

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 518**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2015 PCT/EP2015/063006**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189306**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2015 E 15727425 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3155025**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua**

30 Prioridad:

12.06.2014 EP 14172170

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

28.05.2018

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**VANTOMME, AURÉLIEN;
WILLOCQ, CHRISTOPHER;
WELLE, ALEXANDRE y
SLAWINSKI, MARTINE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 669 518 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 un polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua

Campo técnico de la invención

5 La invención pertenece al campo de la tecnología de polímeros. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polietileno.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno (PE) es sintetizado mediante polimerización de monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que es barato, seguro, estable en la mayoría de los ambientes y es de fácil procesamiento, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. De acuerdo con las propiedades, el polietileno puede ser clasificado en varios tipos, tales como pero no limitados a LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), y HDPE (polietileno de alta densidad). En otra clasificación, el polietileno usado puede ser clasificado como Peso Molecular Ultraalto (UHMW), Peso Molecular Alto (HMW), Peso Molecular Medio (MMW) y Peso Molecular Bajo (LMW). Cada tipo de polietileno tiene diferentes propiedades y características.

15 Los procedimientos de polimerización del etileno son llevados a cabo frecuentemente en un reactor de bucle usando monómero de etileno, diluyente líquido y catalizador, opcionalmente uno o más comonómero(s), opcionalmente un agente de activación o cocatalizador y opcionalmente hidrógeno. La polimerización en un reactor de bucle es realizada usualmente bajo condiciones de pasta, con el polímero producido usualmente en forma de partículas sólidas que están suspendidas en el diluyente. La pasta en el reactor es circulada de manera continua con una bomba para mantener la suspensión eficiente de las partículas sólidas de polímero en el líquido diluyente.
20 La pasta de polímero es descargada desde el reactor de bucle. Después se colecta el producto de polímero desde el reactor y se retiran los residuos de hidrocarburo, se seca el producto de polímero, pueden añadirse los aditivos y finalmente pueden mezclarse el polímero y transformarse en pellas. El producto resultante puede entonces ser usado para la manufactura de diferentes objetos.

25 La polimerización de poliolefina tal como polietileno, puede ser ejecutada en reactores de tanque con agitación continua (CSTR). Estas polimerizaciones en CSTR son ejecutadas usualmente en presencia de catalizadores Ziegler-Natta. Los catalizadores de metalloceno no son preferidos debido a la menor actividad intrínseca combinada con tiempo de vida más corto y mayor sensibilidad de los contaminantes. Intrínsecamente, los catalizadores Ziegler-Natta conducen a propiedades de producto más pobres, debido a comportamiento de sitio múltiple. Adicionalmente, los catalizadores Ziegler-Natta tienen limitada respuesta de comonómero y conducen a
30 una significativa cantidad de cadenas de polímero disueltas en la fase continua.

Por ello, es un objeto de la presente invención suministrar un procedimiento para la preparación de polietileno fabricado en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, que tiene propiedades mejoradas.

Sumario de la invención

35 Es el hallazgo de la presente invención que el objetivo anterior puede ser logrado mediante un procedimiento como se reivindica aquí.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, que comprende el paso de: polimerizar etileno en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metalloceno, un diluyente, opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno, obteniendo de ese modo el polietileno, en el que dicho catalizador
40 soportado de metalloceno comprende un soporte sólido, un cocatalizador y por lo menos un metalloceno, en el que el soporte sólido tiene un área superficial dentro del intervalo desde 100 a 500 m^2/g , y tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 4 μm a 18 μm , con D50 siendo definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50; y donde D50 es medido mediante análisis de difracción láser sobre un equipo de análisis del tipo Malvern.

45 La presente invención abarca además un polietileno obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

La presente invención abarca también un artículo que comprende un polietileno preparado mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

50 Se ha hallado que el presente procedimiento permitió la preparación de resina de polímero de pequeño tamaño de partícula, dando como resultado propiedades mejoradas del polímero, tales como la homogeneidad de resina bimodal, y que los artículos preparados con dicha resina de polietileno catalizada con metalloceno exhibieron

mejores propiedades mecánicas y ópticas que los artículos preparados con resinas de polietileno catalizadas con Ziegler Natta.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen rasgos particulares y preferidos de la invención. Los rasgos de las reivindicaciones dependientes pueden ser combinados con rasgos de las reivindicaciones independientes u otras, según sea apropiado. La presente invención será descrita ahora en detalle. En los siguientes pasajes, se definen en más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido puede ser combinado con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier rasgo indicado como preferido o ventajoso puede ser combinado con cualquier otro rasgo o rasgos indicados como preferidos o ventajosos.

10 **Descripción detallada de la invención**

Antes de describir el presente procedimiento usado en la invención, debe entenderse que esta invención no está limitada a un procedimiento, resinas de polietileno o artículos descritos en particular, dado que tales procedimientos, resinas de polietileno o artículos pueden, desde luego, variar. Debe entenderse también que no se pretende que la terminología usada aquí sea limitante, dado que el alcance de la presente invención será limitado solamente por las reivindicaciones anexas.

Cuando se describan los procedimientos de la invención, los términos usados deben ser interpretados de acuerdo con las siguientes definiciones, a menos que un contexto lo defina de otro modo.

Como se usan aquí las formas singulares "un", "uno", y "el/la" incluyen tanto referentes singulares como plurales, a menos que el contexto dicte claramente de otro modo. A modo de ejemplo, "una resina" significa por lo menos una resina.

Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto de" como se usan aquí son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros, elementos o pasos de procedimiento adicionales, no citados. Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto de" también incluyen el término "que consiste en".

La cita de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, donde sea apropiado, fracciones incluidas dentro de aquel intervalo (por ejemplo 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere a, por ejemplo, un número de elementos y puede incluir también 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiere a, por ejemplo, mediciones). La cita de puntos finales incluye también los valores de punto final en sí mismos (por ejemplo desde 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Se pretende que cualquier intervalo numérico citado aquí, incluya todos los subintervalos incluidos allí.

La referencia a través de este documento a "una realización" o "una realización" indica que un rasgo, estructura o característica particulares descritas en conexión con la realización, son incluidos en por lo menos una realización de la presente invención. Así, las apariciones de frases "en una realización" o "en una realización" en diferentes sitios a través de este documento no se refieren todas necesariamente a la misma realización, pero pueden referirse. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como sería evidente para una persona experta en la técnica desde esta divulgación, en una o más realizaciones. Por otro lado, mientras algunas realizaciones descritas aquí incluyen algunos pero no otros rasgos incluidos en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones están dentro del alcance de esta invención, y forman diferentes en realizaciones, como entenderían aquellos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede ser usada en cualquier combinación.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo términos científicos y técnicos, tienen el significado como es entendido comúnmente por alguien de destreza ordinaria en la técnica a la cual pertenece esta invención. Mediante guías adicionales, se incluyen definiciones para los términos usados en la descripción, para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

Abajo se establecen aquí las declaraciones preferidas (rasgos) y realizaciones de esta invención. Cada declaración y realización de la invención así definidas pueden combinarse con cualquier otra declaración y/o realización, a menos que se indique claramente en sentido contrario. En particular, cualquier rasgo indicado como preferido o ventajoso puede ser combinado con cualquier otro rasgo o rasgos o declaraciones indicados como preferidos o ventajosos. Para ello, la presente invención es capturada en particular por una cualquiera o una combinación cualquiera de uno o más de los aspectos y realizaciones 1 a 47 numerados abajo, con cualquier otra declaración y/o realización.

ES 2 669 518 T3

1. Un procedimiento para la preparación de un polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, que comprende el paso de:

polimerización de etileno en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, un diluyente, opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno, obteniendo de este modo el polietileno,

5 en el que dicho catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte sólido, un cocatalizador y por lo menos un metaloceno, en el que el soporte sólido tiene un área superficial dentro del intervalo desde 100 a 350 m²/g, preferiblemente desde 200 m²/g a 300 m²/g, y preferiblemente desde 250 m²/g a 300 m²/g; y tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 4 μm a 18 μm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas en un tamaño inferior al D50; y donde D50 es medido mediante
10 análisis de difracción láser en un equipo de análisis tipo Malvern.

2. un procedimiento para la preparación de un polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, que comprende el paso de:

15 polimerización de etileno en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, un diluyente, opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno, obteniendo de este modo el polietileno, en el que dicho polietileno tiene al final de dicho procedimiento un contenido de silicona inferior a 60 ppm en peso, y un D50 de por lo menos 100 y como máximo 400 μm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual cincuenta por ciento en peso de las partículas de un tamaño inferior a D50, según se mire mediante técnicas de cribado o mediciones ópticas, preferiblemente mediante técnicas de cribado.

20 3. El procedimiento de acuerdo con la declaración 2, en el que dicho catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte sólido, un cocatalizador y por lo menos un metaloceno.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 3, en el que dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte sólido que contiene sílice, un alumoxano, y mínimo un metaloceno.

25 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 4, en el que dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte sólido que contiene sílice y dióxido de titanio, un alumoxano, y mínimo un metaloceno.

30 6. El procedimiento de acuerdo con la declaración 5, en el que el sistema de catalizador soportado tiene un contenido de Ti desde 0,1 a 10 % en peso (% en peso) basado en el peso total del catalizador soportado de metaloceno, por ejemplo desde 0,5 a 5 % en peso, por ejemplo desde 1,0 a 2,5 % en peso. Preferiblemente desde 1,0 a 10 % en peso, más preferiblemente desde 0,5 a 10 % en peso, incluso más preferiblemente desde 0,5 a 5,0 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de Ti es desde 1,0 a 5 % en peso, más preferiblemente desde 1,0 a 2,5 % en peso, más preferiblemente desde 1,0 a 2,0 % en peso, por ejemplo aproximadamente 1,5 % en peso basado en el peso total del catalizador soportado de metaloceno.

35 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 6, en el que el soporte sólido de dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno tiene una distribución de tamaño de partícula de un valor de intervalo inferior a 2,0, preferiblemente tiene un valor de intervalo de por lo menos 0,9 y como máximo 1,3, en el que el intervalo es definido como:

$$\text{intervalo} = \frac{D90 - D10}{D50}$$

40 siendo D90 definido como el tamaño de partícula para el cual el noventa por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D90;

siendo D10 definido como el tamaño de partícula para el cual diez por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D10;

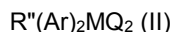
siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50; y

45 siendo los D90, D10 y D50 medidos mediante análisis de difracción láser sobre un equipo de análisis tipo Malvern.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 7, en el que el soporte sólido de dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno tiene un promedio de volumen de poro de por lo menos 1,0 y

como máximo 3,0 ml/g, preferiblemente por lo menos 1,0 y como máximo 2,5 ml/g, más preferiblemente por lo menos 1,2 y como máximo 2,0 ml/g.

