

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 383**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

B29C 47/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/EP2012/053645**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12119948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12707556 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2681274**

54 Título: **Procedimiento de preparación de mezclas de poliolefina en un dispositivo para fundir y mezclar físicamente de manera continua las mezclas**

30 Prioridad:

04.03.2011 EP 11157065

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

13.02.2018

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 2 654 383 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 poliolefina en un dispositivo para fundir y mezclar físicamente de manera continua las mezclas

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un producto de poliolefina y al uso de un dispositivo para fundir y mezclar diferentes resinas de poliolefina. La invención se puede usar 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 polimerizando monómeros, tales como etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$). Debido a que es barato, seguro, estable para la mayoría de los ambientes y fácil de procesar, las poliolefinas son útiles en muchas aplicaciones. El polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) y HDPE (polietileno de alta densidad), así como alto peso molecular (HMW), peso molecular medio (MMW) y bajo peso molecular (LMW). Cada tipo de polietileno tiene diferentes propiedades y características. Las polimerizaciones de olefinas (tales como etileno) se llevan a cabo
15 frecuentemente en un reactor de bucle que usa monómero (tal como etileno), diluyente y catalizador, opcionalmente un agente activador, opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno.

- La polimerización en un reactor de bucle se realiza habitualmente bajo condiciones de pasta, con el polímero producido usualmente en una forma de partículas sólidas suspendidas en diluyente. La pasta se hace circular
20 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 del reactor de bucle por medio de patas de sedimentación, que operan según un principio de lote para recuperar la pasta. La sedimentación en las patas se usa para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión finalmente recuperada como pasta de producto. La pasta de producto se descarga adicionalmente a través de líneas de calentamiento instantáneo a un tanque de evaporación instantánea, donde la mayoría del diluyente y los monómeros sin reaccionar se evaporan y se reciclan.

- 25 Después de que el producto polimérico se recoge del reactor y los residuos de hidrocarburo se eliminan, el producto polimérico se seca dando como resultado una resina polimérica. Se pueden agregar aditivos y finalmente el polímero se puede mezclar y convertir en pellas dando como resultado un producto de polímero. Durante la etapa de mezclado, la resina polimérica y los aditivos opcionales se mezclan íntimamente con el fin de obtener un producto de polímero lo más homogéneo posible. Preferiblemente, la mezcla se realiza en un extrusor en el que los ingredientes
30 se mezclan entre sí y el producto polimérico y opcionalmente algunos de los aditivos se funden de manera que puede producirse una mezcla íntima. La masa fundida se extruye a continuación en una barra, se enfría y granula, por ejemplo para formar pellas. De esta forma, el compuesto resultante se puede usar para la fabricación de diferentes objetos. Dos o más resinas de polietileno diferentes pueden producirse por separado y posteriormente mezclarse, lo que representa un procedimiento de mezcla física.

- 35 Sin embargo, pueden ocurrir 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 es difícil, especialmente para mezclas de polímeros de alto peso molecular (HMW) y bajo peso molecular (LMW). Las mezclas de polímeros no homogéneas no son óptimas para la aplicación en productos finales. En consecuencia, sigue existiendo la necesidad en la técnica de productos de poliolefina homogéneos producidos a partir de mezclas de
40 resina de polietileno a la vez que se garantizan bajos costos de producción y productos finales de alta calidad.

- El documento EP-A-533154 divulga la preparación de polietileno bimodal de una parte de bajo peso molecular y una parte de alto peso molecular en una extrusora con 2 líneas de alimentación. El documento US-A-2006/281867 divulga composiciones de polietileno con HLMI 0,4 g/10 min ($d = ,933 \text{ g/cm}^3$) y molecular inferior (MI = 56-94 g/10 min) con alta densidad mediante mezcla en un extrusor Prodex con 2 cabezales de mezcla. El documento US-A-
45 3256562 divulga un aparato para suministrar dos o más materiales plastificados en un único cabezal de extrusión. El documento DE-A-102004007479 divulga un procedimiento y un aparato en el que se introduce un primer material en una primera unidad de procesamiento para formar una primera masa fundida, y el segundo material se procesa en una segunda unidad de procesamiento para formar una segunda masa fundida. Tanto la primera como la segunda masa fundida se mezclan en un producto.

50 Sumario de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado una manera de mejorar la preparación de poliolefinas y superar al menos uno de los anteriores y otros problemas de la técnica anterior. Por consiguiente, la presente invención se relaciona con un procedimiento de preparación de un producto de poliolefina, donde dicho procedimiento comprende las etapas de:

- 55 (a) proporcionar una primera resina de poliolefina de alto peso molecular (HMW) que tiene un Índice de Fusión de Carga Alta (HLMI), medida a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 0,01 y 5 g/10

min; (b) proporcionar por separado una segunda resina de poliolefina de bajo peso molecular (LMW) que tiene un Índice de Fusión (M12), medido a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238, entre 1 y 150 g/10 min; y (c) usar un dispositivo para fundir y mezclar físicamente de manera continua dicha primera y segunda resina de poliolefina para producir un producto de poliolefina, caracterizado porque dicho dispositivo comprende al menos dos zonas de alimentación separadas espacialmente y conectadas operativamente entre sí, en el que al menos parte de la resina de poliolefina HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte y hasta 90 % en peso de la poliolefina LMW se introduce en una segunda zona de alimentación diferente de la primera zona de alimentación, y en el que la segunda zona de alimentación se ubica corriente abajo de la primera zona de alimentación, y en el que la resina de poliolefina se mueve continuamente desde la primera zona de alimentación, a través de una primera zona de fusión y mezcla, a la al menos una segunda zona de alimentación, y a través de una segunda zona de fusión y mezcla, y en el que la proporción HMW/LMW del producto disminuye como un función del tiempo de residencia en el dispositivo.

La presente invención se relaciona además con el uso de un dispositivo que comprende al menos dos zonas de alimentación separadas operativamente conectadas entre sí para fundir y mezclar físicamente de forma continua al menos una primera resina de poliolefina de HMW que tiene un Índice de Fusión de Carga Alta (HLM1), medida a 190°C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 0,01 y 5 g/10 min; y al menos una segunda, resina diferente de poliolefina de LMW producida por separado que tiene un Índice de Fusión (MI₂), medido a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 1 y 150 g/10 min.

Sorprendentemente, la presente invención conduce a condiciones del procedimiento mejor controladas, productos de poliolefina homogéneos y/o productos finales más óptimos producidos a partir de mezclas de poliolefinas de HMW y LMW.

La presente invención se describirá ahora adicionalmente. En los siguientes pasajes, diferentes aspectos de la invención se definen con más detalle. Cada aspecto así definido se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas. Los números de referencia se relacionan con las figuras en la presente memoria anexas.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1A ilustra esquemáticamente la vista lateral de un dispositivo para fundir y mezclar para usar de acuerdo con una realización de la presente invención.

Las Figuras 1B y 1C ilustran esquemáticamente la vista superior de dispositivos para fundir y mezclar para usar de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Antes de que se describa 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 debe entenderse que la terminología usada en la presente memoria no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

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

Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto por" como se usan en la presente memoria son sinónimos de "incluir", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen, miembros, elementos o etapas de procedimiento no recitados. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".

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

El término "aproximadamente" como se usa en la presente memoria 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, preferiblemente +/- 5 % o menos, más preferiblemente +/- 1 % o menos, y aún más preferiblemente +/- 0,1 % o menos de y desde el valor especificado, en la medida en que tales variaciones sean apropiadas para realizar en la invención divulgada. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también se divulga específicamente, y preferiblemente.

