

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 118**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2010 PCT/EP2010/051844**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2010 WO10097305**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2010 E 10704142 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 2401308**

54 Título: **Proceso de etapas múltiples para la polimerización de etileno**

30 Prioridad:

**27.02.2009 EP 09153872**  
**06.03.2009 US 209533 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.11.2020**

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)**  
**Brühler Strasse 60**  
**50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**BRITA, DIEGO y**  
**COLLINA, GIANNI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

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

ES 2 796 118 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

Proceso de etapas múltiples para la polimerización de etileno

La presente invención se relaciona con un proceso de suspensión de etapas múltiples para la polimerización de etileno, en particular para la producción de polietileno de distribución de peso molecular amplio, llevado a cabo ante la presencia de un sistema catalizador que comprende un componente catalizador sólido que tiene características químicas y físicas específicas.

La polimerización de suspensión para la preparación de polímeros de etileno es una técnica conocida en donde se usa diluyente de hidrocarburo polimerizable como medio de reacción. Este tipo de polimerización se lleva a cabo, generalmente, en un reactor de flujo turbulento, como un reactor de tubo continuo en la forma de bucle, o en reactores de tanque agitado continuo (CSTR, por sus siglas en inglés). El llamado reactor de bucle es bien conocido y se describe en Encyclopedia of Chemical Technology, 3ra. Edición, vol. 16 página 390. En el reactor de bucle y el CSTR se pueden producir resinas de LLDPE y HDPE.

MWD es una característica particularmente importante para los (co) polímeros de etileno, ya que afecta la conducta reológica y por ende la procesabilidad de la fusión y las propiedades mecánicas finales. Las poliolefinas que tienen un MWD amplio, particularmente acoplado con pesos moleculares promedio relativamente altos, se prefieren en procesamientos de extrusión de alta velocidad y en el moldeo por soplado, condiciones en donde un MWD reducido podría generar una fractura de la fusión. Como consecuencia de esta necesidad, se han desarrollado diferentes métodos para alcanzar esta propiedad.

Uno de estos es el proceso de etapas múltiples basado en la producción de diferentes fracciones diferentes de polímero de peso molecular en cada etapa única, formando, secuencialmente, macromoléculas con diferente longitud en las partículas catalizadoras.

Para ello, se puede usar un reactor de doble bucle donde los dos reactores se conectan en serie en donde se puede producir una fracción de alto peso molecular en el primer reactor de bucle y una fracción de peso molecular bajo en el segundo reactor de bucle. De esta manera, se produce un polímero bimodal o un polímero que tiene una distribución del peso molecular amplia. En un reactor de doble bucle donde se conectan dos reactores en paralelo, se produce un producto monomodal o bimodal.

La preparación del polietileno multimodal en un reactor de doble bucle con los reactores conectados en serie se describe por ejemplo en EP0649860. El etileno se inyecta con el comonomero en el primer reactor de bucle, así como el sistema catalítico (es decir, el catalizador precontactado con el agente activador). Los comonomeros adecuados, que se pueden usar, incluyen alfa olefinas con entre 3 y 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 hexeno. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 120 °C, preferiblemente entre 60 y 110 °C, y a una presión entre 1 y 100 bares, preferiblemente entre 30 y 50 bares. El flujo de polímero de etileno obtenido en el primer reactor se transfiere al segundo reactor mediante una o más patas de depósito del primer reactor, por ejemplo, mediante el uso de dos patas de depósito (cada una rellena de manera independiente con la suspensión que proviene del reactor, los sólidos se concentran por depósito y descarga de gravedad).

Se puede preparar un polietileno multimodal mediante una secuencia de reacción de etapas múltiples que comprende etapas de polimerización de suspensión sucesivas llevadas a cabo en condiciones de reacción diferentes predeterminadas en reactores de tanque agitado continuo respectivos dispuestos en series para obtener fracciones de polietileno respectivas que tienen diferentes pesos moleculares. En este caso, los monómeros y un regulador de masa molar, preferiblemente hidrógeno, se polimerizan en primer lugar en un primer reactor en condiciones de primera reacción en presencia del medio de suspensión y un catalizador adecuado, preferiblemente un catalizador Ziegler, luego se transfieren a un segundo reactor y se polimerizan en condiciones de una segunda reacción y, si el polietileno que se debe preparar es por ejemplo trimodal, se transfieren a un tercer reactor y se polimerizan en condiciones de tercera reacción, donde las condiciones de la primera reacción difieren de las condiciones de la segunda y la tercera reacción para obtener tres fracciones de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares. Esta diferencia en el peso molecular en diferentes fracciones de polímero de etileno se evalúa normalmente a través del peso molecular promedio  $M_w$ .

El polietileno suele producirse como un polvo de resina de morfología irregular que se remueve del reactor y se extruye en gránulos de morfología regular antes de ser vendido. Típicamente, un extrusor trabaja fusionando y homogeneizando el polvo de resina y forzándolo a través de orificios antes de cortarlo para formar gránulos. Los gránulos se convierten, posteriormente en la forma deseada dependiendo de las aplicaciones finales como tubo, fibras, y artículos moldeados.