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 8, en el que el catalizador de metaloceno es un compuesto de la fórmula (I) o (II)



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

10 en el que dicho metaloceno de acuerdo con las fórmulas (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes uno de otro;

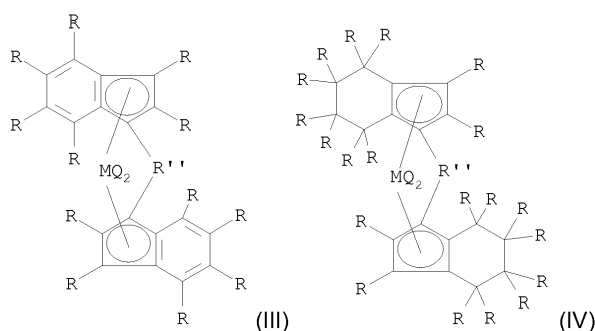
15 en el que Ar es un anillo, grupo o fragmento aromático y en el que cada Ar es seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI), y fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógenos, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P;

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

20 en el que cada Q es seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarboxi 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 de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P; y

25 en el que R'' es un grupo o fragmento divalente que hace puente entre los dos grupos Ar y es seleccionado de entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, germanio, silicona, siloxano, alquilfosfina, y una amina, y en el que dicho R'' está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P.

30 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 9, en el que el catalizador de metaloceno es un compuesto seleccionado de uno de la siguiente fórmula (III) o (IV):



35 en la que cada R en la fórmula (III) o (IV) es igual o diferente y es seleccionado independientemente de hidrógeno o XR'v en el cual X es elegido de entre el grupo 14 de la Tabla Periódica, oxígeno o nitrógeno y cada R' es el mismo o diferente y es elegido de hidrógeno o un hidrocarbilo desde 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X; R'' es un puente estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahidrogenados que comprende un radical alquileo C₁-C₄, un dialquil germanio, silicona o siloxano, o un radical alquil fosfina o amina; Q es un halógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio, y vanadio; y preferiblemente es zirconio.

40 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 10, en el que el catalizador de metaloceno comprende un bis-indenilo no sustituido que forma puente y/o un bis-indenilo tetrahidrogenado no sustituido que forma puente.

12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 11, en el que el catalizador de metaloceno comprende un indenilo no sustituido bis-tetrahidrogenado que forma puente.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 12, en el que el catalizador de metaloceno comprende por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en 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-butil-ciclopentadienil) zirconio; dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dicloruro de etilen bis(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 dimetilmetilen [1-(4-tert-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) zirconio.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 13, en el que el catalizador de metaloceno comprende dicloruro de etilen bis(tetrahidroindenil)zirconio o difluoruro de etilen-bis(tetrahidroindenil) zirconio.
15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 14, en el que el soporte sólido de dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno tiene un D50 que varía desde 4,0 μm a 15,0 μm .
16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 15, en el que el comonomero es 1-buteno.
17. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 16, en el que dicho diluyente es seleccionado de entre hexano, isohexano, o heptano.
18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 17, en el que dicho procedimiento de polimerización es ejecutado en presencia de por lo menos un agente anti incrustante.
19. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 18, en el que dicho procedimiento es ejecutado en por lo menos dos reactores de tanque con agitación continua conectados en serie.
20. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 19, en el que dicho polietileno tiene una distribución monomodal de peso molecular.
21. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 20, en el que dicho polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular.
22. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 21, en el que el soporte sólido de dicho catalizador soportado de metaloceno es un soporte que contiene sílice.
23. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 22, en el que el soporte sólido de dicho catalizador soportado de metaloceno es un soporte que contiene sílice que comprende por lo menos 20 % en peso de sílice, por ejemplo por lo menos 40 % en peso, por ejemplo por lo menos 50 % en peso de sílice, preferiblemente 100 % de sílice, preferiblemente sílice amorfa.
24. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 23, en el que el soporte sólido de dicho catalizador soportado de metaloceno es un soporte que contiene sílice que tiene un área superficial de por lo menos 100 m^2/g , por ejemplo de por lo menos 150 m^2/g , más preferiblemente de por lo menos 200 m^2/g , como máximo 350 m^2/g y preferiblemente como máximo 300 m^2/g , por ejemplo desde 100 m^2/g a 350 m^2/g , por ejemplo desde 150 m^2/g a 350 m^2/g , por ejemplo desde 200 m^2/g a 350 m^2/g , por ejemplo desde 200 m^2/g a 300 m^2/g , preferiblemente desde 250 m^2/g a 300 m^2/g . El área superficial específica es medida mediante adsorción de N_2 usando la técnica bien conocida BET.
25. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 24, en el que el soporte sólido de dicho catalizador soportado de metaloceno es un soporte que contiene sílice, que tiene un D50 dentro del intervalo desde 4,0 μm a 18,0 μm , preferiblemente desde 5,0 μm a 15,0 μm , preferiblemente desde 6,0 μm a 15,0 μm , preferiblemente desde 7,0 μm a 15,0 μm .
26. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 25, en el que el soporte sólido tiene un área superficial dentro del intervalo desde 100 m^2/g a 350 m^2/g , preferiblemente desde 100 m^2/g a 300 m^2/g , preferiblemente desde 200 m^2/g a 300 m^2/g , y preferiblemente desde 250 m^2/g a 300 m^2/g ; y tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 5,0 μm a 25,0 μm , preferiblemente desde 6,0 μm a 20,0 μm , preferiblemente desde 7,0 μm a 20,0 μm , preferiblemente desde 8,0 μm a 20,0 μm , preferiblemente desde 8,0 μm a 15,0 μm .
27. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 26, en el que el soporte sólido de

ES 2 669 518 T3

dicho catalizador soportado de metaloceno es un soporte que contiene sílice, que tiene un promedio de volumen de poro de por lo menos 1,0 y como máximo 3,0 ml/g, preferiblemente por lo menos 1,0 y como máximo 2,5 ml/g, más preferiblemente por lo menos 1,2 y como máximo 2,0 ml/g.

- 5 28. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 27, en el que dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte que contiene sílice y dióxido de titanio que comprende un alumoxano y por lo menos un metaloceno; obtenible mediante un procedimiento que comprende el siguiente paso: a) aplicación de titanio sobre un soporte que contiene sílice, que tiene un área de superficie específica desde 100 m²/g a 350 m²/g, y que tiene un D50 desde 4,0 µm a 18,0 µm, preferiblemente desde 4,0 µm a 15,0 µm; mediante impregnación del soporte con un compuesto de titanio para formar un soporte de catalizador de sílice que tiene titanio; en el que el sistema catalizador soportado comprende además un alumoxano y un metaloceno.
- 10 29. El procedimiento de acuerdo con la declaración 28, en el que el compuesto de titanio es seleccionado de entre R³_xTi(OR⁴)_y y/o (R³O)_xTi(OR⁴)_y, donde R³ y R⁴ son iguales o diferentes y son seleccionados de entre grupos hidrocarbilo que contienen desde 1 a 12 carbonos, halógenos, preferiblemente cloro y flúor, e hidrógeno, y en el que x es 0 a 4, y es 0 a 4 y y+x es igual a 4.
- 15 30. El procedimiento de acuerdo con las declaraciones 28 o 29, en el que el compuesto de titanio es uno o más compuestos de la fórmula Ti(OR⁵)₄ en la que cada R⁵ es igual o diferente y puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo donde cada uno tiene desde 3 a 5 átomos de carbono, y mezclas de ellos.
31. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 28 a 29, en el que el compuesto de titanio es seleccionado de entre el grupo que comprende Ti(OC₄H₉)₄, Ti(OC₃H₇)₄ y mezclas de ellos.
- 20 32. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 28 a 31, en el que el compuesto de titanio es una mezcla que comprende Ti(OC₄H₉)₄ y Ti(OC₃H₇)₄.
33. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 32, en el que dicho procedimiento es ejecutado en por lo menos dos reactores de tanque con agitación continua conectados en serie, bajo condiciones de pasta.
- 25 34. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 33, en el que dicho procedimiento de polimerización es ejecutado en presencia de por lo menos un agente antiincrustante en un nivel desde 0,1 a 50 ppm, preferiblemente desde 1,0 a 20 ppm, preferiblemente desde 1,0 a 10,0 ppm, preferiblemente desde 2,0 a 6,0 ppm, preferiblemente desde 2,0 a 5,0 ppm.
- 30 35. el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 34, en el que dicho polietileno, al final de dicho procedimiento, tiene un D50 de por lo menos 100 y como máximo 400 µm, preferiblemente como máximo 350 µm, preferiblemente como máximo 300 µm, preferiblemente como máximo 250 µm.
- 35 36. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 35, en el que dicho polietileno, al final de dicho procedimiento, tiene un contenido de silicona inferior a 60 ppm en peso, preferiblemente inferior a 55 ppm en peso, más preferiblemente inferior a 50 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 60 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 55 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 50 ppm en peso.
- 40 37. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 36, en el que dicho polietileno, al final de dicho procedimiento, tiene un D50 de por lo menos 100 y como máximo 400 µm, y un contenido de silicona inferior a 60 ppm en peso; por ejemplo un D50 de por lo menos 100 y como máximo 350 µm, preferiblemente de por lo menos 100 y como máximo 300 µm, preferiblemente de por lo menos 100 como máximo 250 µm, y un contenido de silicona inferior a 60 ppm en peso, preferiblemente inferior a 55 ppm en peso, más preferiblemente inferior a 50 ppm en peso.
38. Un polietileno preparado de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las declaraciones 1 a 37.
- 45 39. Un polietileno preparado en por lo menos un CSTR en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, en el que dicho polietileno tiene un D50 que varía entre desde 100 a 400 µm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. Preferiblemente, el polietileno tiene un D50 de como máximo 350 µm, preferiblemente como máximo 300 µm, preferiblemente como máximo 250 µm.
- 50 40. Un polietileno preparado en por lo menos un CSTR en la presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, en el que dicho polietileno tiene un contenido de Si de como máximo 60 ppm en peso, por ejemplo como máximo 55 ppm en peso, por ejemplo como máximo 50 ppm en peso, preferiblemente desde 5 a 60 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 55 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 50 ppm en peso.

41. El polietileno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 38 a 40, en el que dicho polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular.

42. El polietileno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 38 a 41, en el que dicho polietileno tiene un D50 que varía desde 100 a 400 μm , y un contenido de Si de como máximo 60 ppm en peso.

5 43. El polietileno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 38 a 42, en el que el polietileno tiene un D50 de como máximo 350 μm , por ejemplo como máximo 300 μm , por ejemplo como máximo 250 μm , y un contenido de Si de como máximo 60 ppm en peso, por ejemplo como máximo 55 ppm en peso, por ejemplo como máximo 50 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 60 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 55 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 50 ppm en peso.

10 44. El polietileno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 38 a 43 en la que el polietileno tiene una densidad de por lo menos 940 g/cm^3 , como se mide de acuerdo con ASTM D-1505 a 23 °C.

45. Un artículo que comprende un polietileno preparado de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las declaraciones 1 a 38, o un polietileno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 38 a 44.

