

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 297**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/EP2012/053658**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12119954**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12706282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2681273**

54 Título: **Procedimiento de preparación de mezcla de polietileno que comprende resinas producidas con metaloceno y resinas producidas con Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

04.03.2011 EP 11157060

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

29.12.2017

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 2 648 297 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 mezcla de polietileno que comprende resinas producidas con metaloceno y resinas producidas con Ziegler-Natta

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto de polietileno que comprende resinas producidas con metaloceno y resinas producidas con Ziegler-Natta. La invención puede usarse ventajosamente en la fabricación química, específicamente en la polimerización de olefinas, particularmente etileno (PE).

Antecedentes de la invención

- 10 Las poliolefinas, tales como polietileno (PE), se sintetizan mediante monómeros de polimerización, tales como etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que es barato, seguro, estable para la mayoría de entornos y fácil de procesar, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno puede clasificarse en varios tipos, tales como, pero sin limitación, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) y HDPE (polietileno de alta densidad), así como de peso molecular alto (HMW), peso molecular medio (MMW) y bajo peso molecular (LMW). Cada tipo de polietileno tiene diferentes propiedades y características.

Las polimerizaciones de olefina (tal como etileno) se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle usando monómero (tal como etileno), diluyente y catalizador, opcionalmente, un agente de activación, opcionalmente, uno o más comonómeros y, opcionalmente, hidrógeno.

- 20 La polimerización en un reactor de bucle se realiza normalmente en condiciones de suspensión, con el polímero producido normalmente en forma de partículas sólidas suspendidas en un diluyente. La suspensión se circula continuamente en el reactor con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. La suspensión polimérica se descarga del reactor de bucle por medio de las patas de sedimentación, que operan sobre un principio discontinuo para recuperar la suspensión. La sedimentación en las patas se usa para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión recuperada finalmente como suspensión de producto. La suspensión de producto se descarga adicionalmente a través de líneas de vaporización instantánea calientes en un tanque de vaporización instantánea, en el que la mayor parte del diluyente y los monómeros sin reaccionar se retira por vaporización instantánea y se recicla.

- 25 Después de recogerse el producto polimérico del reactor y retirarse los residuos de hidrocarburo, se seca el producto polimérico que da como resultado una resina polimérica. Los aditivos pueden añadirse y, finalmente, puede mezclarse y peletizarse el polímero que da como resultado un producto polimérico.

- 30 Durante la etapa de mezclado, la resina polimérica y los aditivos opcionales se mezclan íntimamente con el fin de obtener un producto polimérico tan homogéneo como sea posible. Preferentemente, el mezclado se realiza en una extrusora en la que los ingredientes se mezclan entre sí y el producto polimérico y, opcionalmente, algunos de los aditivos se funden de tal manera que puede producirse el mezclado íntimo. La masa fundida se extruye después en una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo, para formar pellas. De esta forma, el compuesto resultante puede usarse después para la fabricación de diferentes objetos. Dos o más resinas de polietileno diferentes pueden producirse por separado y mezclarse posteriormente, representando un procedimiento de mezclado físico.

- 35 Sin embargo, pueden producirse complicaciones durante la preparación de diferentes resinas de poliolefina en un producto de poliolefina. En particular, se ha encontrado que la preparación de mezclas homogéneas resulta difícil y que las mezclas poliméricas no homogéneas no son óptimas para su aplicación en productos finales. Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad en la técnica de productos homogéneos de poliolefina producidos a partir de resina de polietileno que garanticen al mismo tiempo bajos costes de producción y productos finales de alta calidad.

- 40 El documento US2007/0172685 desvela una capa de película fabricada a partir de una composición polimérica. La composición puede comprender una mezcla de un homopolímero de etileno preparado con metaloceno y un homopolímero de etileno preparado con Ziegler-Natta.

El documento EP2216367 se refiere a una composición de polietileno que tiene un buen equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. La composición comprende una mezcla de dos polietilenos que incluye una resina de metaloceno de alta densidad.