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

La referencia a lo largo de esta especificación a "una realización" o "una realización" indica que un rasgo, estructura o característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariencias de las frases "en una realización" o "en una realización" en varios lugares a lo largo de esta especificación no se refieren necesariamente todas a la misma realización, pero pueden.

Además, los rasgos, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como sería evidente para una persona experta en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en la presente memoria incluyen algunas, pero no otras características incluidas en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de características de diferentes realizaciones están dentro del alcance de la invención, y forman diferentes realizaciones, como entenderán aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede usarse en cualquier combinación.

La presente invención se relaciona con un procedimiento de preparación de un producto de poliolefina usando un dispositivo para fundir y mezclar físicamente una primera resina de poliolefina de HMW que tiene un Índice de Fusión de Carga Alta (HLCMI), medida a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D- 1238, de entre 0,01 y 5 g/10 min, con una segunda resina de poliolefina de LMW que tiene un Índice de Fusión (MI₂), medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 1 y 150 g/10 min. La proporción HMW/LMW del producto disminuye como una función del tiempo de residencia en el dispositivo.

Preferiblemente, el dispositivo comprende al menos dos zonas de alimentación. Preferiblemente, una primera zona de alimentación está espacialmente separada pero conectada, preferiblemente conectada operativamente, más preferiblemente conectada en serie, a una segunda zona de alimentación. En una realización, el dispositivo para fundir y mezclar físicamente de manera continua comprende al menos un extrusor o al menos un mezclador. En una realización, el dispositivo para fundir y mezclar físicamente de manera continua comprende al menos dos extrusores conectados en serie, o al menos dos mezcladores conectados en serie, o una combinación de los mismos. En una realización preferida, el dispositivo para su uso en la invención comprende una extrusora que comprende dichas al menos dos zonas de alimentación. Preferiblemente, una primera zona de alimentación está situada en el primer cuarto del dispositivo. Preferiblemente, una segunda zona de alimentación está situada corriente abajo de la primera zona de alimentación. Se prefiere particularmente mover continuamente la resina de poliolefina desde la primera zona de alimentación hacia la segunda zona de alimentación. Al menos parte de la primera resina de poliolefina de HMW, más preferiblemente al menos 10 % en peso, más preferiblemente al menos 50 % en peso, lo más preferiblemente al menos 80 % en peso, y más preferiblemente hasta 100 % y especialmente preferida sustancialmente 100 % en peso se introduce en la primera zona de alimentación. Al menos parte de la segunda poliolefina de LMW, más preferiblemente al menos 10 % en peso, más preferiblemente al menos 40 % en peso, lo más preferiblemente al menos 50 % en peso y hasta 90 % en peso, por ejemplo 80 % en peso, se introduce en la segunda zona de alimentación.

Para optimizar el procedimiento de preparación y minimizar las complejidades del procedimiento, el procedimiento preferiblemente proporciona un procedimiento continuo de fusión y mezcla física. Para el propósito de esta invención, el término "fundir y mezclar físicamente" se puede definir como mezcla distributiva y, más preferiblemente, mezcla dispersiva. La mezcla distributiva proporciona una reorganización espacial uniforme del material en la matriz de poliolefina base. La mezcla dispersiva usa tensiones de cizallamiento y de origen de alargamiento para disminuir la resistencia cohesiva de la resina y/o aglomerados aditivos.

Preferiblemente, la resina de poliolefina se mezcla físicamente y se funde en una zona corriente abajo de la zona de alimentación. Preferiblemente, las al menos dos zonas de alimentación están conectadas a través de una zona para fundir y mezclar físicamente. En una realización preferida, la resina de poliolefina se mueve continuamente desde la primera zona de alimentación, a través de una primera zona de fusión y mezcla, a la al menos una segunda zona de alimentación, y a través de una segunda zona de fusión y mezcla. Posteriormente, el producto de poliolefina homogéneo resultante se transforma en pellas preferiblemente. Preferiblemente, el dispositivo para fundir y mezclar físicamente comprende al menos un extrusor y/o al menos un mezclador. En una realización, el dispositivo comprende al menos dos extrusores conectados en serie, o al menos dos mezcladores conectados en serie, o una combinación de los mismos, es decir, al menos un extrusor conectado en serie a al menos un mezclador, o al menos un mezclador conectado en serie a al menos un extrusor. Un extrusor preferido es un tornillo gemelo cogiratorio. Un mezclador preferido es un tornillo gemelo que gira en sentido contrario.

La presente invención se relaciona preferiblemente con extrusión. Para el propósito de esta invención, los términos "extrusión" o "procedimiento de extrusión" o "transformación en pellas" se usan en la presente memoria como sinónimos y se refieren al procedimiento de transformación de la resina de poliolefina en un "producto de poliolefina" o en "pellas" después de la transformación en pellas. El procedimiento comprende preferiblemente varios equipos conectados en serie, que incluyen uno o más tornillos giratorios en un extrusor, un troquel y medios para cortar los filamentos extruidos en pellas.

Preferiblemente, la resina de poliolefina se alimenta al aparato de extrusión a través de una válvula, preferiblemente un tornillo de alimentación o una válvula giratoria, y se transporta -mientras se pasa un medidor de flujo- a la al menos una zona de alimentación del aparato de extrusión. Preferiblemente, se proporciona nitrógeno en la zona de

alimentación para evitar que entre aire en el aparato de extrusión, para limitar de ese modo la degradación del polímero.

5 Después de alimentarse al extrusor, la resina polimérica se transporta preferiblemente junto con el tornillo giratorio del extrusor. Las fuerzas de alto cizallamiento están presentes en la extrusora y la temperatura del producto aumenta. El producto polimérico, opcionalmente en presencia de aditivos, se funde y se homogeneiza y mezcla.

10 El extrusor tiene uno o más medios de calentamiento, por ejemplo una chaqueta para calentar los barriles de la extrusora o una unidad de aceite caliente. El tornillo en la extrusora es el vehículo sobre el que viaja el producto polimérico. La forma del tornillo determina junto con la velocidad a la que gira el tornillo, expresada en rpm, la velocidad a la que se mueve el producto y la presión alcanzada en el extrusor. El tornillo en el mezclador de tornillo es alimentado por un motor, preferiblemente un motor eléctrico.

15 El producto polimérico fundido y homogeneizado puede bombearse y presurizarse adicionalmente mediante una bomba en el extremo del extrusor, preferiblemente alimentado por un motor eléctrico. Preferiblemente, el producto polimérico fundido se filtra adicionalmente por medio de un filtro para eliminar las impurezas y para reducir la cantidad de geles. Preferiblemente, el producto se empuja luego a través de un troquel, preferiblemente una placa de troquel, provista en un transformador de pellas. En una realización, el polímero sale de la placa de troquel como una gran cantidad de fideos que luego se entregan en agua de refrigeración de pellas y se cortan bajo el agua en el transformador de pellas mediante cuchillas giratorias. Las partículas se pueden enfriar con el agua y formar las pellas que se transportan a secciones de procesamiento adicionales, por ejemplo a una sección de embalaje.