15 46. El artículo de acuerdo con la declaración 45, en el que dicho artículo es seleccionado de entre el grupo que comprende películas, tuberías, preferiblemente tuberías PERT (polietileno de resistencia a la temperatura elevada), artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado por inyección extendida, artículos rotomoldeados, tapas y cierres, fibras, láminas, contenedores y espumas. La presente invención suministra un procedimiento para la preparación de un polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, que comprende el paso de: polimerización de etileno en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, un diluyente, opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno, obteniendo de ese modo el polietileno, en el que dicho catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte sólido, un cocatalizador y por lo menos un metaloceno, en el que el soporte sólido de dicho catalizador soportado de metaloceno tiene un área superficial dentro del intervalo desde 100 a 350 m^2/g , y tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 4 μm a 18 μm , por ejemplo desde 4 μm a 15 μm , y siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50; y siendo D50 mediante análisis de difracción láser en un equipo de análisis tipo Malvern.

20

25

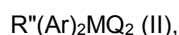
El procedimiento comprende la polimerización de etileno en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, un diluyente como opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno.

30 Como se usa aquí, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que causa el cambio en la rata de una reacción de polimerización. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. La presente invención se relaciona especialmente con catalizadores de metaloceno, en particular con catalizadores soportados de metaloceno.

35 El catalizador de metaloceno se refiere a cualquier complejo de metal de transición, que consiste en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición el 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. La estructura de geometría del metaloceno puede ser variada para adaptarse a la densidad específica del producto, dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio individual de metal, lo cual permite mayor control de la ramificación y distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena creciente de polímero.

40

En una realización de la presente invención, el catalizador de metaloceno es un compuesto de las fórmulas (I) o (II)



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

en el que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M, los cuales pueden ser iguales o diferentes uno de otro;

50 en el que Ar es un anillo, grupo o fragmento aromático y en el que cada Ar es seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI), y fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede ser opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de

carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P;

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

5 en el que cada Q es seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarboxi 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 de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P; y

10 en el que R" es un grupo o fragmento divalente que forma puente entre los dos grupos Ar y es seleccionado de entre el grupo que consiste en alquileno C₁-C₂₀, germanio, silicona, siloxano, alquilfosfina, y una amina, y en el que dicho R" opcionalmente está sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P. Como se usa aquí, el término "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un fragmento seleccionado de entre el grupo que comprende un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; cicloalquilo C₃-C₂₀; arilo C₆-C₂₀ aril; alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, o cualquier combinación de ellos. Son ejemplos de grupos hidrocarbilo, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo.

20 Como se usa aquí, el término "hidrocarboxi que tiene 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un fragmento con la fórmula hidrocarbilo-O-, en el que el hidrocarbilo tiene 1 a 20 átomos de carbono como se describe aquí. Los grupos hidrocarboxi preferidos son seleccionados de entre el grupo que comprende grupos alquiloxi, alquenoiloxi, cicloalquiloxi o aralcoxi, preferiblemente metoxi, etoxi, butoxi y amiloxi.

25 Como se usa aquí, el término "alquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarburo saturado, de cadena recta o ramificada unido por enlaces sencillos carbono-carbono que tienen 1 o más átomos de carbono, por ejemplo 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 4 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Así, por ejemplo, alquilo C₁₋₁₂ indica un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, 2-metilbutilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena. Los grupos alquilo tienen la fórmula general C_nH_{2n+1}.

30 Como se usa aquí, el término "cicloalquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado. Los grupos cicloalquilo tienen la fórmula general C_nH_{2n-1}. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Así, ejemplos de cicloalquilo C₃₋₆ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, o ciclohexilo.

35 Como se usa aquí, el término "arilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical derivado de un anillo aromático, tal como fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener.

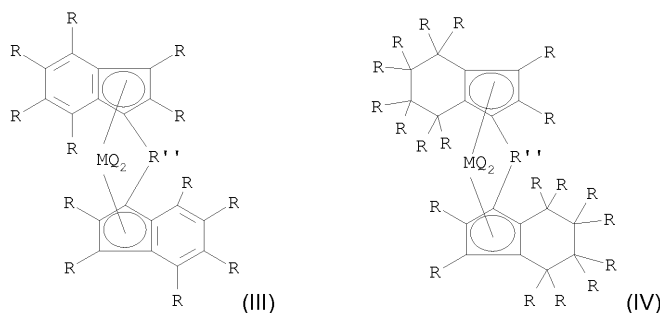
40 Como se usa aquí, el término "alquilarilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo arilo como se define aquí, en el que un átomo de hidrógeno es reemplazado por un alquilo como se define aquí. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo o subgrupo nombrado puede contener.

45 Como se usa aquí, el término "arilalquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo alquilo como se define aquí, en el que un átomo de hidrógeno es reemplazado por un arilo como se define aquí. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Ejemplos de radicales aril C₆₋₁₀ alquilo C₁₋₆ incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo, y similares.

50 Como se usa aquí, el término "alquileno", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a grupos alquilo que son divalentes, es decir con dos enlaces sencillos para unión a otros dos grupos. Los grupos alquileno pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos como se indica aquí. Ejemplos no limitantes de grupos alquileno incluyen metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂-CH₂-), metilmetileno (-CH(CH₃)-), 1-metil-etileno (-

CH(CH₃)-CH₂-), n-propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-metilpropileno (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-), 3-metilpropileno (-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-), n-butileno (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2-metilbutileno (-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-), 4-metilbutileno (-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-), pentileno y sus isómeros de cadena, hexileno y sus isómeros de cadena, heptileno y sus isómeros de cadena, octileno y sus isómeros de cadena, nonileno y sus isómeros de cadena, decileno y sus isómeros de cadena, undecileno y sus isómeros de cadena, dodecileno y sus isómeros de cadena. Cuando se usa un subíndice aquí a continuación de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Por ejemplo, alquileno C₁-C₂₀ se refiere a un alquileno que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono. Ejemplos de átomos de halógeno incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, en los que se prefieren flúor y cloro.

5
10 Preferiblemente, el metaloceno comprende un componente de catalizador de bis-indenilo que forma puente y/o bisindenilo-tetrahidrogenado que forma puente. Más preferiblemente, el metaloceno es seleccionado de entre una de las siguientes fórmulas (III) o (IV):



15 en el que cada R es igual o diferente y es seleccionado independientemente de entre hidrógeno o XR^v en el cual X es elegido de entre el grupo 14 de la Tabla Periódica (preferiblemente carbono), oxígeno o nitrógeno y cada R' es igual o diferente y es elegido de entre hidrógeno o un hidrocarbilo desde 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X, preferiblemente R es un hidrógeno, o grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, tert-butilo; R'' es un puente estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahidrogenados, para impartir estereorigidez, que comprende un radical alquileno C₁-C₄, un dialquil germanio, silicona o siloxano, o un radical alquilsilino o amino; Q es un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, preferiblemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio, y vanadio; y preferiblemente es zirconio.

20 Cada componente de indenilo o tetrahidroindenilo puede estar sustituido con R del mismo modo o de manera diferente, de uno a otro en una o más posiciones de cualquiera de los anillos fusionados. Cada sustituyente es elegido independientemente.

25 Si el anillo ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes tienen que ser no tan voluminosos como para afectar la coordinación del monómero de olefina al metal M. Cualquier sustituyente XR^v en el anillo ciclopentadienilo es preferiblemente metilo. Más preferiblemente, por lo menos uno y más preferiblemente, ambos anillos ciclopentadienilo son no sustituidos.

30 En una realización particularmente preferida, el catalizador de metaloceno comprende un bis-indenilo no sustituido que forma puente y/o un bis-indenilo tetrahidrogenado no sustituido que forma puente.

En otra realización particularmente preferida el catalizador de metaloceno comprende un bis indenilo tetrahidrogenado no sustituido que forma puente.

35 Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden pero no están limitados a dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio (Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp₂HfCl₂); 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 dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) zirconio, y dicloruro de dimetilmtilen [1-(4-tert-butil-2-metilciclopentadienil)](fluoren-9-il) zirconio. Más preferiblemente el metaloceno es dicloruro de etilenbis(tetrahidroindenil)zirconio o difluoruro de etilen-bis(tetrahidroindenil) zirconio.

40 Los catalizadores de metaloceno usados aquí son suministrados sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte orgánico o inorgánico, que químicamente es no reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno.

Los materiales adecuados de soporte para el catalizador soportado incluyen óxidos sólidos inorgánicos, 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 de los grupos 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Ejemplos de tales óxidos mixtos son las sílices-alúminas. Se prefiere al máximo un compuesto de sílice.

- 5 Los soportes preferidos son soportes que contienen sílice, que comprenden por lo menos 20 % en peso de sílice, por ejemplo por lo menos 40 % en peso, por ejemplo por lo menos 50 % en peso de sílice amorfa. El soporte que contiene sílice puede contener también uno o más de alúmina, magnesia, zirconia y similares.

Preferiblemente el soporte es un soporte de sílice, es decir esencialmente 100 % en peso de sílice, o un soporte de sílice-dióxido de titanio, o un soporte de sílice-alúmina. En el caso de los soportes de sílice-alúmina, el soporte
10 comprende preferiblemente como máximo 15 % en peso de alúmina.

De acuerdo con la invención, el soporte sólido del catalizador soportado de metaloceno es un soporte que tiene un área superficial dentro del intervalo de 100 a 350 m²/g, preferiblemente un soporte poroso que tiene un área superficial dentro del intervalo de 100 a 350 m²/g, preferiblemente un soporte poroso de sílice que tiene un área superficial dentro del intervalo de 100 a 350 m²/g. Los soportes adecuados de sílice son, por ejemplo, sílice amorfa
15 que tiene un área superficial de por lo menos 100 m²/g y como máximo 350 m²/g. Preferiblemente de por lo menos 150 m²/g, más preferiblemente de por lo menos 200 m²/g, preferiblemente como máximo 300 m²/g, por ejemplo desde 100 m²/g a 350 m²/g, por ejemplo desde 150 m²/g a 350 m²/g, por ejemplo desde 200 m²/g a 350 m²/g, por ejemplo desde 200 m²/g a 300 m²/g, preferiblemente desde 250 m²/g a 300 m²/g. El área superficial específica es medida mediante adsorción de N₂ usando la bien conocida técnica BET. Debe entenderse que el área superficial a
20 la que se hace referencia aquí, es el área superficial medida para el soporte sólido, sin ningún activador de catalizador (cocatalizador).

Por ejemplo, el área superficial, junto con el volumen de poro pueden ser medidos mediante porosimetría con nitrógeno, usando un equipo de análisis Autosorb 6 (Quantachrome Corporation, Boynton Beach, Florida, EEUU). Primero, se retiran los gases de las muestras a 350 °C por 4 horas en la estación de retiro de gases del
25 instrumento, antes de una medición. El tubo de muestra (con la muestra despojada de los gases) es transferido a la estación de análisis, sumergido en nitrógeno líquido y se determina una isoterma de nitrógeno. Se calcula un área superficial, usando la teoría de BET tomando puntos de datos en el intervalo P/P₀ de 0,05 a 0,30 (P/P₀ = presión relativa). Se registra un volumen de poro a P/P₀ de 0,98 en la pierna de adsorción.