- 45 El documento EP1319685 está relacionado con mezclas físicas de polietileno. El presente documento desvela mezclas de resina de metaloceno como fracción de alto peso molecular con resina de Ziegler-Natta como fracción de bajo peso molecular.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores han hallado una manera de mejorar los procedimientos de preparación de polietileno y de 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 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/cm³ y un MI₂ de 0,01 a 300 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez MI₂ mediante la norma ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg;

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

(c) mezclar físicamente entre sí dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir el 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 0,940 a 0,970 g/cm³, determinándose la densidad con el ensayo normalizado de la ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C y en la que la primera resina de polietileno tiene bajo peso molecular (LMW) con un MI₂ de entre 2 y 250 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez MI₂ mediante la norma ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg;

(b) producir por separado una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta en un reactor, en la que la segunda resina de polietileno tiene alto peso molecular (HMW) con un MI₂ de entre 0,01 y 15 g/10 min; y

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

Sorprendentemente, los presentes inventores han hallado que seleccionando cuidadosamente las resinas de polietileno derivadas de diferentes catalizadores, pueden obtenerse productos de polietileno químicamente estables y homogéneos a través de mezclado físico. De hecho, las combinaciones de catalizadores químicamente no compatibles pueden combinarse sorprendentemente en mezclas físicas según la invención. Sorprendentemente, la presente invención conduce a condiciones de procedimiento mejor controladas, productos de polietileno homogéneos y/o productos finales más óptimos. Los productos de polietileno de la invención pueden usarse ventajosamente en diversas aplicaciones.

La presente invención no se describirá adicionalmente a continuación. En los siguientes pasos, 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 aspecto indicado como preferido o ventajoso puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos indicados como preferidos o ventajosos.

Descripción detallada de la invención

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

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

Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto/a de", tal como se usa en el presente documento, son sinónimos con "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de final abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales y no enumerados. Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto/a de" también incluyen el término "que consiste en".

La mención de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales enumerados.

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, se entiende que abarca variaciones de +/- 10 % o menos, preferentemente +/- 5 % o menos, más preferentemente +/- 1 % o menos, y aún más preferentemente +/- 0,1 % o menos de o desde el valor especificado, en la medida en que tales variaciones sean adecuadas para

realizarse en la invención desvelada. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también se desvela por sí mismo específicamente y preferentemente.

5 A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados en la desvelación de la invención, que incluyen términos técnicos y científicos, tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Por medio de orientación adicional, las definiciones para los términos usados en la presente descripción se incluyen para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

10 A lo largo de la presente memoria descriptiva se hace referencia a "una realización", que significa que un aspecto, estructura o característica particular, descrito en relación con la realización, se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, la aparición de las frases "en una realización" o "en una realización determinada" en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren, aunque pueden, necesariamente a la misma realización. Además, los aspectos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, tal 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 algunos pero no otros aspectos incluidos en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de aspectos de diferentes realizaciones están dentro del ámbito de la invención y forman diferentes realizaciones, tal como serían entendidas por los expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las reivindicaciones puede usarse en cualquier combinación.

15 La presente invención se refiere a una mezcla física de al menos dos resinas de polietileno diferentes producidas con diferente catalizador en un producto de polietileno. Ambas resinas se producen preferentemente por separado en reactores separados, preferentemente en reactores de bucle separados, que son preferentemente reactores de un único bucle.

20 Para el fin de la presente invención, "pelusa" se define como el material polimérico que se produce en el reactor de bucle con una partícula de catalizador duro en el núcleo de cada grano de polvo. Tal como se usa en el presente documento, el término "resina" abarca la pelusa producida en el reactor de bucle, así como el polietileno posteriormente fundido y/o peletizado. Para el fin de la invención, "producto de polietileno" o "pella de polietileno" se define como el material polimérico de etileno que se produce mediante preparación de compuestos y homogenización de la resina, por ejemplo, con equipos de extrusora y/o mezclado.

25 Sorprendentemente, los presentes inventores han hallado que una resina de polietileno derivada de metaloceno con una densidad de 0,940 a 0,970 g/cm³ y un MI₂ de 0,01 a 300 g/10 min puede mezclarse físicamente con un polietileno derivado de Ziegler-Natta. El producto de polietileno homogéneo puede usarse posteriormente de manera ventajosa en diversas aplicaciones.

30 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/cm³. Preferentemente, la primera resina de polietileno tiene un bajo peso molecular (LMW) y más preferentemente un MI₂ de 2 a 250 g/10 min. En una realización, la primera resina de polietileno tiene una distribución monomodal. En otra realización, la primera resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal.

35 Preferentemente, la primera resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador Ziegler-Natta en un reactor. En una realización, la segunda resina de polietileno tiene una densidad igual o inferior a dicha primera resina de polietileno y más preferentemente de 0,920 a 0,960 g/cm³. Preferentemente, el segundo polietileno tiene un alto peso molecular (HMW) con un MI₂ de entre 0,01 y 15 g/10 min. Preferentemente, el segundo polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal.

40 Preferentemente, la segunda resina de polietileno se produce en presencia de un catalizador Ziegler-Natta con un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 µm, más preferentemente de como máximo 13 µm, lo más preferentemente de como máximo 10 µm, lo más preferentemente de como máximo 8 µm, por ejemplo, de como máximo 5 µm y preferentemente de al menos 3 µm.