20 La Figura 1A representa esquemáticamente la vista lateral de una extrusora adecuada para usar en un procedimiento de acuerdo con una realización de la invención. El extrusor 1 comprende dos zonas 2 y 4 de alimentación separadas para la alimentación de resina de poliolefina y dos zonas 3 y 5 separadas para fundir y mezclar físicamente resinas de poliolefina. La flecha 6 indica la dirección de flujo de la poliolefina. Preferiblemente, al menos parte de la resina de polietileno de HMW y al menos parte de la resina de polietileno de LMW se alimentan en la ubicación A en la zona 2 de alimentación y posteriormente se mezclan y funden físicamente en la zona 3. Al menos parte (el restante) de la resina de polietileno de LMW se agrega en la ubicación B en la zona de alimentación 4 y se mezcla físicamente y se funde con la resina de polietileno de la zona 3 en la zona 5.

25 La Figura 1B representa esquemáticamente la vista superior de un extrusor adecuado para usar en un procedimiento de acuerdo con una realización de la invención. El extrusor 10 comprende dos zonas 2 y 4 de alimentación separadas para la alimentación de resina de poliolefina y dos zonas 3 y 5 separadas para fundir y mezclar físicamente las resinas de poliolefina. La dirección de flujo de la poliolefina está indicada por las flechas 6, 7 y 8. Preferiblemente, al menos parte de la resina de polietileno de HMW y al menos parte de la resina de polietileno de LMW se alimentan en la ubicación A en la zona 2 de alimentación y posteriormente se mezclan y funden físicamente en la zona 3. Al menos parte (el restante) de la resina de polietileno de LMW se agrega en la ubicación B en la zona 4 de alimentación y se mezcla y se funde físicamente en la zona 5, con la resina de polietileno de la zona 3.

30 La Figura 1C representa esquemáticamente la vista superior de un extrusor adecuado para usar en un procedimiento de acuerdo con una realización de la invención. El extrusor 100 comprende dos zonas 2 y 4 de alimentación separadas para la alimentación de resina de poliolefina y dos zonas 3 y 5 separadas para fundir y mezclar físicamente las resinas de poliolefina. La dirección de flujo de la poliolefina está indicada por las flechas 6 y 7. Preferiblemente, al menos parte de la resina de polietileno de HMW y al menos parte de la resina de polietileno de LMW se alimentan en la ubicación A en la zona 2 de alimentación y posteriormente se mezclan y funden físicamente en la zona 3. Al menos parte (el restante) de la resina de polietileno de LMW se agrega en la ubicación B en la zona 4 de alimentación y se mezcla y se funde físicamente en la zona 5, con la resina de polietileno de la zona 3.

35 La presente invención se relaciona además con el uso de un dispositivo que comprende al menos dos zonas de alimentación separadas operativamente conectadas entre sí para fundir y mezclar físicamente de forma continua al menos una primera resina de poliolefina de HMW y al menos una segunda resina de poliolefina de LMW diferente producida por separado.

40 La presente invención se relaciona con la mezcla física de al menos dos resinas de poliolefina diferentes en un producto de poliolefina multimodal, preferiblemente un bimodal. Preferiblemente, la presente invención se relaciona con la mezcla física de al menos dos resinas de poliolefina diferentes en un producto de poliolefina que tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferiblemente una distribución de peso bimodal. Ambas resinas se producen por separado, preferiblemente en la presencia de un catalizador, preferiblemente en reactores de bucle separados, que preferiblemente son reactores de bucle único. Preferiblemente, la poliolefina es un polietileno. La primera resina de poliolefina tiene un Alto Peso Molecular (HMW). Preferiblemente, la primera resina de poliolefina de HMW tiene una distribución de peso molecular monomodal. La primera resina de poliolefina HMW tiene un Índice de Fusión de Carga Alta (HLMI), medido a 190°C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 0,01 y 5 g/10 min y, preferiblemente, una densidad de entre 0,910 y 0,940 g/cm³. Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que la invención permite preparar un producto de poliolefina homogéneo a partir de la primera resina de poliolefina de HMW. La segunda resina de poliolefina tiene un Bajo Peso Molecular (LMW).

Preferiblemente, la segunda resina de poliolefina tiene una distribución de peso molecular monomodal. La segunda resina de poliolefina tiene un Índice de Fusión (MI_2), medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 1 y 150 g/10 min y, preferiblemente, una densidad de entre 0,955 y 0,985 g/cm³.

5 Preferiblemente, el producto de poliolefina de la invención tiene un HLMI, medido a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 2 y 75 g/10 min y, preferiblemente, una densidad de entre 0,935 y 0,965 g/cm³. Preferiblemente, el producto de poliolefina tiene una distribución de peso molecular bimodal.

10 De acuerdo con la invención, el HLMI se determina con la prueba estandarizada ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190°C y una carga de 21,6 kg. El MI_2 se determina con la prueba estandarizada ASTM D-1238 que usa una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg. La densidad se determina con la prueba estandarizada ASTM D-1505 a una temperatura de 23°C.

15 Preferiblemente, el producto de poliolefina comprende al menos 10 %, más preferiblemente, al menos 25 %, lo más preferiblemente al menos 40 % y como máximo 90 %, más preferiblemente al menos 75 %, lo más preferiblemente como máximo 60 % en peso de la primera resina de poliolefina de HMW. Preferiblemente, el producto de poliolefina comprende al menos 10 %, más preferiblemente, al menos 25 %, lo más preferiblemente al menos 40 % y como máximo 90 %, más preferiblemente a lo sumo 75 %, lo más preferiblemente a lo sumo 60 % en peso de la segunda resina de poliolefina de LMW.

Preferiblemente, la proporción en peso de dicha primera resina de poliolefina a dicha segunda resina de poliolefina en dicho producto de poliolefina está entre 0,20 y 5, más preferiblemente entre 0,25 y 4, lo más preferiblemente entre 0,67 y 1,5.

20 La presente invención abarca una etapa para proporcionar resina de poliolefina. Las resinas de poliolefina, y en particular de polietileno, se preparan preferiblemente en un reactor de bucle que comprende preferiblemente tuberías interconectadas, que definen una trayectoria del reactor, y en las que se bombea preferiblemente una pasta a través de dicho reactor de bucle. Preferiblemente, cada una de las resinas de polietileno se produce preferiblemente por separado en un reactor de bucle único.

25 Para el propósito de esta invención, "pelusa" se define como el material de polímero de olefina que se produce en el reactor de bucle con la partícula de catalizador duro en el núcleo de cada grano del polvo. Como se usa en la presente memoria, el término "resina" abarca tanto la pelusa producida en el reactor de bucle como la poliolefina fundida y/o transformada en pellas. Como se usa en la presente memoria, el término "producto de poliolefina" o "pella de poliolefina" se define como material de polímero de olefina que se produce por fusión y mezcla de la resina, por ejemplo con equipo de mezcla y/o extrusión.

30

35 Por el término "polímeros monomodales" o "polímeros con una distribución de peso molecular monomodal" se indican, polímeros que tienen un máximo en su curva de distribución de peso molecular definida también como curva de distribución unimodal. Por el término "polímeros con una distribución de peso molecular bimodal" o "polímeros bimodales" se indican, polímeros que tienen una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodales. Por el término "polímeros con una distribución de peso molecular multimodal" o polímeros "multimodales" se indican polímeros con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferiblemente más de dos curvas de distribución unimodales.

40 Como se usa en la presente memoria, el término "pasta de polimerización" o "pasta de polímero" o "pasta" indican sustancialmente una composición multifase 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, agentes de barrido y otros aditivos del procedimiento.

45 Como se usa en la presente memoria, el término "catalizador" se relaciona con una sustancia que causa un cambio en la rata de una reacción de polimerización sin que se consuma en la reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a los catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. Estos catalizadores se denominarán catalizadores de polimerización o catalizadores de polimerización de etileno. Los ejemplos de catalizadores incluyen catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo y catalizadores de Ziegler-Natta.