De acuerdo con la invención, el soporte tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 4 µm a 18 µm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. En algunas realizaciones, el soporte tiene un D50 de como máximo 15 µm. En algunas realizaciones preferidas, el soporte es una sílice amorfa que tiene un D50 de por lo menos 4,0 µm, preferiblemente por lo menos 4,5 µm, más preferiblemente por lo menos 4,0 y como máximo 15,0 µm. Dicho soporte tiene un D50 dentro del intervalo desde 4,0 µm a 18,0 µm, preferiblemente desde 4,0 µm a 15,0 µm. Debe entenderse que el
35 D50 del soporte sólido al que se hace referencia aquí es el D50 medido para el soporte sólido sin ningún activador de catalizador (cocatalizador).

La medición del tamaño de partícula puede ser realizada de acuerdo con la norma internacional ISO 13320:2009 ("Particle size analysis - Laser diffraction methods"). Por ejemplo, el D50 puede ser medido mediante análisis de difracción láser. Los sistemas de difracción láser de Malvern Instruments pueden ser usados de manera ventajosa.
40 Preferiblemente, del tamaño de partícula del soporte es medido mediante análisis de difracción láser en un equipo de análisis tipo Malvern. El tamaño de partícula puede ser medido mediante análisis de difracción láser en un equipo de análisis tipo Malvern después de haber colocado en suspensión en ciclohexano el catalizador soportado. Los sistemas Malvern adecuados incluyen las series Malvern 2000, Malvern MasterSizer (tal como el Mastersizer S), Malvern 2600 y Malvern 3600. Tales instrumentos junto con su manual de operación satisfacen o incluso
45 exceden los requerimientos establecidos dentro de la norma ISO 13320. El Malvern MasterSizer (tal como Mastersizer S) puede ser útil también en la medida que puede medir el D50 más exactamente hacia el extremo inferior del intervalo, por ejemplo para promedios de tamaño de partícula inferiores a 8 µm, aplicando la teoría de Mie, usando medios ópticos apropiados. En algunas realizaciones preferidas, el soporte tiene un D50 de como máximo 25 µm, preferiblemente de como máximo 23 µm, preferiblemente de como máximo 20 µm,
50 preferiblemente de como máximo 18 µm, preferiblemente de como máximo 15 µm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50, según se mide de acuerdo con la norma internacional ISO 13320:2009 ("Particle size analysis - Laser diffraction methods") con el Mastersizer S aplicando la teoría de Mie. Un ejemplo no limitante de un soporte de sílice adecuado que tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 3 µm a 25 µm, puede ser por ejemplo soporte de sílice
55 vendido por PQ Corporation bajo el nombre PD-10001 que tiene un D50 de aproximadamente 12,5 µm y un área superficial de 285 m²/g.

Un tamaño tan pequeño de partícula de catalizador mejora la eliminación de los gases y reduce la incrustación. También, las partículas pequeñas de catalizador mejoran el procedimiento corriente abajo. Además, las partículas de catalizador de pequeño tamaño dan como resultado un polietileno con propiedades mejoradas, y por ello también los artículos preparados a partir de tal polietileno mejorado, exhiben también mejores propiedades.

5 En una realización, el soporte del catalizador soportado de metaloceno es un soporte que tiene un promedio de volumen de poro dentro del intervalo de 1,0 a 3,0 ml/g, y preferiblemente un soporte de sílice poroso que tiene un promedio de volumen de poro dentro del intervalo de 1,0 a 2,5 ml/g. se prefieren los soportes con un volumen de poro de 1,2 a 2,0 ml/g. el volumen de poro es medido mediante desorción de N₂ usando el procedimiento BJH para puros con un diámetro inferior a 1.000 Å. en algunas realizaciones preferidas, el soporte es una sílice amorfa que
10 tiene un promedio de volumen de poro de por lo menos 1,0 y como máximo 3,0 ml/g, preferiblemente por lo menos 1,0 y como máximo 2,5 ml/g, más preferiblemente por lo menos 1,2 y como máximo 2,0 ml/g. los soportes con porosidad demasiado pequeña pueden dar como resultado una pérdida de potencial de índice en fundido y en una menor actividad.

15 En una realización preferida, dicho soporte sólido es un soporte que contiene sílice y dióxido de titanio. Dicho soporte que contiene sílice y dióxido de titanio tiene un área superficial dentro del intervalo de 100 a 350 m²/g. Preferiblemente de por lo menos 150 m²/g, más preferiblemente de por lo menos 200 m²/g, preferiblemente como máximo 350 m²/g y más preferiblemente como máximo 300 m²/g, por ejemplo desde 100 m²/g a 350 m²/g, por ejemplo desde 150 m²/g a 350 m²/g, por ejemplo desde 200 m²/g a 350 m²/g, por ejemplo desde 200 m²/g a 300 m²/g, preferiblemente desde 250 m²/g a 300 m²/g. Dicho soporte que contiene sílice y dióxido de titanio tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 4 µm a 18 µm. Preferiblemente, el soporte que contiene sílice y dióxido de titanio tiene un D50 de como máximo 18 µm, preferiblemente de como máximo 15 µm. Preferiblemente, el soporte que contiene sílice y dióxido de titanio tiene un D50 de por lo menos 4,0 µm, preferiblemente por lo menos 4,5 µm, más preferiblemente por lo menos 4,0 y como máximo 15,0 µm.

25 Preferiblemente dicho soporte que contiene sílice y dióxido de titanio tiene un promedio de volumen de poro de por lo menos 1,0 y como máximo 3,0 ml/g, preferiblemente por lo menos 1,0 y como máximo 2,5 ml/g, más preferiblemente por lo menos 1,2 y como máximo 2,0 ml/g.

30 En una realización preferida, dicho soporte que contiene sílice y dióxido de titanio puede ser preparado mediante un procedimiento que comprende el siguiente paso: adición de titanio a un soporte que contiene sílice, que tiene un área superficial específica desde 100 m²/g a 500 m²/g, preferiblemente 150 a 400 m²/g, más preferiblemente 200 m²/g a 350 m²/g, y que tiene un D50 de por lo menos 3,0 µm y como máximo 25,0 µm; preferiblemente desde 5,0 µm a 23,0 µm, preferiblemente desde 5,0 µm a 20,0 µm, preferiblemente desde 5,0 µm a 18,0 µm, preferiblemente desde 5,0 µm a 15,0 µm; impregnación del soporte con un compuesto de titanio, preferiblemente de la fórmula general seleccionado de entre R³xTi(OR⁴)_y y (R³O)_xTi(OR⁴)_y, en la que R³ y R⁴ son iguales o diferentes y son seleccionados de entre grupos hidrocarbilo que contienen desde 1 a 12 carbonos, halógenos, preferiblemente cloro y flúor, e hidrógeno, y en la que x es 0 a 4, y es 0 a 4 y y+x es igual a 4; para formar un soporte de catalizador que
35 contiene sílice con titanio. En algunas realizaciones preferidas, el soporte que contiene sílice tiene un promedio de volumen de poro de por lo menos 1,0 y como máximo 3,0 ml/g, preferiblemente por lo menos 1,0 y como máximo 2,5 ml/g, más preferiblemente por lo menos 1,2 y como máximo 2,0 ml/g. El soporte que contiene sílice puede estar comercialmente disponible como se describió aquí anteriormente, o puede ser preparado por diferentes técnicas conocidas, tales como pero no limitadas a gelificación, precipitación y/o secado por atomización.

40 Preferiblemente, el soporte que contiene sílice es cargado con uno o más compuestos de titanio seleccionados de entre R³xTi(OR⁴)_y y (R³O)_xTi(OR⁴)_y, en la que R³ y R⁴ son iguales o diferentes y son seleccionados de entre grupos hidrocarbilo que contienen desde 1 a 12 carbonos, halógenos, preferiblemente cloro y flúor, e hidrógeno, y en la que x es 0 a 4, y es 0 a 4 y y+x es igual a 4. El compuesto de titanio es preferiblemente seleccionado de entre el grupo que consiste en tetraalcóxidos de titanio que tienen la fórmula general Ti(OR⁵)₄ en la que cada R⁵ es igual o diferente y puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo que tiene cada uno desde 3 a 5 átomos de carbono, y mezclas de ellos.

45 El/los compuesto(s) de titanio con los cuales se impregna el soporte es/son seleccionado(s) más preferiblemente de entre alquil titanatos, preferiblemente seleccionados de entre por ejemplo Ti(OC₄H₉)₄, Ti(OC₃H₇)₄. Más preferiblemente se usa una mezcla de alquil titanatos, por ejemplo una mezcla de Ti(OC₄H₉)₄ y Ti(OC₃H₇)₄. Más preferiblemente la mezcla tiene una relación en peso de 20/80 de Ti(OC₄H₉)₄ a Ti(OC₃H₇)₄. La impregnación del soporte con alquil titanato es ejecutada preferiblemente introduciendo el/los compuesto(s) de titanio en una suspensión en un diluyente tal como un solvente orgánico, por ejemplo hexano o iso-hexano, o disuelto(s) en un solvente acuoso. Preferiblemente se añade la suspensión gota a gota al soporte. Se mezcla entonces la
50 suspensión preferiblemente durante por lo menos 1 hora, más preferiblemente por lo menos 2 horas.

En una realización, la cantidad final de titanio presente (el contenido de Ti) en el catalizador soportado es por lo menos 0,1 % en peso basado en el peso total del catalizador soportado de metaloceno. El sistema de catalizador soportado resultante tiene preferiblemente un contenido de Ti desde 0,1 a 12 % en peso, preferiblemente desde 0,1 a 10 % en peso, más preferiblemente desde 0,5 a 10 % en peso, por ejemplo desde 1,0 a 10 % en peso, por ejemplo desde 0,5 a 5,0 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de Ti es desde 1,0 a 5 % en peso, más preferiblemente desde 1,0 a 2,5 % en peso, más preferiblemente desde 1,0 a 2,0 % en peso, por ejemplo aproximadamente 1,5 % en peso basado en el peso total del catalizador soportado de metaloceno.

Este procedimiento puede comprender además el paso de secado del soporte de catalizador impregnado con Ti.

Preferiblemente el soporte es secado después de la adición de titanio, preferiblemente mediante calentamiento a una temperatura desde por lo menos 100 °C, preferiblemente de por lo menos 250 °C, más preferiblemente de por lo menos 270 °C. Generalmente este paso dura por lo menos 1 hora, más preferiblemente por lo menos 2 horas, más preferiblemente por lo menos 4 horas. El secado puede tener lugar en una atmósfera de gas inerte y seco y/o aire, preferiblemente nitrógeno. El secado puede ser llevado a cabo en un lecho fluido.

Después de la impregnación y opcional secado, el soporte de catalizador con titanio puede ser almacenado bajo una atmósfera seca e inerte, por ejemplo, nitrógeno, a temperatura ambiente (ambiente).

En otra realización, dicho soporte que contiene sílice y dióxido de titanio puede ser preparado mediante un procedimiento que comprende el siguiente paso: gelificación (es decir coprecipitación) de un precursor de sílice con un precursor de titanio en solución. El precursor de sílice puede ser seleccionado también de entre uno o más del grupo que tiene la fórmula general $R^1_nSi(OR^2)_m$ o $(R^1O)_nSi(OR^2)_m$, en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes y son seleccionados de entre grupos hidrocarbilo que comprenden desde 1 a 12 carbonos, halógenos e hidrógeno, y en la que n es 0 a 4, m es 0 a 4 y m+n es igual a 4.