45 El D50 se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. La medición del tamaño de partícula promedio (D50) puede realizarse según la norma internacional ISO 13320:2009 ("análisis del tamaño de las partículas - procedimientos de difracción láser"). Por ejemplo, pueden usarse ventajosamente los sistemas de difracción láser de los instrumentos de Malvern. El D50 puede medirse mediante análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern después de haber puesto el catalizador soportado en suspensión en ciclohexano. Los 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 operativo, cumplen o incluso exceden 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 más precisión el D50 hacia el extremo inferior del intervalo, por ejemplo, en tamaños de partícula promedios de menos de 8 µm, mediante la aplicación de la teoría de Mie, usando medios ópticos adecuados.

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

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/cm³. Preferentemente, el producto de polietileno de la invención tiene un MI₂ de 0,01 a 100 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.

El MI₂ se determina con el ensayo normalizado de la 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 de la ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

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

Preferentemente, las dos resinas de polietileno se mezclan físicamente en un dispositivo para fundir y mezclar dichas resinas seleccionadas a partir de una mezcladora, una extrusora o combinación de las mismas. Por ejemplo, dicho dispositivo es una extrusora y/o mezcladora. Preferentemente, el dispositivo es una extrusora. Una extrusora preferida es una extrusora de doble husillo de corrotación. Una mezcladora preferida es un husillo doble de contrarrotación.

La presente invención abarca una etapa para la preparación de una 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 tuberías interconectadas, definiendo un paso de reactor, y en las 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 un único bucle. En una realización, cada una de las resinas de polietileno puede producirse en un reactor de doble bucle, que comprende dos reactores de bucle conectados en serie.

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

La expresión "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos de metal enlazados a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de los metales de transición de Grupo IV de la tabla periódica, tales como titanio, zirconio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto de metal y ligandos compuestos de uno o más grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas tiene diversas ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen altas actividades y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas. La clave para los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variar para adaptarse a la necesidad específica

del productor, dependiendo del polímero deseado. Los metallocenos comprenden un único sitio de metal, que permite un mayor control de la ramificación y la distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se introducen entre el metal y la cadena de crecimiento de polímero.

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



o



en la que los metallocenos según la fórmula (I) son metallocenos no puenteados y los metallocenos según la fórmula (II) son metallocenos puenteados;

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

en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en la que Ar se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahydroindenilo (THI) o fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, y un grupo SiR₃ en la 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 la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

20 en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio y vanadio; y preferentemente es zirconio;

en la que cada Q se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halógeno; 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 la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

25 en la que R'' es un grupo o resto divalente que puentea los dos grupos Ar y se selecciona entre el grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en la que R'' está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR₃ en la 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 la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

35 La expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono", tal como se usa en el presente documento, pretende referirse a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; cicloalquilo C₃-C₂₀; arilo C₆-C₂₀; alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, o una combinación de los mismos. Los grupos hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo. Los átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor o yodo y, de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro. Los grupos alquileo ejemplares son metilideno, etilideno y propilideno.

40 Los catalizadores de metalloceno preferidos para la producción de la primera resina de polietileno se seleccionan entre compuestos de bis tetrahydroindenilo de fórmula general (IndH₄)₂R⁴MQ₂ en la que cada Ind es igual o diferente y es indenilo o indenilo sustituido, R⁴ es un puente que comprende un grupo alquileo C₁-20, un dialquil germanio o silicio o siloxano, o un grupo amina o alquil fosfina, puente que está sustituido o no sustituido, M es un metal de transición de Grupo IVB o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno.

45 Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, pero sin limitación, dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio (Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp₂HfCl₂); dicloruro de bis(tetrahydroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) zirconio, y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil) zirconio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil) zirconio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) zirconio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) zirconio, y dicloruro de dimetilmelilen [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) zirconio.

50 Los catalizadores de metalloceno se proporcionan generalmente en un soporte sólido. El soporte debe ser un sólido inerte, que es no reactivo químicamente con cualquiera de los componentes del catalizador de metalloceno convencional. El soporte es preferentemente un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metalloceno se proporciona en un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador de ZN" se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M^1X_v , en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado entre el grupo de IV a VII, en la que X es un halógeno, y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo 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. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero sin limitación, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Los catalizadores ZN adecuados para su uso en la invención se describen en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan en el presente documento por referencia.