50 El término "catalizador de metaloceno" se usa en la presente memoria para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tales como titanio, zirconio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos de uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene varias ventajas. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno se pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un único sitio metálico, que permite un mayor control de la

55

ramificación y la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de polímero en crecimiento.

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



5 o



en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos no puenteados y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos puenteados;

10 en la que dicho metaloceno de acuerdo con 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 cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3 en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; en la que M es un metal de transición M seleccionado del grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio y vanadio; y preferiblemente es zirconio;

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

en la que R^1 es un grupo o resto divalente que puentea los dos grupos Ar y se selecciona del grupo que consiste en un alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, y en la que dicho R^1 está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR^3_3 en el que R^3 es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

30 El término "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono" como se usa en la presente memoria pretende referirse a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$; arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, o cualquier combinación de los mismos. Los grupos hidrocarbilo a manera de ejemplo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los átomos de halógeno a manera de ejemplo incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro.

35 Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden pero no están limitados a, dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp_2HfCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) zirconio y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil) zirconio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) zirconio, dicloruro de dimetilsilén-bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) zirconio, dicloruro de difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) zirconio, y dicloruro de dimetilmetileno [1-(4-tert-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) zirconio.

40 Los catalizadores de metaloceno se proporcionan preferiblemente en un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que no es químicamente reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. La sílice, la alúmina y los óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13 son los materiales de soporte preferidos. Los ejemplos preferidos de tales óxidos mixtos son las sílices-alúminas. El más preferido es sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, ahumada o de otro tipo. El soporte es preferiblemente un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona en un soporte sólido, preferiblemente un soporte de sílice. En una realización, el catalizador para usar en el presente procedimiento es un catalizador de metalocenoalumoxano soportado que consiste en un metaloceno y un alumoxano que están unidos a un soporte de sílice poroso.

55 El término "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos por deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitación, CrSiO_2 o CrAl_2O_3 .

La presente invención se relaciona especialmente con catalizadores de Ziegler-Natta. El término "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador de ZN" se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M^1X_v , en el que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado de los grupos IV a VII, en el que X es un halógeno, y en el que v es la valencia del metal. Preferiblemente, M^1 es un metal del grupo IV, del grupo V o del grupo VI, más preferiblemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferiblemente titanio. Preferiblemente, X es cloro o bromo, y lo más preferiblemente, cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero sin limitación, $TiCl_3$, $TiCl_4$. Los catalizadores de ZN adecuados para usar en la invención se describen en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan en la presente memoria como referencia.

En una realización, el procedimiento de preparación de un producto de polietileno, comprende las etapas de

- 10 (a) proporcionar una primera resina de polietileno de HMW producida en la presencia de un catalizador de ZN;
- (b) proporcionar por separado una segunda resina de polietileno de LMW producida en la presencia de un catalizador de ZN y/o metaloceno; y
- 15 (c) usar un dispositivo para mezclar y fundir físicamente de manera continua dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno, en el que al menos parte de la resina de polietileno de HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte del polietileno de LMW se introduce en una segunda zona de alimentación diferente de la primera zona de alimentación pero operativamente conectada a ella.

Preferiblemente, el procedimiento de preparación de un producto de polietileno, comprende las etapas de

- (a) proporcionar una primera resina de polietileno de HMW monomodal producida en la presencia de un catalizador de ZN;
- 20 (b) proporcionar por separado una segunda resina de polietileno de LMW monomodal producida en la presencia de un catalizador de ZN o metaloceno; y
- (c) usar un dispositivo para mezclar y fundir físicamente de manera continua dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno bimodal, en el que al menos parte de la resina de polietileno de HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte del polietileno de LMW se introduce en una
- 25 una

En otra realización, el procedimiento de preparación de un producto de polietileno comprende las etapas de

- (a) proporcionar una primera resina de polietileno de HMW producida en la presencia de un catalizador de metaloceno;
- (b) proporcionar por separado una segunda resina de polietileno de LMW producida en la presencia de un catalizador de ZN y/o metaloceno; y
- 30 (c) usar un dispositivo para mezclar y fundir físicamente de manera continua dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno, en el que al menos parte de la resina de polietileno de HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte del polietileno de LMW se introduce en una segunda zona de alimentación.
- 35 Preferiblemente, el procedimiento de preparación de un producto de polietileno, comprende las etapas de
- (a) proporcionar una primera resina de polietileno de HMW monomodal producida en la presencia de un catalizador de metaloceno;
- (b) proporcionar por separado una segunda resina de polietileno de LMW monomodal producida en la presencia de un catalizador de ZN o metaloceno; y
- 40 (c) usar un dispositivo para mezclar y fundir físicamente de manera continua dicha primera y dicha segunda resina de polietileno para producir un producto de polietileno bimodal, en el que al menos parte de la resina de polietileno de HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte del polietileno de LMW se introduce en una segunda zona de alimentación.

45 Los productos de polietileno preferidos son seleccionados de productos de polietileno bimodal preparados de acuerdo con la invención por mezcla de (i) resina de polietileno de HMW Ziegler-Natta monomodal con una resina de polietileno de LMW Ziegler-Natta monomodal; o (ii) resina de polietileno de HMW Ziegler-Natta monomodal con resina de polietileno de LMW de metaloceno monomodal; o (iii) polietileno de HMW de metaloceno monomodal con polietileno de LMW Ziegler-Natta monomodal; o (iv) polietileno de HMW de metaloceno monomodal con polietileno de LMW de metaloceno monomodal, en el que al menos parte de la resina de polietileno de HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte de la resina de polietileno de LMW se introduce en una segunda zona de alimentación.

50

El catalizador de Ziegler-Natta particularmente preferido para su uso en la presente invención es un sistema de catalizador de Ziegler-Natta que comprende un componente de catalizador Ziegler-Natta D y un agente de preactivación, en el que el componente de catalizador de Ziegler Natta D se puede obtener mediante:

- 5 a) generar un producto A de reacción poniendo en contacto con un compuesto de dialcóxido de magnesio con un agente de halogenación;
- b) poner en contacto el producto A de reacción con un agente de halogenación/titanización para formar el producto B de reacción;
- c) poner en contacto el producto B de reacción con un segundo agente de halogenación/titanización para formar el producto C de reacción; y
- 10 d) poner en contacto el producto C de reacción con un tercer agente de halogenación/titanización para formar el componente D de catalizador.

Preferiblemente, el catalizador se prepara de acuerdo con un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) poner en contacto un compuesto de dialcóxido 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/titanización para formar el producto B de reacción; c) poner en contacto el producto B de reacción con un segundo agente de halogenación/titanización para formar el producto C de reacción; y d) poner en contacto el producto C de reacción con un tercer agente de halogenación/titanización para formar el producto D de reacción. El segundo y el tercer agente de halogenación/titanización pueden comprender tetracloruro de titanio. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanización pueden comprender cada uno, una proporción de titanio a magnesio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5. Los productos A, B y C de reacción se pueden lavar cada uno con un solvente de hidrocarburo antes de las etapas de halogenación/titanización posteriores. El producto D de reacción puede lavarse con un solvente de hidrocarburo hasta que el contenido de especies de titanio [Ti] sea inferior a aproximadamente 100 mmol/L.
- 20

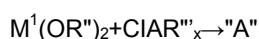
- 25 En una realización, un procedimiento para fabricar un componente de catalizador generalmente incluye las etapas de formar un dialcóxido metálico a partir de un dialquil metálico y un alcohol, halogenar el dialcóxido metálico para formar un producto de reacción, poner en contacto el producto de reacción con uno o más agentes de halogenación/titanización en tres o más etapas para formar un componente de catalizador, y luego tratar el componente de catalizador con un agente de preactivación tal como un organoaluminio.