El precursor de titanio puede ser coprecipitado en cualquier forma desde la cual sea a continuación convertible en óxido de titanio en el gel. Los compuestos adecuados incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos de titanio tales como haluros, nitratos, sulfatos, oxalatos, alquil titanatos, alcóxidos, óxidos, etc. Los compuestos preferidos de titanio son los mismos descritos en el procedimiento de impregnación. La coprecipitación del precursor de titanio y el precursor de sílice puede ser ejecutada en solución, preferiblemente en un ambiente ácido o básico. El soporte coprecipitado del catalizador puede ser obtenido usando los siguientes pasos: coprecipitando precursores de dióxido de titanio y sílice en solución con objeto de generar un gel; envejecimiento del gel; lavado del gel para retirar sales indeseables; secado del gel para obtener el soporte coprecipitado que contiene sílice y dióxido de titanio. El soporte coprecipitado del sistema de catalizador soportado puede ser preparado formando primero un gel, mezclando una solución acuosa del precursor de sílice con una solución del precursor de dióxido de titanio en un ácido fuerte, por ejemplo tal como ácido sulfúrico, donde esta mezcla es realizada bajo condiciones adecuadas de agitación. La concentración del sílice-dióxido de titanio en el gel que se forma puede estar en el intervalo de entre 0,1 a 12 % en peso. En una realización, el pH del gel es desde 3 a 9. Puede emplearse un amplio intervalo de temperaturas de mezcla, este intervalo puede estar desde arriba de 0 °C a alrededor de 80 °C. Después de la formación del gel, puede envejecerse la mezcla. Esto puede ser llevado a cabo a temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 20 °C a menos de 100 °C. Pueden usarse tiempos de envejecimiento de por lo menos 10 minutos, por ejemplo por lo menos una hora. A continuación del envejecimiento, el gel puede ser agitado para producir una pasta que puede ser lavada varias veces con, por ejemplo, agua y por ejemplo, con una solución de sal de amonio o ácido diluido para reducir el contenido de metal alcalino (las sales indeseables) en el gel a por ejemplo menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso. Mientras pueden emplearse diferentes sales de amonio y soluciones de ácido diluido, las sales de amonio preferidas son aquellas tales como nitrato de amonio y sales de amonio de ácidos orgánicos, que se descomponen y volatilizan por secado subsiguiente. Se retira el agua desde el gel de cualquier manera adecuada y por ejemplo mediante lavado con un compuesto orgánico normalmente líquido que es soluble en agua, o mediante destilación azeotrópica empleando un compuesto orgánico por ejemplo etil acetato. Los solventes remanentes pueden ser retirados mediante secado, por ejemplo en aire a por lo menos 110 °C, preferiblemente por lo menos 150 °C, más preferiblemente por lo menos 200 °C. Este paso tarda generalmente por lo menos 1 hora. El secado puede tener lugar en una atmósfera de gas seco e inerte y/o aire, tal como nitrógeno. El secado puede ser llevado a cabo en un lecho fluido. El secado puede ser realizado mediante secado por atomización con objeto de tener soporte que contiene sílice y dióxido de titanio coprecipitados, que tiene un D50 que varía desde 4 µm a 18 µm.

El catalizador soportado de metaloceno es activado con un cocatalizador. El cocatalizador, el cual activa el componente de catalizador de metaloceno, puede ser cualquier cocatalizador conocido para ese propósito, tal como un cocatalizador que contiene aluminio, un cocatalizador que contiene boro o un catalizador fluorado. El cocatalizador que contiene aluminio puede comprender un alumoxano, un alquil aluminio, un ácido Lewis y/o un soporte catalítico fluorado.

En una realización, se usa alumoxano como un agente de activación para el catalizador soportado de metalloceno. Como se usa aquí, el término "alumoxano" y "aluminoxano" son usados de manera intercambiable, y se refieren a una sustancia que es capaz de activar el catalizador de metalloceno. En una realización, los alumoxanos comprenden alquil alumoxanos lineales y/o cíclicos oligoméricos. En una realización adicional, el alumoxano tiene las fórmulas (V) o (VI)

$R^a-(Al(R^a)-O)_x-AIR^a_2$ (V) para alumoxanos lineales oligoméricos; o

$(-Al(R^a)-O)_y$ (VI) para alumoxanos cíclicos oligoméricos

en las que x es 1-40, y preferiblemente 10-20;

en las que y es 3-40, y preferiblemente 3-20; y

10 en las que cada R^a es seleccionado independientemente de entre un alquilo C_1-C_8 , y preferiblemente es metilo. En una realización preferida, el alumoxano es metilalumoxano (MAO).

En una realización preferida, el catalizador de metalloceno es un catalizador soportado de metalloceno-alumoxano que comprende un metalloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte poroso de sílice. Preferiblemente, el catalizador de metalloceno es un catalizador de bis-indenilo que forma puente y/o un catalizador de bis-indenilo tetrahidrogenado que forma puente.

15 Como un cocatalizador adicional pueden usarse uno o más alquil aluminio representados por la fórmula AIR^b_x , en la que cada R^b es igual o diferente y es seleccionado de entre halógenos o de entre grupos alcoxi o alquilo que tienen desde 1 a 12 átomos de carbono y x es desde 1 a 3. Son ejemplos no limitantes tri-etil aluminio (TEAL), tri-iso-butil aluminio (TIBAL), trimetil aluminio (TMA), y metil-metil-etil aluminio (MMEAL). Son especialmente adecuados los trialquilaluminio, siendo los más preferidos trisobutilaluminio (TIBAL) y trietilaluminio (TEAL).

20 El tratamiento del soporte de catalizador con el alumoxano puede ser llevado a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento conocido, conocido por la persona experta en la técnica. De manera ventajosa, se mezcla el alumoxano, preferiblemente MAO, en un diluyente/solvente inerte, preferiblemente tolueno, con el soporte de catalizador. Preferiblemente, la deposición de alumoxano ocurre a una temperatura entre 60 °C a 120 °C, más preferiblemente 80 °C a 120 °C, más preferiblemente 100 °C a 120 °C. Se calcula la cantidad de MAO para alcanzar la carga deseada de aluminio.

El procedimiento puede comprender además el siguiente paso: tratamiento del soporte sólido con un metalloceno.

30 El soporte de catalizador es tratado con un metalloceno bien sea durante el tratamiento con el agente activador de catalizador (procedimiento de un recipiente) o después de él. Puede aplicarse cualquier metalloceno conocido en la técnica, incluyendo una mezcla de diferentes metallocenos. Anteriormente se han descrito aquí metallocenos adecuados.

El soporte es tratado con el metalloceno, de manera ventajosa mediante mezcla del/los metalloceno(s) deseado(s) con el soporte modificado de MAO. Preferiblemente, la mezcla ocurre a temperatura ambiente con una duración de por lo menos 15 min, preferiblemente por lo menos 1 hora, más preferiblemente por lo menos 2 horas.

35 En una realización particular, la relación molar de aluminio, suministrada por el alumoxano, un metal de transición, suministrado por el metalloceno, del catalizador está entre 20 y 200, y por ejemplo entre 30 y 150, o preferiblemente entre 30 y 100.

40 El procedimiento de la invención es ejecutado en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua. Como se usa aquí, el término "reactor de tanque con agitación continua", o "reactor de tanque agitado continuamente" o "CSTR" es conocido en la técnica y se refiere a un tanque que tiene un medio de agitación, en el que se introducen continuamente dentro del tanque uno o más reactivos mientras se retira de manera continua por lo menos una corriente de producto desde el tanque.

45 Un CSTR comprende usualmente un tanque, y un sistema de agitación para mezclar juntos los reactivos. Están presentes tuberías de alimentación y salida, para introducir reactivos y retirar productos. Los reactivos pueden ser introducidos de manera continua dentro de reactor a través de puertos en la parte superior, mientras los productos son retirados de manera continua. El sistema de agitación puede comprender cuchillas de agitación, que son llamadas también agitadores.

La presente invención abarca un procedimiento para producir un polietileno. En una realización, el polietileno puede ser producido en por lo menos un CSTR, por ejemplo por lo menos dos CSTRs conectados en serie.

Preferiblemente, la presente invención abarca un procedimiento para preparar un polietileno en por lo menos un CSTR, bajo condiciones de pasta. Más preferiblemente, la presente invención abarca un procedimiento para preparar un polietileno en por lo menos dos CSTR reactores conectados en serie, bajo condiciones de pasta.

5 Como se usa aquí, el término "pasta" o "pasta de polímero" o "pasta de polimerización" indica sustancialmente una composición de varias fases que incluye por lo menos sólidos de polímero y una fase líquida, donde la fase líquida es la fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como un polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, monómero disuelto tal como etileno, opcionalmente uno o más comonómeros, opcionalmente agentes de control de peso molecular, tal como hidrógeno; agentes antiestáticos; agentes antiincrustación; captosres; y otros aditivos de procedimiento.

10 Como se usa aquí, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferiblemente líquido a las condiciones de presión en el CSTR. Los diluyentes que son adecuados para ser usados de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no están limitados a, diluyentes de hidrocarburo tales como solventes de hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales solventes. Los solventes preferidos son C₁₂ o hidrocarburos saturados inferiores, de cadena recta o cadena ramificada, hidrocarburos C₅ a C₉ saturados alicíclicos o aromáticos o hidrocarburos C₂ a C₆ halogenados. Son ejemplos ilustrativos no limitantes de diluyentes isohexano, hexano, butano, isobutano, pentano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isohexano. Sin embargo, debería ser claro desde la presente invención que pueden aplicarse también otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

La polimerización adecuada de etileno incluye pero no está limitada a homopolimerización de monómero de etileno, copolimerización de etileno y uno o más comonómeros de 1-olefina mayor.

25 Como se usa aquí, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para ser polimerizados con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender pero no están limitados a alpha-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas. Ejemplos de alpha-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, isohexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. El término "copolímero" se refiere a un polímero, que es hecho por la unión de dos tipos diferentes de monómero en la misma cadena de polímero. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que es hecho mediante la unión de monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros. En una realización de la presente invención, dicho comonómero es 1-buteno.

En una realización preferida, los reactivos adecuados para uso en la polimerización comprenden el monómero etileno, isohexano o hexano, como hidrocarburo diluyente, un catalizador soportado de metaloceno, y opcionalmente por lo menos un comonómero tal como 1-buteno.

35 La polimerización puede ser ejecutada sobre un amplio intervalo de temperatura. Preferiblemente, la temperatura está dentro del intervalo de 65 °C a 90 °C. Un intervalo más preferido es desde 70 °C a 85 °C, más preferiblemente desde 73 °C a 85 °C.

La presión del reactor es mantenida preferiblemente variando desde 65 a 1.000 kPa.

40 En una realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender además un paso de prepolimerización que comprende el contacto de etileno con el catalizador de metaloceno. En una realización, dicha prepolimerización es ejecutada en un reactor que tiene un menor tamaño comparado con el reactor de polimerización. Dicha prepolimerización puede ser ejecutada en reactor de bucle o un CSTR.