El catalizador particularmente preferido para su uso en la presente invención, especialmente para la producción de la segunda resina de polietileno, es un sistema de catalizador Ziegler-Natta que comprende un Componente D de catalizador Ziegler-Natta y un agente de preactivación, en el que el Componente D de catalizador Ziegler-Natta es obtenible mediante:

a) generación de un Producto A de reacción mediante el contacto de un compuesto de dióxido de magnesio con un agente de halogenación;

b) poner en contacto el Producto A de reacción con un primer agente de halogenación/titanación para formar un Producto B de reacción;

c) poner en contacto el Producto B de reacción con un segundo agente de halogenación/titanación para formar un Producto C de reacción; y

d) contacto del Producto C de reacción con un tercer agente de halogenación/titanación para formar el Componente D de catalizador.

Preferentemente, el catalizador se fabrica según 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 A de reacción; b) poner en contacto el Producto A de reacción con un primer agente de halogenación/titanación para formar un Producto B de reacción; c) poner en contacto el Producto B de reacción con un segundo agente de halogenación/titanación para formar un Producto C de reacción; y d) poner en contacto el Producto C de reacción con un tercer agente de halogenación/titanación para formar un Producto D de reacción. 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 respecto a magnesio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5. Los Productos A, B y C de reacción pueden, cada uno, lavarse con un disolvente de hidrocarburo antes de las etapas de halogenación/titanación posteriores. El Producto D de reacción puede lavarse con un disolvente de hidrocarburo hasta que el contenido de especie de titanio [Ti] es de menos de aproximadamente 100 mmol/l.

En una realización, un procedimiento para la fabricación de un componente de catalizador incluye generalmente las etapas de formar un dióxido de metal a partir de un dialquilo de 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 después someter a tratamiento el componente de catalizador con un agente de preactivación, tal como un organoaluminio.

Una realización del procedimiento para la fabricación de un catalizador puede ser generalmente tal como sigue:

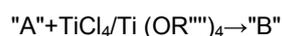
1.



2.



3.



4.



5.



6.



- En las fórmulas anteriores, M^1 puede ser cualquier metal adecuado, normalmente un metal del Grupo IIA, típicamente Mg. En las fórmulas anteriores, R, R', R'', R''' y R'''' son cada uno independientemente restos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, 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 pueden tener de 2 a 4 átomos de carbono. R'' comprende generalmente de 3 a 20 átomos de carbono, R''' comprende generalmente de 2 a 6 átomos de carbono, y R'''' comprende generalmente de 2 a 6 átomos de carbono y es típicamente butilo. Cualquier combinación de dos o más de R, R', R'', R''' y R'''' puede usarse, puede ser la misma, o la combinación de los grupos R puede ser diferente entre sí.
- En la realización anterior que comprende la fórmula $ClAR''''_x$, A es un compuesto oxifílico no reductor que es capaz de intercambiar un cloruro para un alcóxido, R'' es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y x es la valencia de A menos 1. Los ejemplos de A incluyen titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio, típicamente es titanio o silicio en la que x es 3. Los ejemplos de R'' incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de un agente de cloración que pueden usarse en el procedimiento son $ClTi(O^iPr)_3$ y $ClSi(Me)_3$.
- El dialcóxido de metal de la realización anterior se clora para formar un Producto "A" de reacción. Aunque se desconoce la composición exacta del Producto "A", se cree que este contiene un compuesto de metal parcialmente clorado, un ejemplo de este puede ser $ClMg(OR)$.
- El Producto "A" de reacción se pone en contacto después con uno o más agentes de halogenación/titanación, tales como, por ejemplo, una combinación de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$, para formar un Producto "B" de reacción. El Producto "B" de reacción, que probablemente es un complejo de compuestos de titanio y metal clorados y parcialmente clorados. El Producto "B" de reacción puede comprender un soporte de $MgCl_2$ impregnado de titanio y, por ejemplo, puede estar representado posiblemente por un compuesto, tal como $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. El Producto "B" de reacción puede precipitarse como un sólido a partir de la suspensión de catalizador.
- La segunda etapa de halogenación/titanación produce un Producto, o componente de catalizador, "C" de reacción que probablemente también es un complejo de compuestos de titanio y metal halogenados y parcialmente halogenados, pero diferente de "B" y puede estar representado 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.
- La tercera etapa de halogenación/titanación produce el Producto, o componente de catalizador, "D" de reacción que probablemente también es un complejo de compuestos de titanio y metal halogenados y parcialmente halogenados, pero diferente de "B" y "C", y puede estar representado 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.
- Los dialquilos de metal 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 de polietileno adecuado. 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 o dialquilo de magnesio. Los ejemplos no limitantes de dialquilos de magnesio adecuados incluyen dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio, butiletilmagnesio, etc. El butiletilmagnesio (BEM) es un dialquilo de magnesio adecuado.
- 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.
- El dialcóxido de metal puede ser soluble y es típicamente no reductor. El compuesto no reductor tiene la ventaja de formar $MgCl_2$ en lugar de especies insolubles que pueden formarse mediante 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, el $Mg(OR)_2$, que es menos reactivo que el $MgRR'$, cuando se usa en una reacción que implica la cloración con un agente de cloración suave, seguido de las etapas de halogenación/titanación posteriores, puede dar como resultado un producto más uniforme, por ejemplo, una mejor distribución y control de tamaño de partícula de catalizador.
- Los ejemplos no limitantes de especies de dialcóxidos de metal que pueden usarse incluyen butóxido de magnesio, pentóxido de magnesio, hexóxido de magnesio, di(2-etilhexóxido) de magnesio, y cualquier alcóxido adecuado para la fabricación del sistema soluble.
- Como un ejemplo no limitante, el dialcóxido de magnesio, tal como di(2-etilhexóxido) de magnesio, puede producirse mediante la reacción de un compuesto de alquil magnesio ($MgRR'$) con un alcohol (ROH), tal como se muestra a continuación. $MgRR' + 2R''OH \rightarrow Mg(OR)''_2 + RH + R'H$
- La reacción puede producirse 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 igual o diferente. Los compuestos de $MgRR'$