Una realización del procedimiento para fabricar un catalizador puede ser, en general, la siguiente:

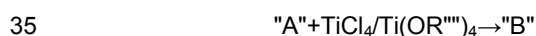
30 1.



2.



3.



4.



5.



40 6.



- En las fórmulas anteriores, M1 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 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 puede tener de 2 a 4 átomos de carbono. R'' generalmente comprende 3 a 20 átomos de carbono, R''' generalmente comprende de 2-6 átomos de carbono, y R'''' generalmente comprende de 2-6 átomos de carbono y es típicamente butilo. Se puede usar 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.
- 45

En la realización anterior que comprende la fórmula $ClAR^m$, A es un compuesto oxifílico no reductor que es capaz de intercambiar un cloruro por un alcóxido, R^m 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 el que x es 3. Ejemplos de R^m incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares que tienen 2-6 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de un agente de cloración que se puede usar en el procedimiento son $ClTi(O^iPr)_3$ y $ClSi(Me)_3$.

5 El dialcóxido metálico 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 contiene un compuesto de metal parcialmente clorado, un ejemplo de lo cual puede ser $ClMg(OR)$.

10 El producto "A" de reacción se pone luego en contacto con uno o más agentes de halogenación/titanización, como por ejemplo una combinación de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$, para formar el producto de "B" reacción. El producto "B" de reacción que es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio 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 por un compuesto tal como $(MCl_2)_y(TiCl_x(OR)_{4-x})_z$. El producto "B" de reacción se puede precipitar como un sólido a partir de la pasta de catalizador.

15 La segunda etapa de halogenación/titanización produce el producto de reacción, o componente de catalizador, "C" que también es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio halogenados y parcialmente halogenados pero diferente de "B" y puede representarse por $(MCl_2)_y(TiCl_x(O)_{4-x})_z$. 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.

20 La tercera etapa de halogenación/titanización produce un producto de reacción, o componente de catalizador, "D", que también es probablemente un complejo de compuestos de metal y titanio halogenados y parcialmente halogenados, pero diferente de "B" y "C", y posiblemente puede estar representado 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 de compuestos. Si bien 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.

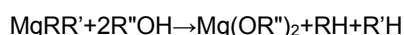
25 Los dialquilos metálicos y los dialcóxidos metálicos resultantes adecuados para su uso en el procedimiento pueden incluir cualquiera que pueda usarse en el procedimiento para producir un catalizador de poliolefina adecuado. Estos dialcóxidos y dialquilos metálicos pueden incluir dialcóxidos y dialquilos metálicos del Grupo IIA. El dialcóxido o dialquilo metálico 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 dialquil magnesio adecuado.

En la práctica del procedimiento, el dialcóxido metálico puede ser un compuesto de magnesio de la fórmula general $Mg(OR^m)_2$ donde R^m es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido de 1 a 20 átomos de carbono.

35 El dialcóxido metálico puede ser soluble y típicamente no es reductor. Un compuesto no reductor tiene la ventaja de formar $MgCl_2$ en lugar de especies insolubles que se pueden formar mediante la reducción de compuestos tales como $MgRR'$, que puede resultar en la formación de catalizadores que tienen una amplia distribución de tamaños de partículas. Además, el $Mg(OR^m)_2$, que es menos reactivo que el $MgRR'$, cuando se usa en una reacción que implica cloración con un agente de cloración suave, seguido de posteriores etapas de halogenación/titanización, puede resultar en un producto más uniforme, por ejemplo, mejor control y distribución del tamaño de partícula del catalizador.

Los ejemplos no limitantes de especies de dialcóxidos metálicos que se pueden usar incluyen el butóxido de magnesio, el pentóxido de magnesio, el hexóxido de magnesio, el di(2-etilhexóxido) de magnesio, y cualquier alcóxido adecuado para hacer que el sistema sea soluble.

45 Como un ejemplo no limitante, el dialcóxido de magnesio, tal como di(2-etilhexóxido) de magnesio, se puede producir haciendo reaccionar un compuesto de alquil magnesio ($MgRR'$) con un alcohol (ROH), como se muestra a continuación.



50 La reacción puede tener lugar a temperatura ambiente y los reactivos forman una solución. R y R' pueden ser cada uno de ellos cualquier grupo alquilo de 1-10 átomos de carbono, y pueden ser iguales o diferentes. Los compuestos de $MgRR'$ adecuados incluyen, por ejemplo, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio y butil etil magnesio. El compuesto $MgRR'$ puede ser BEM, en el que RH y R'H son butano y etano, respectivamente.

55 En la práctica del procedimiento, se puede usar cualquier alcohol que produzca el dialcóxido metálico deseado. Generalmente, el alcohol usado puede ser cualquier alcohol de fórmula general $R''OH$ donde R'' es un grupo alquilo de 2-20 átomos de carbono, 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 adecuados incluyen etanol, propanol, isopropanol,

butanol, isobutanol, 2-metil-pentanol, 2-etilhexanol, etc. Si bien se cree que se puede usar casi cualquier alcohol, lineal o ramificado, se puede usar un alcohol ramificado de orden superior, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol.

5 La cantidad de alcohol agregado 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 (equivalentes en relación con el compuesto de magnesio o metal completo), y puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 equivalentes.

10 Los compuestos de alquil metálico pueden resultar en una especie de alto peso molecular que es muy viscosa en solución. Esta alta viscosidad puede reducirse añadiendo a la reacción un alquil aluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), que puede interrumpir la asociación entre las moléculas individuales de alquil metálico. La proporción típica de alquil aluminio a metal puede variar de 0,001: 1 a 1:1, puede ser de 0,01 a 0,5: 1 y también puede variar de 0,03:1 a 0,2:1. Además, se puede usar un donador de electrones tal como un éter, por ejemplo, diisooamil éter (DIAE), para reducir adicionalmente la viscosidad del alquil metálico. La proporción típica de donador de electrones a metal varía de 0:1 a 10:1 y puede variar de 0,1: 1 a 1:1.

15 Los agentes útiles en la etapa de halogenación del alcóxido metálico incluyen cualquier agente de halogenación que cuando se usa en el procedimiento producirá un catalizador de poliolefina adecuado. La etapa de halogenación puede ser una etapa de cloración donde el agente de halogenación contiene un cloruro (es decir, es un agente de cloración).

20 La halogenación del compuesto de alcóxido metálico se lleva a cabo generalmente en un solvente de hidrocarburo bajo una atmósfera inerte. Los ejemplos no limitantes de solventes adecuados incluyen tolueno, heptano, hexano, octano y similares. En esta etapa de halogenación, la proporción molar de alcóxido metálico 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.

25 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.

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

Los agentes de halogenación/titanización usados pueden ser mezclas de dos compuestos de titanio tetrasustituidos con los cuatro sustituyentes que son iguales y los sustituyentes son un haluro o un alcóxido o fenóxido con 2 a 10 átomos de carbono, tales como $TiCl_4$ o $Ti(OR)''_4$. El agente de halogenación/titanización usado puede ser un agente de cloración/titanización.