En una realización de la presente invención, el polietileno tiene una distribución monomodal de peso molecular.

En una realización de la presente invención, el polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular.

45 En una realización preferida de la presente invención, el polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular.

50 Por los términos "polietileno monomodal" o "polietileno con una distribución monomodal de peso molecular" se entiende polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de peso molecular, definida también como curva de distribución unimodal. Por el término "polietileno con una distribución bimodal de peso molecular" o "polietileno bimodal" se entiende polietileno que tiene una curva de distribución que es la suma de dos curvas unimodales de distribución de peso molecular. Por el término "polietileno con una distribución multimodal de peso molecular" o "producto de polietileno multimodal" se entiende polietileno con una curva de distribución que es la suma de por lo menos dos, preferiblemente más de dos curvas unimodales de distribución.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser ejecutado en la presencia de por lo menos un agente antiincrustación.

Como se usa en la presente invención, el término "agente antiincrustación" se refiere al material que previene la incrustación del interior de la pared del reactor.

- 5 En una realización, el agente antiincrustación comprende agentes catiónicos, agentes aniónicos, agentes no iónicos, agentes organometálicos, agentes poliméricos o mezclas de ellos.

Los ejemplos adecuados de agentes catiónicos pueden ser seleccionados de entre sales de amonio cuaternario, de sulfonio o de fosfonio con cadenas de hidrocarburo largas, preferiblemente C₅₋₂₀, por ejemplo sales de cloruro, sulfato, nitrato, o hidrogenofosfato de ellas.

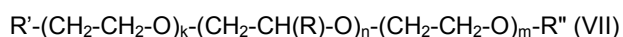
- 10 Los ejemplos de agentes aniónicos adecuados pueden ser seleccionados de entre aceites sulfatados, aceites de amida sulfatados, aceites de ésteres sulfatados, sales de éster sulfúrico y alcohol graso, sales de éster alquil sulfúrico, sales de ácido etilsulfónico y ácido graso, sales de ácido alquil sulfónico, por ejemplo alquil sulfonatos de sodio, sales de ácido alquilnaftaleno-sulfónico, sales de ácido alquilbenceno sulfónico, ésteres fosfóricos, por ejemplo alquil fosfonatos, alquil fosfatos, alquil ditiocarbamatos o mezclas de ellos.

- 15 Los ejemplos de agentes no iónicos adecuados pueden ser seleccionados de entre ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes polihídricos; alcoholes grasos alcoxilados tales como alcoholes grasos etoxilados o propoxilados; ésteres de polietilen glicol (PEG) ácidos grasos y alquilfenoles; ésteres de glicerilo de ácidos grasos y ésteres de sorbitol; productos de adición de óxido de etileno de aminas grasas o amidas de ácidos grasos; productos de adición de óxido de etileno de alquilfenoles; productos de adición de óxido de etileno de alquilnaftoles; polietilen glicol, y ésteres de ácidos grasos de alquildietanolaminas, o mezclas de ellos.

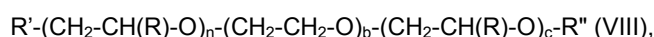
- 20 Los ejemplos de agentes organometálicos adecuados pueden ser seleccionados de entre neoalquil titanatos y zirconatos, o mezclas de ellos.

- Los ejemplos de agentes poliméricos adecuados pueden ser seleccionados de entre compuestos polioxialquilénicos tales como polietilen glicol hexadecil éter; copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; o mezclas de ellos. Por ejemplo, agentes antiincrustación adecuados de copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno pueden comprender uno o más $-(CH_2-CH_2-O)_k-$ donde cada k está en el intervalo desde 1 a 50; y uno o más $-(CH_2-CH(R)-O)_n-$ donde R comprende un grupo alquilo que tiene desde 1 a 6 átomos de carbono y cada n está en el intervalo desde 1 a 50, y terminado por un grupo R' y un grupo R" terminales, donde R' es OH o un alcoxí que tiene desde 1 a 6 átomos de carbono y R" es H o un alquilo que tiene desde 1 a 6 átomos de carbono.

- 30 En una realización, el agente antiincrustación es un polímero de bloque, más preferiblemente un polímero de tribloque. En una realización, el agente antiincrustación es un polímero de bloque de la fórmula general:



o



- 35 en las que R comprende un grupo alquilo; R' y R" son grupos terminales; k es desde 1 a 50; n es desde 1 a 50; m es mayor a o igual a 1; a es desde 1 a 50; b es desde 1 a 50; y c es desde 0 a 50; k y m y a y c pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente R es un grupo alquilo C₁ a C₃. Más preferiblemente, R es un grupo metilo. Preferiblemente, en una realización, k es mayor a 1 y m es mayor a 1. También preferiblemente, en otra realización a es 0 o c es 0. Los grupos R' y R" preferidos incluyen H, OH, grupos alquilo, y alcoxí. Los grupos alquilo preferidos son grupos alquilo C₁ a C₃. Los grupos alcoxí preferidos son grupos alcoxí C₁ a C₃. En las fórmulas (VII) y (VIII) arriba, se prefiere que R' sea OH o un grupo alcoxí, preferiblemente OH o un grupo alcoxí C₁ a C₃. Además, se prefiere que R" sea H o un grupo alquilo, preferiblemente H o un grupo alquilo C₁ a C₃. Un polímero particularmente preferido tiene la fórmula general (IX): R'-(CH₂-CH₂-O)_k-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-(CH₂-CH₂-O)_m-R" (IX), en la que R', R", k, n, y m son independientemente como se definió en cualquier parte anteriormente.
- 45 Un polímero adicional preferido tiene la fórmula general (X): OH-(CH₂-CH₂-O)_k-(CH₂-CH(R)-O)_n-(CH₂-CH₂-O)_m-H (X), en la que R, k, n, y m son independientemente como se definió en cualquier parte anteriormente. Se notará que, en virtud de los pesos moleculares preferidos para el agente antiincrustación y los contenidos preferidos de óxido de etileno el presente agente antiincrustación dados anteriormente, pueden derivarse los valores preferidos para a, b, c, k, n, y m. Preferiblemente, el porcentaje en peso de óxido de etileno en el agente antiincrustación está
- 50 en el intervalo desde 5 a 40 %, más preferiblemente desde 8 a 30 %, incluso más preferiblemente desde 10 a 20 %, más preferiblemente aproximadamente 10 %. En una realización, el copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno tiene un peso molecular (MW) mayor a 1.000 Daltons, preferiblemente mayor a 2.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo desde 2.000-4.500 Daltons.

Ejemplos de agentes antiincrustación adecuados disponibles comercialmente incluyen aquellos bajo la denominación comercial Armostat® (tal como Armostate 300 (N,N-bis-(2-hidroxietil)-alquil (C₁₀-C₂₀) amina), Armostate 410 (bis(2-hidroxietil)cocoamina), y Armostat® 600 (N,N-bis(2-hidroxi-etil)alquilamina) de Akzo Nobel Corporation; aquellos bajo la denominación comercial Chemax X997® (>50 % de cloruro de dicocoalquil-dimetil amonio, aproximadamente 35 % de 1-hexeno, <2 % de isopropanol, y <1 % de hexano); aquellos bajo la designación comercial Atmere 163 (N,N-bis(2-hidroxi-etil) alquilamina) de ICI Americas; aquellos bajo la designación comercial Statsafe 6000 (ácido dodecil bencenosulfónico) de Innospec Limited; aquellos bajo la designación comercial Octastat® 3000 (aproximadamente 40-50 % de tolueno, aproximadamente 0-5 % de propan-2-ol, aproximadamente 5-15 % de DINNSA (ácido dinoniinaftosulfónico), aproximadamente 15-30 % de nafta solvente, aproximadamente 1-10 % de polímero secreto comercial que contiene N, y aproximadamente 10-20 % de polímero secreto comercial que contiene S) de Octel Performance Chemicals; aquellos bajo la designación comercial Kerostate 8190 (aproximadamente 10-20 % de alquenos (polímero con dióxido de azufre), aproximadamente 3-8 % de ácido benceno sulfónico (derivados de 4-sec alquilo C₁₀₋₁₃) y solvente orgánico) de BASF, aquellos bajo la designación comercial Stadis® 450 (aproximadamente 14 % en peso de polibuteno sulfato, aproximadamente 3 % en peso de polímero de aminoetanolepiclorhidrina, aproximadamente 13 % de ácido alquil bencenosulfónico, aproximadamente 70 % en peso de tolueno y cantidades traza de sal de amonio cuaternario de alcohol alquilo alifático y propil alcohol) de E. I. Du Pont de Nemours & Co.; Synperonic PEL121 (copolímero de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, aproximadamente 10 % de óxido de propileno, MW aproximadamente 4.400 Da) de Uniqema, pluronic 31R1 de BASF, y similares. Son ejemplos preferidos de agentes antiincrustación ácido dodecil bencenosulfónico o copolímero de bloque óxido de etileno-óxido de propileno.

Son ejemplos preferidos de agentes antiincrustación para uso en la invención, Synperonic PEL121, Statsafe 6000, Pluronic 31R1, Stadis 450, Chemax X997®.

Preferiblemente, el agente antiincrustación es alimentado al reactor como una composición con un solvente, preferiblemente disuelto en un solvente. Preferiblemente, el solvente es seleccionado de entre compuestos C₄-C₁₀ alifáticos y de olefina. Preferiblemente, el solvente es seleccionado de entre compuestos C₄-C₁₀ insaturados (olefina). En una realización, dicho solvente es seleccionado de entre hexano, isohexano, hexeno, ciclohexano, o heptano.

Preferiblemente, el agente antiincrustación es usado en el reactor en un nivel desde 0,1 a 50 ppm como una función del diluyente en la pasta de polímero, preferiblemente desde 1,0 a 20 ppm, preferiblemente desde 1,0 a 10,0 ppm, preferiblemente desde 2,0 a 6,0 ppm.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de preparar un material mullido de polietileno bimodal que tiene bajo tamaño promedio de partícula.

Un procedimiento de producción de polietileno que tiene bajo tamaño de partícula permite retirar mejor y más fácilmente el diluyente usado en la polimerización. El tamaño pequeño de las partículas de material mullido permite mejor control de los sólidos y el nivel en el reactor, previniendo o reduciendo así problemas de decantación. Además, pueden minimizarse e incluso evitarse conexiones de transferencia y líneas de descarga.

En una realización de la presente invención, el polietileno está en forma de partículas y tiene un D50 que varía desde 100 a 400 µm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. En una realización, el polietileno tiene un D50 de como máximo 350 µm, preferiblemente como máximo 300 µm, preferiblemente como máximo 250 µm.

La medición del tamaño de partícula del polietileno puede ser realizada mediante técnicas de cribado. El cribado puede ser ejecutado con un conjunto de cribas calibradas de acuerdo con ASTM D-1921-89 particle size (sieve analysis) of Plastic Materials, Method A. De modo alternativo, el tamaño de partícula puede ser medido usando mediciones ópticas, preferiblemente con un Camsizer.