adecuados incluyen, por ejemplo, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio y butil etil magnesio. El compuesto de $MgRR'$ puede ser BEM, en el que RH y R'H son butano y etano, respectivamente.

5 En la práctica del procedimiento, puede utilizarse cualquier alcohol que produzca el dialcóxido de metal deseado. Por lo 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. Los ejemplos no limitantes de alcoholes incluyen etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 2-metil-pentanol, 2-etilhexanol, etc. Aunque se cree que puede utilizarse casi cualquier alcohol, lineal o ramificado, puede utilizarse un alcohol ramificado de orden superior, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol.

10 La cantidad de alcohol añadida puede variar, tal como dentro de un intervalo no exclusivo de 0 a 10 equivalentes, generalmente está en el intervalo de aproximadamente 0,5 equivalentes a aproximadamente 6 equivalentes (los equivalentes son con respecto al compuesto de metal o magnesio en todo momento), y puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 equivalentes.

15 Los compuestos de metal alquilo pueden dar como resultado un especie de alto peso molecular que es muy viscosa en solución. Esta alta viscosidad puede reducirse mediante la adición a la reacción de un alquilo de aluminio, tal como, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), que puede interrumpir la asociación entre las moléculas de metal de alquilo individuales. La relación típica de alquil aluminio respecto al metal puede variar de 0,001:1 a 1:1, puede ser de 0,01 a 0,5:1, y también puede variar de 0,03:1 a 0,2:1. Además, un donador de electrones, tal como un éter, por ejemplo, diisoamil éter (DIAE), puede usarse para reducir adicionalmente la viscosidad del metal de alquilo. La relación típica de donador de electrones respecto a metal varía de 0:1 a 10:1 y puede variar de 0,1:1 a 1:1.

20 Los agentes útiles en la etapa de halogenación del alcóxido de metal incluyen cualquier agente de halogenación que, cuando se utilice en el procedimiento, produzca un catalizador de polietileno adecuado. La etapa de halogenación puede ser una etapa de cloración en la que el agente de halogenación contiene un cloruro (es decir, es un agente de cloración).

25 La halogenación del compuesto de alcóxido de metal se realiza generalmente en un disolvente de hidrocarburo en una atmósfera inerte. Los 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 respecto a agente de halogenación está generalmente en el intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:3, puede estar en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:2, puede estar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, y también puede ser de aproximadamente 1:1.

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

35 Una vez que se lleva a cabo la etapa de halogenación y se halogena el alcóxido de metal, el Producto "A" de haluro puede someterse a dos o más tratamientos de halogenación/titanación.

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

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

45 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 0,5:1 a 6:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$, 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.

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

55 La primera etapa de halogenación/titanación se lleva a cabo generalmente mediante, en primer lugar, la suspensión del Producto "A" de halogenación en un disolvente de hidrocarburo a temperatura ambiente/temperatura ambiental. Los ejemplos no limitantes de disolvente de hidrocarburo adecuado incluyen heptano, hexano, tolueno, octano y similares. El Producto "A" puede ser al menos parcialmente soluble en el disolvente de hidrocarburo.