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

40 El primer agente de halogenación/titanización es típicamente un agente de titanización suave, que puede ser una mezcla de un haluro de titanio y un titanato orgánico. El primer agente de halogenación/titanización puede ser una mezcla de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$ en un intervalo de 0,5:1 a 6:1 $TiCl_4/Ti(OBu)_4$, la proporción puede ser 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, $Ti(OR)_aX_b$, donde OR y X son alcóxido y haluro, respectivamente y a+b es la valencia del titanio, que es típicamente 4.

45 En la alternativa, el primer agente de halogenación/titanización puede ser un compuesto único. Ejemplos de un primer agente de halogenación/titanización 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 $Ti(OC_{12}H_5)Cl_3$.

50 La primera etapa de halogenación/titanización generalmente se lleva a cabo primero suspendiendo el producto "A" de halogenación en un solvente de hidrocarburo a temperatura de la habitación/temperatura ambiente. Los ejemplos no limitantes de solventes de hidrocarburos adecuados incluyen heptano, hexano, tolueno, octano y similares. El producto "A" puede ser al menos parcialmente soluble en el solvente de hidrocarburo.

55 Se precipita un producto "B" sólido a temperatura ambiente después de la adición del agente de halogenación/titanización al producto "A" soluble. La cantidad de agente de halogenación/titanización usada debe ser suficiente para precipitar un producto sólido de la solución. En general, la cantidad de agente de halogenación/titanización usada, en base a la proporción de titanio 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 el butóxido de TiCl_4 /titanio (IV) (TNBT).

El producto "B" sólido precipitado en esta primera etapa de halogenación/titanización se recupera después mediante cualquier técnica de recuperación adecuada, y luego se lava a temperatura de la habitación/ambiente con un solvente, tal como hexano. En general, el producto "B" sólido se lava hasta que [Ti] es menor que aproximadamente 100 mmol/L. Dentro del procedimiento, [Ti] representa cualquier especie de titanio capaz de actuar como un catalizador de Ziegler de segunda generación, que comprendería especies de titanio que no son parte de los productos de reacción como se describe en la presente memoria. El producto "B" resultante se somete luego a una segunda y tercera etapas de halogenación/titanización para producir los productos "C" y "D". Después de cada etapa de halogenación/titanización, el producto sólido puede lavarse hasta que [Ti] sea menor que 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 final de halogenación/titanización, el producto puede lavarse hasta que [Ti] es menor que 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 mejores resultados de catalizador al reducir la cantidad de titanio que puede actuar como una especie de Ziegler de segunda generación. Se cree que a que un [Ti] inferior puede ser un factor en la producción de resultados de catalizador mejorados, tales como una MWD más estrecha.

La segunda etapa de halogenación/titanización se lleva a cabo generalmente suspendiendo el producto sólido recuperado de la primera etapa de titanización, producto "B" sólido, en un solvente de hidrocarburo. Se pueden usar solventes de hidrocarburo enumerados como adecuados para la primera etapa de halogenación/titanización. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanización pueden usar un compuesto o combinación diferente de compuestos de la primera etapa de halogenación/titanización. La segunda y tercera etapas de halogenación/titanización pueden usar el mismo agente a una concentración que es más fuerte que la usada en el primer agente de halogenación/titanización, pero esto no es una necesidad. El segundo y tercer agentes de halogenación/titanización pueden ser un haluro de titanio, como el tetracloruro de titanio (TiCl_4). El agente de halogenación/titanización se agrega a la pasta. La adición puede llevarse a cabo a temperatura de la habitación/ambiente, pero también puede llevarse a cabo a temperaturas y presiones distintas del ambiente.

Generalmente, los segundos y terceros agentes de halogenación/titanización comprenden tetracloruro de titanio. Típicamente, la segunda y tercera etapas de halogenación/titanización comprenden cada uno, una proporción de titanio a magnesio en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 5, también se puede usar una proporción de aproximadamente 2,0, y se puede usar una proporción de aproximadamente 1,0. La tercera etapa de halogenación/titanización generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente y en una pasta, pero también se puede llevar a cabo a temperaturas y presiones distintas del ambiente.

La cantidad de tetracloruro de titanio usado, o agente de halogenación/titanización alternativo, también puede expresarse en términos de equivalentes, un equivalente en la presente memoria es la cantidad de titanio en relación con el compuesto de magnesio o metal. La cantidad de titanio de cada una de la segunda y tercera etapas de halogenación/titanización generalmente estará 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 estar en el intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,0 equivalentes. En una realización particular, la cantidad de tetracloruro de titanio usada en cada uno de la segunda y tercera etapas de halogenación/titanización está en el intervalo de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 1,5 equivalentes.

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

El agente de preactivación es preferiblemente un compuesto de organoaluminio. El agente de preactivación de organoaluminio es típicamente un alquil aluminio de la fórmula AlR_3 en el que al menos un R es un alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en el que cada uno de los R puede ser el mismo 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 preferiblemente trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAL), triisobutil aluminio (TIBAL) o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente de preactivación es TEAL, ya que con TEAL la distribución del peso molecular (MWD) del polietileno bimodal preparado en los dos reactores en serie es incluso más amplia que cuando se usan otros agentes de preactivación de organoaluminio. En general, cuando se usa TEAL como agente de preactivación, la MWD será al menos 5, preferiblemente al menos 6.

En general, la proporción 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 prepolimerizarse. En general, un procedimiento de prepolimerización se ve afectado al poner en contacto una pequeña cantidad de monómero con el catalizador después de que el catalizador se haya puesto en contacto con el agente de preactivación. Se describe un procedimiento de prepolimerización en los documentos U.S. 5.106.804; 5,153,158; y 5.594.071, incorporados en la presente memoria por referencia.

Opcionalmente, se puede añadir un donador de electrones con el agente de halogenación, el primer agente de halogenación/titanización o el agente o agentes de halogenación/titanización posteriores. Puede ser deseable tener un donador de electrones usado en la segunda etapa de halogenación/titanización. Los donantes de electrones para usar en la preparación de catalizadores de poliolefinas son bien conocidos, y se puede usar cualquier donador de electrones adecuado en el procedimiento que proporcionará un catalizador adecuado. Los donantes 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 alifáticos o aromáticos y sus alquil ésteres, los éteres alifáticos o cíclicos, las cetonas, los vinil ésteres, los derivados acrílicos, particularmente los acrilatos de alquilo o metacrilatos y silanos. Un ejemplo de un donador de electrones adecuado es di-nbutil ftalato. Un ejemplo genérico de un donador de electrones adecuado es un alquilsililalcóxido de la fórmula general $RSi(OR')_3$, por ejemplo, metilsililtrióxido $[MeSi(OEt)_3]$, donde R y R' son alquilos con 1-5 átomos de carbono y pueden ser el igual o diferente. ("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 agente de control de estereoselectividad (SCA) para activar el catalizador en la polimerización. Se puede usar un donador de electrones interno en la reacción de formación del catalizador durante las etapas de halogenación o halogenación/titanización. Compuestos adecuados como donadores de electrones internos para preparar componentes de catalizador de Ziegler-Natta soportados convencionales incluyen éteres, diéteres, cetonas, lactonas, compuestos donadores de electrones con átomos de N, P y/o S y clases específicas de ésteres. 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, cicloalquilo y arilmaleatos; carbonatos de alquilo y arilo tales como diisobutilo, etil-fenilo y difenilcarbonato; ésteres de ácido succínico, tales como mono y dietil succinato.