En una realización de la presente invención, el "polietileno" o "resina de polietileno" está en forma de un material mullido o un polvo. Para el propósito de esta invención, "resina", "polvo" o "material mullido" están definidos como el material de polímero después de que sale del reactor de polimerización (o reactor final de polimerización en el caso de múltiples reactores conectados en serie).

El polietileno tiene preferiblemente un contenido de Si de como máximo 60 ppm en peso, preferiblemente desde 5 a 60 ppm en peso. El contenido de Si es medido mediante fluorescencia de rayos x (XRF).

En alguna realización preferida el contenido de Si atómico del polietileno es desde 5 a 60 ppm en peso, preferiblemente desde 5 a 55 ppm, más preferiblemente desde 5 a 50 ppm. El contenido de Si es medido mediante fluorescencia de rayos x (XRF) de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1. Preparación de los discos de muestra de polietileno con espesor de 1 mm, para medición del contenido de Si mediante XRF:

5 Se colocan 15 g del polietileno entre 2 láminas de Melimex 401 de 125 μ , lo cual es luego colocado entre dos placas metálicas y comprimido conjuntamente bajo calentamiento a 200 °C. Se ejerce un aumento de presión hasta 400 kPa por 2 minutos en la prensa Carver 2518®. Se enfría entonces la muestra hasta que endurece, luego de lo cual se retiran las láminas de Melimex. Se enrolla la muestra sobre sí misma. Se coloca nuevamente la muestra enrollada entre las láminas de Melimex y se calienta y comprime como anteriormente. La muestra es entonces enrollada nuevamente sobre sí misma y se aplica una vez más calentamiento y presión, excepto que se incluye un molde de aproximadamente 1 mm en el soporte interior de la placa metálica. Se aplica un aumento de presión hasta 400 kPa por 10 minutos. Se enfría la muestra, se libera del molde y luego se perfora para obtener 3 discos de 50 mm en diámetro y 1 mm en espesor.

2. Medición del contenido de Si

Se mide el XRF en un Philips PW 2400 equipado con un tubo de rayos X y un ánodo de cromo usando el software PANanalytical "SuperQ - software for xray analyzers" versión 3.0 y "X40".

15 En este procedimiento se usa un estándar de referencia en la forma de perlas dopadas con Si (preparadas a partir de solución acuosa de 1.000 ppm en peso de Si) para cubrir el intervalo equivalente de contenido de Si de la muestra de polietileno que va a ser medida en cualquier parte desde 0 a 1.050 ppm. La cantidad de Si en estas perlas es determinada mediante su intensidad de fluorescencia usando 22 de software "X40".

20 Los soportes de muestra con la muestra de polietileno son mantenidos bajo vacío. La superficie interna del soporte de muestra está descubierta; no se usa película de retención. Usando el software "SuperQ", se realiza dos veces cada medición de Si y sobre ambas superficies del disco de muestra. Así, se hacen 4 mediciones sobre cada disco de muestra. Los resultados se expresan en ppm.

Nótese que las mediciones tales como D50 y XRF son hechas sobre el polietileno obtenido del reactor (el material mullido), antes de agregar aditivos, extrusión y formación de pellas.

25 La presente invención también abarca polietileno producido de acuerdo con el presente procedimiento. El polietileno de la presente invención es adecuado para una amplia variedad de aplicaciones.

30 La presente invención también abarca polietileno preparado en por lo menos un CSTR en presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, en el que dicho polietileno tiene un D50 que varía desde 100 a 400 μ m, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. Preferiblemente, el polietileno tiene un D50 de como máximo 350 μ m, preferiblemente como máximo 300 μ m, preferiblemente como máximo 250 μ m.

35 La presente invención abarca también polietileno preparado en por lo menos un CSTR en la presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, en el que dicho polietileno tiene un contenido de Si de como máximo 60 ppm en peso, por ejemplo como máximo 55 ppm en peso, por ejemplo como máximo 50 ppm en peso, preferiblemente desde 5 a 60 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 55 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 50 ppm en peso.

40 La presente invención también abarca polietileno preparado en por lo menos un CSTR en la presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, en el que dicho polietileno tiene un D50 que varía desde 100 a 400 μ m, y un contenido de Si de como máximo 60 ppm en peso, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. Preferiblemente, el polietileno tiene un D50 de como máximo 350 μ m, preferiblemente como máximo 300 μ m, preferiblemente como máximo 250 μ m, y un contenido de Si de por ejemplo como máximo 55 ppm en peso, por ejemplo como máximo 50 ppm en peso, preferiblemente desde 5 a 60 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 55 ppm en peso, por ejemplo desde 5 a 50 ppm en peso.

45 Una realización también abarca un polietileno preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en el que el polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular.

Una realización abarca un polietileno que comprende un polietileno preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en el que el polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular y fue preparado en la presencia de 1-buteno como comonomero.

50 Otra realización abarca un polietileno preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la presente invención, en el que el polietileno tiene una distribución monomodal de peso molecular.

Se ha hallado que el polietileno producido de acuerdo con el presente procedimiento tiene una homogeneidad mejorada. El procedimiento suministra ventajas tales como facilidad de procesamiento.

La presente invención también abarca artículos formados que comprenden el polietileno producido de acuerdo con el presente procedimiento. Debido a las propiedades mecánicas mejoradas del polietileno de la presente invención, él es adecuado para una amplia variedad de aplicaciones. Los artículos preferidos son películas, tuberías, preferiblemente tuberías PE-RT (polietileno de resistencia a la temperatura elevada), artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por inyección por soplado extendido, artículos rotomoldeados, tapas y cierres, fibras, láminas, contenedores y espumas. El polietileno de resistencia a la temperatura elevada (PERT), como se define en ISO-1043-1, es una clase de materiales de polietileno para aplicaciones a elevada temperatura, tales como aplicaciones de tuberías para temperatura elevada. Se entiende por el término "polietileno de resistencia a la temperatura elevada" (PERT) el polietileno que es resistente a la temperatura de acuerdo con el estándar EN-ISO 22391 y no requiere aditivos para lograr su función de resistencia a la dilatación.

En otra realización, la invención suministra un artículo que comprende un polietileno preparado preferiblemente en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, usando un procedimiento que comprende el paso de polimerización de etileno en la presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, un diluyente, opcionalmente uno o más comonomeros, y opcionalmente hidrógeno, obteniendo de ese modo el polietileno, en el que el soporte de dicho catalizador soportado de metaloceno tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 3 µm a 25 µm, con D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50; y siendo D50 medido mediante análisis de difracción láser en un equipo de análisis tipo Malvern, y en el que el soporte de dicho catalizador soportado de metaloceno tiene un área superficial dentro del intervalo desde 100 a 500 m²/g.

El siguiente ejemplo no limitante ilustra la invención.

Ejemplos

Los soportes de sílice usados en los siguientes ejemplos, son listados en la tabla 1:

25

Tabla 1

Sílice	PD-10001	PD-10001-Ti	H121C	ES70W
SA (m ² /g)	285	262	790	268
PV (mL/g)	1,57	1,54	0,8	1,52
D50 (µm)	12,5	12,5	15	43
Rango	0,98	0,98	1,16	1,62
Fuente comercial	PQ Corporation	PD-10001 de PQ Corporation, adición de titanio como se describe para INV-2	Asahi Glass Company, Limited	PQ Corporation
Abreviaturas: SA: área superficial; PV: volumen de poro				

Sistema de catalizador soportado de metaloceno:

Catalizador soportado, de la invención 1 (INV-1)

1. Tratamiento con MAO

30 En un matraz de fondo redondo de 500 mL se introdujeron 20 g de sílice PD-10001 seca. Se añadió tolueno y se agitó la suspensión a 100 rpm. Mediante un embudo de goteo se añadió gota a gota MAO (30 % en peso en tolueno) y se calentó la suspensión resultante a 110 °C (reflujo) por 4 horas. Se calculó la cantidad añadida de MAO, para alcanzar la carga deseada de Al. Después del reflujo, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente y se filtró la mezcla a través de una frita de vidrio. Se lavó con tolueno y pentano el polvo recuperado, antes de secarlo bajo presión reducida durante la noche, conduciendo a polvo SMAO de libre fluidez.

35

2. Tratamiento del metaloceno

En un matraz de fondo redondo de 250 mL, en 80 mL de tolueno se suspendieron 9,8 g de la sílice SMAO obtenida anteriormente. Entonces, se añadieron 0,2 g de dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio en una suspensión de 20 mL de tolueno al soporte suspendido que contenía sílice. Se agitó la suspensión resultante a 100 rpm por 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se filtró el catalizador obtenido, se lavó con tolueno y pentano antes de secarlo durante la noche, conduciendo al catalizador INV-1.

Catalizador soportado, de la invención 2 (INV-2)

1. Modificación del soporte

En un matraz de fondo redondo de 250 mL acondicionado bajo un ligero flujo de nitrógeno, se agitaron 25 g de sílice PD-10001 a 60 rpm y se secó a 110 °C durante la noche. Se añadieron entonces 190 mL de hexano seco. Se enfrió a 0 °C la suspensión y se añadieron gota a gota 3,2 mL de VertecBip (relación en peso 20:80 de $Ti(OC_4H_9)_4$ a $Ti(OC_3H_7)_4$) para impregnar el soporte. Se mezcló la suspensión por 20 horas a 0 °C. Se retiró el solvente bajo presión reducida y se secó la sílice resultante, bajo un flujo de nitrógeno a 450 °C por 4 horas. La sílice impregnada con Ti tenía un contenido de Ti de 2 % en peso.

2. Tratamiento de MAO

Se introdujeron 20 g de sílice modificada en un matraz de fondo redondo de 500 mL. Se añadió tolueno y se agitó la suspensión a 100 rpm. Mediante un embudo de goteo se añadió gota a gota MAO (30 % en peso en tolueno) y se calentó la suspensión resultante a 110 °C (reflujo) por 4 horas. Se calculó la cantidad de MAO añadido, para alcanzar la carga deseada de Al. Después del reflujo, se enfrió a temperatura ambiente la suspensión y se filtró la mezcla a través de una frita de vidrio. Se lavó con tolueno y pentano el polvo recuperado, antes de secarlo bajo presión reducida durante la noche.

3. Tratamiento de metaloceno

En un matraz de fondo redondo de 250 mL, se suspendieron en 80 mL de tolueno 9,8 g de la sílice SMAO obtenida anteriormente. Entonces, al soporte suspendido que contenía sílice se añadieron 0,2 g de dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio en una suspensión de 20 mL de tolueno. Se agitó la suspensión resultante a 100 rpm por 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se filtró el catalizador obtenido, se lavó con tolueno y pentano, antes de secarlo durante la noche, conduciendo a un catalizador INV-2.

Catalizador soportado, comparativo 1 (COMP-1)

1. Tratamiento de MAO

Se introdujeron 20 g de sílice H121C seca en un matraz de fondo redondo de 500 mL. Se agregó tolueno y se agitó la suspensión a 100 rpm. Mediante un embudo de goteo se añadió gota a gota MAO (30 % en peso en tolueno) y se calentó la suspensión resultante a 110 °C (reflujo) por 4 horas. Se calculó la cantidad de MAO añadido, para alcanzar la carga deseada de Al. Después del reflujo, se enfrió a temperatura ambiente la suspensión y se filtró la mezcla a través de una frita de vidrio. Se lavó con tolueno y pentano el polvo recuperado, antes de secarlo bajo presión reducida durante la noche, conduciendo a un polvo SMAO de fluidez libre.