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

El Producto "B" sólido precipitado en esta primera etapa de halogenación/titanación se recupera después mediante cualquier técnica de recuperación adecuada, y después se lava a temperatura ambiente/ambiental con un disolvente, tal como hexano. Por lo general, el Producto "B" sólido se lava hasta que el [Ti] es de menos de aproximadamente 100 mmol/l. Dentro del procedimiento, el [Ti] representa cualquier especie de titanio capaz de actuar como un segundo catalizador Ziegler de generación, que comprendería especies de titanio que no son parte de los productos de reacción, tal como se ha descrito en el presente documento. El Producto "B" resultante se somete después 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] es de menos de una cantidad deseada. Por ejemplo, menos de aproximadamente 100 mmol/l, menos de aproximadamente 50 mmol/l, o menos de aproximadamente 10 mmol/l. Después de la etapa de halogenación/titanación final, el producto puede lavarse hasta que el [Ti] es de menos de una cantidad deseada, por ejemplo, menos de aproximadamente 20 mmol/l, menos de aproximadamente 10 mmol/l, o menos de aproximadamente 1,0 mmol/l. Se cree que un [Ti] inferior puede producir resultados de catalizador mejorados mediante la reducción de la cantidad de titanio que puede actuar como una segunda especie de Ziegler de generación. Se cree que un [Ti] inferior puede ser un factor en la producción de resultados de catalizador mejorados, tal como una MWD más estrecha.

La segunda etapa de halogenación/titanación se lleva a cabo generalmente mediante la suspensión del producto sólido recuperado a partir de la primera etapa de titanación, el Producto "B" sólido, en un disolvente de hidrocarburo. Pueden utilizarse los disolventes de hidrocarburo enumerados como adecuados para la primera etapa de halogenación/titanación. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanación pueden utilizar un compuesto o combinación de compuestos diferente 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 una necesidad. 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 puede llevarse a cabo a temperatura ambiente/ambiental, pero también puede llevarse a cabo a temperaturas y presiones distintas de ambiente.

Por lo 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 respecto a magnesio en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 5, también puede usarse una relación de aproximadamente 2,0, y puede usarse una relación de aproximadamente 1,0. La tercera etapa de halogenación/titanación se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente y en una suspensión, pero también puede llevarse a cabo a temperaturas y presiones distintas de ambiente.

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

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

El agente de preactivación es preferentemente un compuesto de organoaluminio. El agente de preactivación de organoaluminio es típicamente un alquilo de aluminio de fórmula AlR_3 en la que al menos un R es un alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en la que cada R puede ser igual o diferente. Los agentes de preactivación 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 de preactivación de organoaluminio es más preferentemente trimetil aluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBAL) o mezclas de los mismos.

Preferentemente, el agente de preactivación es TEAL, puesto que con TEAL la distribución de peso molecular (MWD) del polietileno preparado en los dos reactores en serie es incluso más amplia que cuando se usan otros agentes de preactivación de organoaluminio. Por lo general, cuando se usa TEAL como agente de preactivación, la MWD será de al menos 5, preferentemente de al menos 6.

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

Opcionalmente, el catalizador Ziegler-Natta puede prepolimerizarse. Por lo general, un procedimiento de prepolimerización está influido por el contacto de una pequeña cantidad de monómero con el catalizador, después de que el catalizador haya estado en contacto con el agente de preactivación. Un procedimiento de prepolimerización se describe en el documento U.S. 5.106.804; 5.153.158; y 5.594.071, incorporados en el presente documento por referencia.

Opcionalmente, un donador de electrones puede añadirse con el agente de halogenación, el primer agente de halogenación/titanación, o el/los agente/s de halogenación/titanación posterior/es. 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 polietileno son bien conocidos, y puede utilizarse cualquier donador de electrones 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 entre los ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos y sus alquil ésteres, los éteres cíclicos o alifáticos, cetonas, vinil ésteres, derivados de acrílo, particularmente alquil acrilatos o metacrilatos y silanos. Un ejemplo de un donador de electrones adecuado es di-n-butyl ftalato. Un ejemplo genérico de un donador de electrones adecuado es un alquilsililalcóxido de fórmula general $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, por ejemplo, metilsililtrióxido $[\text{MeSi}(\text{OEt})_3]$, 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, puede usarse un donador de electrones interno en la síntesis del catalizador y un donador de electrones externo o un agente de control de estereoselectividad (SCA) para activar el catalizador en la polimerización. Puede usarse un donador de electrones interno en la reacción de formación del catalizador durante la halogenación o etapas de halogenación/titanación. Los compuestos adecuados como donadores de electrones internos para la preparación de componentes de catalizadores Ziegler-Natta soportados convencionales incluyen éteres, diéteres, cetonas, lactonas, compuestos de donadores de electrones con átomos de N, P y/o S y clases específicas de ésteres. Los particularmente adecuados son los ésteres de ácido ftálico, tales como diisobutilo, dioctilo, difenilo y bencilbutilftalato; ésteres de ácido malónico, tales como diisobutilo y dietilmalonato; alquil y arilpivalatos; alquilo, cicloalquil y arilmaleatos; alquil y aril carbonatos, tales como diisobutilo, etil-fenil y difenilcarbonato; ésteres de ácido succínico, tales como mono y dietil succinato.