Los donantes externos que pueden usarse en la preparación de un catalizador incluyen compuestos de organosilano tales como alcoxisilanos de fórmula general $SiR_m(OR')_{4-m}$, donde 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 el 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 cicloalquilo que contiene un átomo de carbono primario, secundario o terciario unido al silicio, siendo R_1 y R_4 iguales o diferente; 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. Los donadores externos específicos son ciclohexilmetildimetoxi silano (CMDs), diisopropildimetoxisilano (DIDS), ciclohexilisopropil dimetoxisilano (CIDS), dicitlopentildimetoxisilano (CPDS) o di-t-butil dimetoxisilano (DTDS).

Preferiblemente, el agente de preactivación es un compuesto de organoaluminio, preferiblemente de la fórmula AlR_3 , en la que R es un alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un haluro, y en el que cada R puede ser el mismo o diferente. Más preferiblemente, el compuesto de organoaluminio es TEAL.

Preferiblemente, el agente de halogenación es $CiTi(OPr)_3$. Preferiblemente, el primer agente de halogenación/titanización es una mezcla de $TiCl_4$ y $Ti(OBu)_4$, en un intervalo de proporción molar de 0,5:1 a 6:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$. Más preferiblemente, la proporción molar es 2:1 de $TiCl_4/Ti(OBu)_4$. Preferiblemente, el segundo agente de halogenación/titanización es $TiCl_4$. Preferiblemente, el tercer agente de halogenación/titanización es también $TiCl_4$.

Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta tiene un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 μm , más preferiblemente como máximo 13 μm , lo más preferiblemente como máximo 10 μm , lo más preferiblemente como máximo 8 μm , por ejemplo como máximo 5 μm y preferiblemente al menos 3 μm .

El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. La medición del tamaño de partícula promedio (D50) se puede realizar de acuerdo con el Estándar Internacional ISO 13320:2009 ("Particle size analysis - Laser diffraction methods"). Por ejemplo, los sistemas de difracción de láser de Malvern Instruments se pueden usar ventajosamente. El D50 puede medirse por análisis de difracción láser en un analizador tipo Malvern después de haber puesto el catalizador soportado en suspensión en ciclohexano. Los sistemas Malvern adecuados incluyen las series Malvern 2000, Malvern MasterSizer

(tal como Mastersizer S), Malvern 2600 y Malvern 3600. Dichos instrumentos junto con su manual de operación cumplen o incluso exceden los requisitos establecidos en el Estándar 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, por ejemplo para tamaños promedio de partículas de menos de 8 μm , aplicando la teoría de Mie, que usa medios ópticos apropiados.

El catalizador de Ziegler Natta que tiene un tamaño promedio de partícula (D50) de como máximo 15 μm se puede preparar como se describe en la presente memoria anteriormente. Otros catalizadores de Ziegler Natta adecuados de tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 μm pueden estar disponibles comercialmente en W. R. Grace and Company, tales como SYLOPOL®5910 que tiene un tamaño de partícula promedio de 10 μm , o de Lyondellbasell.

El catalizador se agrega preferiblemente al reactor de bucle como una pasta de catalizador. Como se usa en la presente memoria, el término "pasta 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 homogeneización, como la mezcla. Las partículas sólidas pueden distribuirse de manera no homogénea en un diluyente y formar un sedimento o depósito.

Opcionalmente, el agente de activación se usa en los procedimientos de acuerdo con la invención. El término "agente de activación" se refiere a materiales que se pueden usar junto 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 organoaluminio, que está opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ o $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{Y}$, en la que R^1 , R^2 , R^3 es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^1 , R^2 , R^3 pueden ser el mismo o diferente, y en la que Y es hidrógeno o un halógeno, como se divulgó en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan en la presente memoria como referencia. Los agentes de activación preferidos son Tri-Etil Aluminio (TEAl), Tri-Iso-Butil Aluminio (TIBAl), Tri-Metil Aluminio (TMA) y Metil-Metil Etil Aluminio (MMEAl). TEAl es particularmente preferido. En una realización, el agente de activación se agrega al reactor de bucle en una pasta de agente de activación a una concentración de menos de 90 % en peso de la composición de pasta del agente de activación, más preferiblemente de 10 a 50 % en peso, por ejemplo aproximadamente de 20 % por peso. Preferiblemente, la concentración del agente de activación en el reactor de bucle es inferior a 200 ppm, más preferiblemente de 10 a 100 ppm, lo más preferiblemente de 20-70 ppm y, por ejemplo, aproximadamente 50 ppm.

Como se usa en la presente memoria, el término "monómero" se refiere al compuesto de olefina que se va a polimerizar. Los ejemplos de monómeros de olefina son etileno y propileno. Preferiblemente, la invención está dirigida a etileno.

Como se usa en la presente memoria, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferiblemente líquido bajo las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes que son adecuados para ser usados de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a, diluyentes de hidrocarburo tales como solventes de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos solventes. Los solventes preferidos son C12 o inferiores, hidrocarburos saturados de cadena recta o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados de C5 a C9 o hidrocarburos halogenados de C2 a C6. Ejemplos ilustrativos no limitantes de solventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilcicloheptano, metilciclohexano, 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 también se pueden aplicar 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 comonómero de 1-olefina superior.

Como se usa en la presente memoria, 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 uniendo dos tipos diferentes de polímero en la misma cadena. El término "homo-polímero" se refiere a un polímero que se prepara uniendo monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros. En una realización de la presente invención, dicho comonómero es 1-hexeno.

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

La polimerización se puede realizar sobre un amplio intervalo de temperatura. Preferiblemente, 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 preferiblemente de aproximadamente 80 a 110°C.

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

- 5 La invención permite la preparación de productos de poliolefina multimodales homogéneos que comprenden una resina de olefina de HMW y una resina de olefina de LMW por mezcla física. El producto de poliolefina de la invención puede producirse fácilmente bajo condiciones de procesamiento flexibles, mientras conduce a un producto de poliolefina transformado en pellas homogénea. El método proporciona ventajas tales como fácil mezcla y facilidad de procesamiento. La invención permite preparar productos de poliolefina con propiedades hechas a medida. El siguiente ejemplo no limitante ilustra la invención.

Ejemplo

- 10 Las resinas de polietileno bimodal (que tienen una distribución de peso molecular bimodal) se produjeron fundiendo y mezclando físicamente juntas 50 % en peso de pelusa de polietileno de HMW y 50 % en peso de pelusa de polietileno de LMW.

Se produjo pelusa de polietileno de HMW en un reactor de bucle único en la presencia de un catalizador de ZN que usa las condiciones enumeradas en la tabla 1.

- 15 Se produjo pelusa de polietileno de LMW en un reactor de bucle único en la presencia de un catalizador de ZN que usa las condiciones enumeradas en la tabla 1.

Tabla 1

Reactor condiciones y Propiedades de la pelusa	Unidades	EF2235 HMW	EF2234 LMW
Rendimiento	Kg/h	1.893	2.304
Densidad de pasta	g/cm ³	0,549	0,582
Temperatura del reactor	°C	80	95
% en sólido	%	27,3	45
Productividad en uso	gPE/gcatalizador	7.262	17.500
Patas en uso	unidades	3	2
Potencia de bombeo	kW	211	170
HL275	g/10min	0,79	
MI ₅	g/10min		60
Densidad de la pelusa	Kg/l	0,9247	0,9685

- 20 El HL275 se midió de acuerdo con ASTM D 1238 a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, excepto que se usó un troquel de 2,75 mm de ancho en lugar de 2,05 mm. HLMI = HL275/3,2. El MI₅ se midió a 190°C bajo una carga de 5 kg de acuerdo con ASTM D-1238.

