extrusión de EF2235B con EF2234.

Las propiedades de las resinas bimodales obtenidas se muestran en la Tabla 2. El área de manchas blancas se midió como se describe en el presente documento: se analiza una muestra de la resina obteniendo en primer lugar cortes de micrótopo de diferentes partes de la muestra (espesor <60 micrómetros, diámetro de 3 a 5 mm).

- 10 Los cortes se evalúan con un aumento de 100 y se determina el tamaño, es decir, la parte de la superficie de las inclusiones no coloreadas ("manchas blancas", aglomerados y partículas) sobre una superficie total de cada corte de 0,7 mm<sup>2</sup>. Se cuentan todas las manchas blancas con un diámetro > 5 micrómetros. El "área de mancha blanca" se expresa entonces como la fracción media de las manchas blancas sobre la superficie total del corte de muestra.

Tabla 2

	Unidades	ER2235A	ER2235B
APM/BPM	relación	1	1
Energía específica	kW.h/T	271	277
Densidad	Kg/l	0,9499	0,9498
IFAC	g/10min	8,44	8,23
Producción	T/h	7,75	7,75
Consumo de potencia del motor principal	kW	2100	2146
Área media de manchas blancas	%	0,64	1,8

- 15 La resina bimodal obtenida usando pelusa de APM producida con catalizador ZN de 13 µm tenía una homogeneidad de polímero muy buena. No fue posible alcanzar una buena homogeneidad del producto bimodal ER2235BI, como se observa en la medición del área de manchas blancas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un producto de polietileno multimodal, comprendiendo dicho producto al menos dos resinas de polietileno diferentes, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 (a) producir una primera resina de polietileno de APM en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor, en el que el índice de fluidez a alta carga (IFAC) de dicha primera resina de polietileno está entre 0,01 y 5 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez a alta carga (IFAC) por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg;
- 10 (b) producir por separado una segunda resina de polietileno de BPM en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor, en el que el índice de fluidez (IF<sub>2</sub>) de dicha segunda resina de polietileno está entre 1 y 150 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez (IF<sub>2</sub>) por el procedimiento de la norma ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg; y
- (c) mezclar físicamente entre sí dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno multimodal,
- 15 en el que el catalizador de Ziegler-Natta usado para la producción de dicha primera resina de polietileno tiene un diámetro medio de partícula (D50) de como máximo 15 µm, midiéndose el D50 por análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern, y en el que la etapa (c) se realiza en un dispositivo para fundir y mezclar continuamente dicha primera y segunda resina de polietileno.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas resinas de polietileno se producen en condiciones de suspensión.
- 20 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dichas resinas de polietileno se producen en reactores de bucle.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la densidad de dicha primera resina de polietileno está entre 0,915 y 0,940 g/cm<sup>3</sup>, determinándose la densidad con el ensayo normalizado ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la densidad de dicha segunda resina de polietileno está entre 0,940 y 0,975 g/cm<sup>3</sup>, determinándose la densidad con el ensayo normalizado ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el índice de fluidez a alta carga (IFAC) de dicho producto de polietileno multimodal está entre 2 y 75 g/10 min.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la densidad de dicho producto de polietileno multimodal está entre 0,935 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la primera resina de polietileno tiene una distribución monomodal de pesos moleculares.
- 35 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la segunda resina de polietileno tiene una distribución monomodal de pesos moleculares.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la relación ponderal de dicha primera resina de polietileno a dicha segunda resina de polietileno en dicho producto de polietileno multimodal está entre 0,20 y 5.
- 40 11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho dispositivo es un extrusor y/o un mezclador.