Los donadores externos que pueden utilizarse en la preparación de un catalizador incluyen compuestos de organosilano, tales como alcoxisilanos de fórmula general $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$, en la que R se selecciona entre el grupo que consiste en 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 entre un compuesto de silano de la siguiente fórmula: en la que R₁ y R₄ son ambos un grupo alquilo o cicloalquilo que contiene un átomo de carbono primario, secundario o terciario unido al silicio, siendo R₁ y R₄ igual o diferente; R₂ y R₃ son grupos alquilo o arilo. R₁ puede ser metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo; R₂ y R₃ pueden ser grupos metilo, etilo, propilo o butilo y no necesariamente iguales; y R₄ también puede ser metilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o t-butilo. Los donadores externos específicos son ciclohexilmetildimetoxi silano (CMDs), diisopropildimetoxisilano (DIDS), ciclohexilisopropil dimetoxisilano (CIDS), dicitlopentildimetoxisilano (CPDS) o di-t-butil dimetoxisilano (DTDS).

Preferentemente, el agente de preactivación es un compuesto de organoaluminio, preferentemente de fórmula AlR_3 , en la que R es un alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un haluro, y en la que cada R puede ser igual o diferente. Más preferentemente, el compuesto de organoaluminio es TEAL.

Preferentemente, el agente de halogenación es $\text{CITi}(\text{OPr})_3$. Preferentemente, el primer agente de halogenación/titanación, una mezcla de 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 TiCl_4 . Preferentemente, el tercer agente de halogenación/titanación también es TiCl_4 .

Según una realización, el catalizador Ziegler-Natta usado para la producción de dicha segunda resina de polietileno tiene un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 μm , midiéndose el D50 mediante análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern.

El catalizador Ziegler-Natta que tiene un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 µm puede prepararse tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento. Otros catalizadores de Ziegler-Natta adecuados de tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 µm pueden estar disponibles en el mercado a través de W. R. Grace and Company, tales como SYLOPOL®5910, que tiene un tamaño de partícula promedio de 10 µm, o a través de 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 pueden suspenderse en el diluyente, ya sea espontáneamente o mediante técnicas de homogenización, tales como mezclado. Las partículas sólidas pueden distribuirse no homogéneamente en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

Opcionalmente, el agente de activación se usa en procedimientos según la invención. La expresión "agente de activación" se refiere a materiales que pueden usarse en conjunción con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se refiere particularmente a un compuesto de organo-aluminio, estando opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general $\text{AlR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ o $\text{AlR}^{11}\text{R}^{12}\text{Y}$, en la que R^{11} , R^{12} , R^{13} es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^{11} , R^{12} , R^{13} puede ser igual o diferente y en la que Y es hidrógeno o un halógeno, tal como se desvela en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan en el presente documento por referencia. Los agentes de activación preferidos son tri-etil aluminio (TEAL), tri-iso-butil aluminio (TIBAL), tri-metil aluminio (TMA) y metil-metiletil aluminio (MMEAL). Se prefiere particularmente TEAL. En una realización, el agente de activación se añade al reactor de bucle en una suspensión de agente de activación a una concentración de menos del 90 % en peso de la composición de suspensión de agente de activación, más preferentemente del 10 al 50 % en peso, por ejemplo, aproximadamente el 20 % en peso. Preferentemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es inferior a 200 ppm, más preferentemente de 10 a 100 partes por millón, lo más preferentemente de 20-70 ppm y, por ejemplo, aproximadamente 50 ppm.

Tal como se usa en el presente documento, el término "monómero" se refiere a un compuesto de olefina que ha de polimerizarse. Los 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 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 su uso de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero sin limitación, diluyentes de hidrocarburo, tales como disolventes de hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, C12 o superiores, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados C5 a C9 o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno, 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 pueden aplicarse también otros diluyentes según la presente invención.

La polimerización de etileno adecuada incluye, pero sin limitación, la homopolimerización de etileno, la copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior.