- 25 La extrusión de las mezclas se realizó en Total Petrochemicals Antwerp. ER2235A se obtuvo mediante la extrusión de EF2235 con EF2234 que usa dos zonas de alimentación. ER2235B se obtuvo mediante la extrusión de EF2235 con EF2234 que usa una sola zona de alimentación. Se usó un dispositivo que comprende dos zonas de alimentación conectadas en serie como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1A.

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

- 30 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, partículas) en una superficie total de cada corte de 0,7

mm². Se cuentan todas las manchas blancas con un diámetro > 5 micras. El "área de mancha blanca" se expresa como la fracción promediada de las manchas blancas en la superficie total del corte de muestra.

Tabla 2

	Unidades	ER2235A	ER2235B
HMW/pelusa total en la primera zona A de alimentación (Fig. 1)	%	49,7	50,1
HMW/pelusa total en la segunda zona B de alimentación (Fig. 1)	%	0	0
LMW/ pelusa total en la primera zona A de alimentación (Fig. 1A)	%	33,3	49,9
LMW/pelusa total en la segunda zona B de alimentación (Fig. 1A)	%	16,9	0
Potencia específica	kW.h/T	278	277
Densidad	Kg/l	0,9496	0,9498
HLMI	g/10min	8,02	8,23
Rendimiento	T/h	7,31	7,75
Consumo de potencia de motor principal	kW	2.032	2.146
Área de mancha blanca promedio	%	0,72	1,8

- 5 La resina bimodal obtenida que usa el enfoque de dos zonas de alimentación (ER2235A) tenía una homogeneidad de polímero muy buena. No fue posible alcanzar buena homogeneidad del producto ER2235B bimodal cuando se usa una sola zona de alimentación, como se ve en la medición del área de mancha blanca.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un producto de poliolefina, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de de:
- 5 (a) proporcionar una primera resina de poliolefina de alto peso molecular (HMW) que tiene un Índice de Fusión a Carga Alta (HLMI), medido a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg de acuerdo con ASTM D-1238, de entre 0,01 y 5 g/10 min;
- (b) proporcionar por separado una segunda resina de poliolefina de bajo peso molecular (LMW) que tiene un Índice de Fusión (MI₂), medido a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238, entre 1 y 150 g/10 min; y
- 10 (c) usar un dispositivo para mezclar y fundir físicamente de manera continua dicha primera y dicha segunda resina de poliolefina para producir un producto de poliolefina,
- caracterizado porque** dicho dispositivo comprende al menos dos zonas de alimentación espacialmente separadas y operativamente conectadas entre sí, en el que al menos parte de la resina de poliolefina de HMW se introduce en una primera zona de alimentación, y al menos parte y hasta 90 % en peso de la poliolefina de LMW se introduce en
- 15 una segunda zona de alimentación diferente de la primera zona de alimentación y en el que la segunda zona de alimentación está situada corriente abajo de la primera zona de alimentación, y en el que la resina de poliolefina se mueve continuamente desde la primera zona de alimentación, a través de una primera zona de fusión y mezcla, a la al menos una segunda zona de alimentación, y a través de una segunda zona de fusión y mezcla, y en el que la proporción HMW/LMW del producto disminuye en función del tiempo de residencia en el dispositivo.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha poliolefina es polietileno.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho producto de poliolefina tiene una distribución de peso multimodal.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho producto de poliolefina tiene una distribución de peso bimodal.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho dispositivo comprende al menos un extrusor o al menos un mezclador.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho dispositivo comprende al menos dos extrusores conectados en serie, o al menos dos mezcladores conectados en serie, o una combinación de los mismos.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la proporción de peso de dicha primera resina de polietileno a dicha segunda resina de polietileno en dicho producto de polietileno está entre 0,20 y 5.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos 10 % en peso de la primera resina de HMW se introduce en la primera zona de alimentación.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos 10 % en peso de la segunda resina de LMW se introduce en la segunda zona de alimentación.

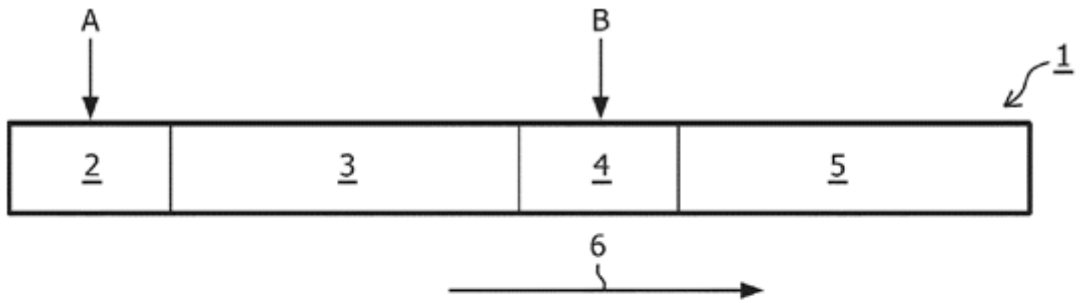


FIG. 1A

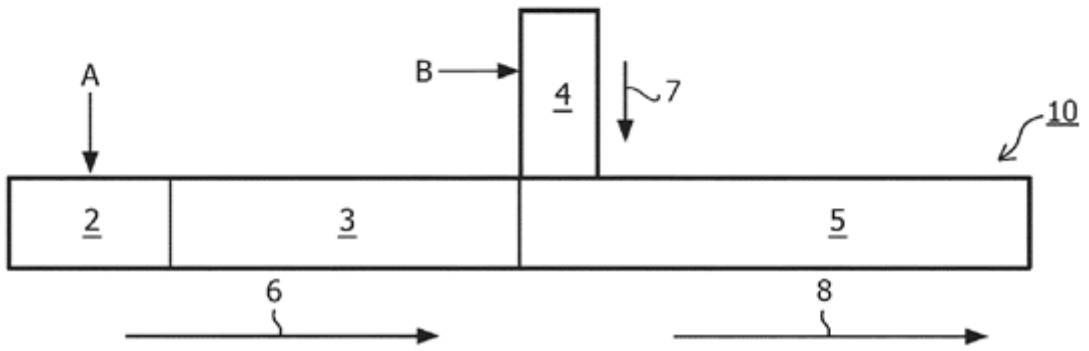


FIG. 1B

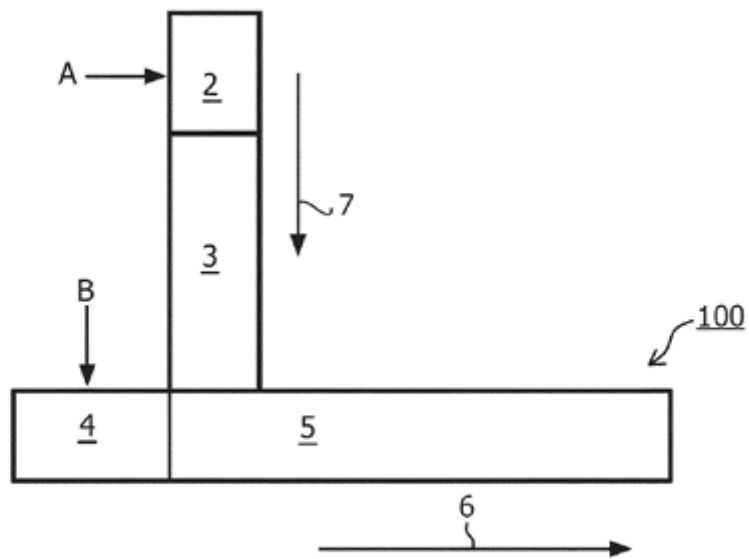


FIG. 1C