2. Tratamiento de metaloceno

En un matraz de fondo redondo de 250 mL, se suspendieron en 80 mL de tolueno 9,8 g de la sílice SMAO obtenida anteriormente. Entonces, se añadieron 0,2 g de dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio en una suspensión de 20 mL de tolueno, al soporte suspendido que contenía sílice. Se agitó la suspensión resultante a 100 rpm por 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, se filtró el catalizador obtenido, se lavó con tolueno y pentano antes de secarlo durante la noche, conduciendo al catalizador COMP-1.

Catalizador soportado, comparativo 2 (COMP-2)

Se produjo catalizador COMP-2 con la misma receta de COMP-1, usando sílice ES70W.

1- Procedimiento para la preparación de polietileno que tiene una distribución monomodal de peso molecular

Se prepararon resinas de polietileno monomodal, en un CSTR. En la tabla 2 se dan las condiciones de reacción así como las propiedades del polietileno.

Tabla 2: condiciones de polimerización

Grados de CSTR monomodal				
Nombre del catalizador	COMP-1	COMP-2	Inv-1	Inv-2
Rendimiento kg PE/hora	5,1	5,2	5,2	5,2
Tibal (ppm)	35	39	42	33
Antiincrustación (Synperonic) (ppm)	4	4,1	4,3	3,5
Kilometraje (g:g)	3.100	5.580	6.293	11.201
Contenido de Si (ppm en peso) medido por XRF	99	56	49	27,5
Etileno (kg/hora)	6	6	6	6
Relación molar H ₂ /C ₂	0,0015	0,0012	0,00013	0,0015
Hexano (kg/hora)	55,5	55,5	55,2	55,3
Temperatura (°C)	83	83	83	83
Tiempo de residencia (horas)	1,27	1,27	1,28	1,27
MI-2 (g/10min)	4,8	3,1	4,5	4,2
Densidad (g/cm ³)	0,961	0,96	0,961	0,961
D50 (µm)	622	549	222	212
Densidad aparente (g/cm ³)	0,41	0,41	0,44	0,42

5 La densidad fue medida de acuerdo con ASTM D-1505 a 23 °C. MI-2 fue determinado de acuerdo con ISO 1133:1997, condición D, a 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg. El D50 de las partículas de polietileno fue determinado mediante técnica de cribado de acuerdo con ASTM D 1921-89 particle size (sieve analysis) de Plastic Materials, Procedimiento A.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de material mullido monomodal de polietileno, que tiene bajo tamaño promedio de partícula, comparado con el procedimiento de comparación. También, el polietileno de acuerdo con la invención tiene reducción en los residuos catalíticos. Los catalizadores de acuerdo con la invención muestran un aumento en la actividad, comparada con el ejemplo comparativo, y la actividad fue incluso por lo menos dos veces más alta que la del catalizador con titanio. El polietileno con bajo tamaño de partícula permitió una mejor y más fácil eliminación del diluyente usado en la polimerización (aquí: hexano). El bajo tamaño de partícula también permitió mejor control de los sólidos y el nivel en el reactor, previniendo o reduciendo de ese modo problemas de sedimentación. Además, se minimizó e incluso se evitaron las conexiones de transferencia y líneas de descarga.

Procedimiento para la preparación de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular

20 Se prepararon resinas de polietileno con distribución bimodal de peso molecular, en dos CSTRs conectados en serie. Estos polietilenos fueron adecuados para preparar películas. En la tabla 3 se dan las condiciones de reacción así como las propiedades del polietileno.

Tabla 3: Condiciones de polimerización

Bimodal	Corrida 1		Corrida 2	
	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2
Catalizador	COMP-1		Inv-2	
Rendimiento kg PE/hora	2,5	4,1	2,6	4,3
Tibal (ppm)	40	39	40	39
Antiincrustación (Synperonic) (ppm)	3,8	3,6	3,1	2,5
Kilometraje (g:g)	4.056	6.650	14.471	22.078

ES 2 669 518 T3

Contenido de Si (ppm en peso) medido por XRF	4,1	1,42	4,2	1,45
Rendimiento kg PE/hora	76	47	22	-
Relación molar H ₂ /C ₂	0,0039	0	0,0037	0
1 buteno (g/hora)	0	76	0	85
Hexano (kg/hora)	38	5,5	36	5,3
Temperatura (°C)	83	75	83	75
Tiempo de residencia (horas)	1,19	1,05	1,23	0,96
MI-2 (g/10min)	14	1,03	16	0,92
Densidad (g/cm ³)	0,966	0,951	0,967	0,950
d50 (µm)	632	862	219	225
BD (g/cm ³)	0,42	0,41	0,41	0,39

La densidad fue medida de acuerdo con ASTM D-1505 a 23 °C. MI-2 fue determinado de acuerdo con ISO 1133:1997, condición D, a 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg. El D50 de las partículas de polietileno fue determinado mediante técnica de cribado de acuerdo con ASTM D 1921-89 particle size (sieve analysis) de Plastic Materials, Method A.

5

El procedimiento de acuerdo con la invención permitió la preparación de material mullido bimodal de polietileno que tiene bajo tamaño promedio de partícula, comparado con el procedimiento comparativo. También, el polietileno de acuerdo con la invención tiene reducción de residuos catalíticos. El catalizador de acuerdo con la invención tuvo una actividad drásticamente mayor, comparada con el catalizador comparativo, y todavía permitió la preparación de polvo de polietileno de tamaño pequeño. El polietileno con bajo tamaño de partícula permitió un mejor y más fácil retiro del diluyente usado en la polimerización (aquí: hexano). El pequeño tamaño de partícula también permitió mejor control de sólidos y nivel en el reactor, previniendo o reduciendo de ese modo problemas de sedimentación. Además, se minimizaron e incluso se evitaron conexiones de transferencia y líneas de descarga. Además, el polietileno bimodal producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, desplegó mejor homogeneidad (menos geles)

10

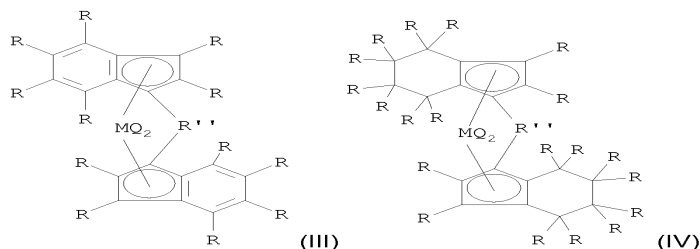
15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de una resina de polietileno en por lo menos un reactor de tanque con agitación continua, que comprende los pasos de: polimerización de etileno en la presencia de por lo menos un catalizador soportado de metaloceno, un diluyente, opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente hidrógeno, obteniendo de este modo la resina de polietileno,
- 10 en el que dicho catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte sólido, un cocatalizador y por lo menos un metaloceno, en el que el soporte sólido tiene un área superficial dentro del intervalo desde 100 a 350 m²/g, y tiene un valor D50 dentro del intervalo desde 4 µm a 18 µm, siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas en un tamaño inferior al D50; y siendo D50 medido mediante análisis de difracción láser en un equipo de análisis tipo Malvern.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al final de dicho procedimiento la resina de polietileno tiene un D50 de por lo menos 100 y como máximo 400 µm; y contenido de Si inferior a 60 ppm en peso.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte que contiene sílice, un alumoxano, y al menos un metaloceno.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno comprende un soporte que contiene sílice y dióxido de titanio, un alumoxano, y al menos un metaloceno.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el catalizador soportado tiene un contenido de Ti desde 0,1 a 10 % en peso basado en el peso total del catalizador soportado de metaloceno, preferiblemente desde 0,5 a 5 % en peso, y más preferiblemente desde 1,0 a 2,5 % en peso.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el soporte sólido de dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno tiene un promedio de volumen de poro de por lo menos 1,0 y como máximo 3,0 ml/g, preferiblemente por lo menos 1,0 y como máximo 2,5 ml/g, más preferiblemente por lo menos 1,2 y como máximo 2,0 ml/g.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador de metaloceno es un compuesto de las fórmulas (I) o (II)
- $$(Ar)_2MQ_2 \text{ (I)}$$
- $$R''(Ar)_2MQ_2 \text{ (II)}$$
- 30 en el que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos que no forman puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos que forman puente;
- 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 uno de otro;
- 35 en el que Ar es un anillo, grupo o fragmento aromático y en el que cada Ar es seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI), y fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógenos, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P;
- 40 en el que M es un metal de transición seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio, y vanadio; y preferiblemente es zirconio;
- en el que cada Q es seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarboxi 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 de entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, y P; y
- 45 en el que R'' es un grupo o fragmento divalente que hace puente entre los dos grupos Ar y es seleccionado de entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, germanio, silicona, siloxano, alquifosfina, y una amina, y en el que dicho R'' está sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente de entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados de entre el grupo que comprende B, Si, S,

O, F, y P.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el metaloceno es un compuesto seleccionado de entre una de las siguientes fórmulas (III) o (IV):



5 en la que cada R en la fórmula (III) o (IV) es igual o diferente y es seleccionado independientemente de hidrógeno o XR^v en el cual X es elegido de entre el grupo 14 de la Tabla Periódica, oxígeno o nitrógeno y cada R' es el mismo o diferente y es elegido de hidrógeno o un hidrocarbilo desde 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X; R" es un puente estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahidrogenados que comprende un radical alquileo C₁-C₄, un dialquil germanio, silicona o siloxano, o un radical alquil fosfina o amina; Q es un
10 halógeno o un radical hidrocarbilo que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio, y vanadio; y preferiblemente es zirconio.

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador de metaloceno comprende un bis-indenilo no sustituido que forma puente y/o un bis-indenilo tetrahidrogenado no sustituido que forma puente.
15

10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el soporte sólido de dicho por lo menos un catalizador soportado de metaloceno tiene una distribución de tamaño de partícula de un valor de intervalo inferior a 2,0, preferiblemente tiene un valor de intervalo de por lo menos 0,9 y como máximo 1,3, en el que el intervalo es definido como:

$$\text{intervalo} = \frac{D90 - D10}{D50}$$

20 siendo D90 definido como el tamaño de partícula para el cual el noventa por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D90;

siendo D10 definido como el tamaño de partícula para el cual diez por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D10;

25 siendo D50 definido como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50; y

siendo los D90, D10 y D50 medidos mediante análisis de difracción láser sobre un equipo de análisis tipo Malvern.

11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el comonomero es 1-buteno.

30 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho procedimiento de polimerización es ejecutado en presencia de por lo menos un agente antiincrustación.

13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho procedimiento es ejecutado en por lo menos dos reactores de tanque con agitación continua conectados en serie.

35 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho diluyente es seleccionado de entre hexano, isohexano, o heptano.

15. Un artículo que comprende una resina de polietileno preparada de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.