Tal como se usa en el presente documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para polimerizarse con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero sin limitación, alfa-olefinas C3-C20 alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C3-C20 alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 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 mediante la unión de dos tipos diferentes de monómeros en la misma cadena polimérica. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que se fabrica 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 los reactivos que comprenden el monómero de etileno, isobutano como diluyente de hidrocarburo, un catalizador, el comonómero de 1-hexeno.

La polimerización puede realizarse en un intervalo de temperatura amplio. 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 2 MPa y 10 MPa, entre 3 y 5 MPa, más preferentemente a una presión de 3,7 a 4,5 MPa. En una realización, el flujo de la suspensión puede ajustarse entre 5 y 15 m/s.

El producto de polietileno peletizado de la invención puede producirse fácilmente en condiciones de procesamiento flexibles mediante el uso del primer producto de polietileno peletizado, que conduce al mismo tiempo a un producto de polietileno peletizado homogéneo. El procedimiento proporciona ventajas, tales como facilidad de procesamiento.

El siguiente ejemplo no limitante ilustra la invención.

Ejemplo

5 Se produjo una resina de polietileno fundiendo y mezclando físicamente entre sí el 25 % en peso de una primera pelusa de polietileno que tiene una distribución de peso molecular monomodal y que tiene una densidad de 0,942 kg/l y el 75 % en peso de una segunda pelusa de polietileno que tiene una distribución de peso molecular monomodal.

La primera pelusa de polietileno se produjo en un reactor de un único bucle en presencia de un catalizador de metaloceno. La segunda pelusa de polietileno se produjo en un reactor de un único bucle en presencia de un catalizador Ziegler-Natta. Las características de las pelusas producidas se desglosan en la Tabla 1.

10

Tabla 1

Características	Primera pelusa de PE	Segunda pelusa de PE
Catalizador usado	Metaloceno	Ziegler Natta
MI ₂ en g/10 min	2	2
Densidad de pelusa en kg/l	0,942	0,960

El MI₂ se midió a 190 °C en una carga de 2,16 kg según la ASTM D-1238.

15

La extrusión de la mezcla se realizó Total Petrochemicals Antwerp. Las características y propiedades de la mezcla se desglosan en la Tabla 2. Las características y propiedades de los Ejemplos comparativos también se desglosan en la Tabla 2.

Tabla 2

Características	Mezcla	Ejemplo comparativo: resina de polietileno de metaloceno monomodal	Ejemplo comparativo: resina de polietileno de Ziegler-Natta
MI ₂ en g/10 min	2	2	2
Densidad de pelusa en kg/l	0,9554	0,9494	0,9543
Craqueo por tensión (ASTM D 1693 a 23 °C, 100 % de IGEPAL) F50	482	42	379

20

Tal como se muestra en la Tabla 2, las mezclas según la invención tienen una resistencia al craqueo por tensión superior que las resinas de polietileno monomodales producidas en presencia de catalizador de metaloceno o Ziegler-Natta.

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 0,940 a 0,970 g/cm³, determinándose la densidad con el ensayo normalizado de la ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C y en la que la primera resina de polietileno tiene bajo peso molecular (LMW) con un MI₂ de entre 2 y 250 g/10 min, midiéndose el índice de fluidez MI₂ mediante la norma ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg;
 - (b) producir por separado una segunda resina de polietileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta en un reactor, en la que la segunda resina de polietileno tiene alto peso molecular (HMW) con un MI₂ de entre 0,01 y 15 g/10 min; y
 - (c) mezclar físicamente entre sí dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir el producto de polietileno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de metaloceno usado para la producción de la primera resina de polietileno comprende un compuesto de bis tetrahidroindenilo de fórmula general (IndH₄)₂R⁴MQ₂ en la que cada Ind es igual o diferente y es indenilo o indenilo sustituido, R⁴ es un puente que comprende un grupo alquileo C₁₋₂₀, un dialquil germanio o silicio o siloxano, o un grupo amina o alquil fosfina, puente que está sustituido o no sustituido, M es un metal de transición de Grupo IVB o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador Ziegler-Natta usado para la producción de dicha segunda resina de polietileno tiene un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 µm, midiéndose el D50 mediante análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la segunda resina de polietileno tiene una densidad de 0,920 a 0,960 g/cm³, determinándose la densidad con el ensayo normalizado de la ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación de peso de dicha primera resina de polietileno respecto a dicha segunda resina de polietileno en dicho producto de polietileno es de entre 0,20 y 5.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dichas resinas de polietileno se producen en un reactor en condiciones de suspensión.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dichas resinas de polietileno se producen en un reactor de bucle.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (c) se realiza en el dispositivo para fundir y mezclar continuamente dicha primera y segunda resinas de polietileno.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho dispositivo es una extrusora y/o mezcladora.