Independientemente de la tecnología utilizada, un problema típicamente asociado con los procesos de este tipo es que las diferentes condiciones de polimerización utilizadas en dos o más etapas pueden derivar en la producción de productos no suficientemente homogéneos, especialmente en casos de distribución del peso molecular muy amplio de resinas finales. De hecho, es difícil obtener productos que tienen una distribución muy amplia del peso molecular que cuando se someten a un proceso de transformación, generan productos con un número bajo de partículas sin fusionar (geles). Aunque para algunos usos finales / aplicaciones esto puede representar únicamente un problema estético, en algunos campos como el de los tubos, y en particular tubo a presión, el problema es también técnico

porque las irregularidades a raíz de la presencia de partículas sin fundir pueden ser responsables de las fallas mecánicas. Además, sería importante que el catalizador pueda impartir características mecánicas al polímero para lograr una buena estabilidad de burbuja en la fabricación películas sopladas.

De conformidad con EP1611175 B1, el problema puede resolverse supuestamente solo en tecnología de reactor de bucle usando un catalizador Ziegler-Natta que tiene una distribución de tamaño de partícula D50 menor que 20  $\mu\text{m}$  y mayor que 5  $\mu\text{m}$ . De conformidad con dicho documento, el uso de un catalizador Ziegler-Natta que tiene dicha granulometría permite obtener una cantidad menor de partículas poliméricas grandes y una mayor densidad a granel del polímero, lo que también resulta en una eficiencia de depósito más alta. Además, debido al tamaño de partícula promedio más pequeño, aumentarían el tiempo de residencia del sólido y la productividad. Sin embargo, este documento no hace mención al problema de homogeneidad y actividad en diferentes tipos de reactores, como, reactores de tanque agitado continuo (CSTR), y, de hecho, el solicitante experimentó que la solución propuesta en el documento no genera mejora alguna en la tecnología basada en CSTR. Por otro lado, los experimentos descritos en EP1611175 B1 no contienen información alguna sobre las características del catalizador además de su tamaño. Por lo tanto, dicho documento no es de ayuda al intentar encontrar una solución versátil aplicable a diferentes tipos de reactores. EP0057420 A2 describe procesos de polimerización de suspensiones relacionados con mejorar la estabilidad de burbuja en películas.

El solicitante ha descubierto que el proceso de suspensión de etapas múltiples llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende un componente con algunas características físicas y químicas puede producir un polímero de etileno con MWD amplio y buenas propiedades mecánicas, sin mostrar o minimizar los problemas de homogeneidad anteriormente mencionados, a la vez que se mantienen buenas actividades de polimerización.

Por lo tanto, constituye un objeto de la presente invención un proceso de suspensión para preparar un polímero de etileno que tiene una relación de flujo de fusión F/P, que es la relación entre el valor del índice de fusión medido de conformidad con la condición «F» de ASTM 1238 y el valor del índice de fusión medido de conformidad con la condición «P» de ASTM 1238 de más de 25, llevada a cabo en dos o más etapas de polimerización a temperaturas en el intervalo de 60 a 120  $^{\circ}\text{C}$ , en donde al menos dos de dichas etapas de polimerización se llevan a cabo en cantidades diferentes del regulador del peso molecular, donde dicho proceso se lleva a cabo en presencia de (A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno, en partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica donde la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y el diámetro promedio oscila entre 8 y 25  $\mu\text{m}$  y tienen una porosidad ( $P_F$ ), medida por el método de mercurio y debido a poros con radios iguales que o menores que 1  $\mu\text{m}$ , de al menos 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  y un área de superficie determinada por el método BET menor que 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , y (B) de un compuesto de organoaluminio.

Preferiblemente, la porosidad ( $P_F$ ) es mayor que 0,4  $\text{cm}^3/\text{g}$  y oscila preferiblemente entre 0,4 y 1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , más preferiblemente entre 0,45 y 0,9.

Preferiblemente, el componente catalizador sólido (A) se caracteriza por un área de superficie determinada por el método BET, que oscila entre 30 y 80  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La porosidad medida por el método BET comprende, generalmente, entre 0,1 y 0,7, preferiblemente entre 0,15 y 0,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

En un aspecto preferido, el componente catalizador de la invención comprende un compuesto Ti que tiene al menos un enlace Ti-halógeno soportado en cloruro de magnesio que es preferiblemente dicloruro de magnesio y más preferiblemente dicloruro de magnesio en forma activa. En el contexto de la presente solicitud, el término cloruro de magnesio significa compuestos de magnesio que tienen al menos un enlace de cloruro de magnesio.

En el componente catalizador de la invención, el valor de radio de poro promedio, para la porosidad debido a poros de hasta 1  $\mu\text{m}$  es mayor que 0,06  $\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor que 0,08  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente en el rango de 0,0850 y 0,18  $\mu\text{m}$ .

Las partículas del componente sólido (A) tienen, preferiblemente, una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 8 y 35  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ , y especialmente entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ . Como partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica, ellas están destinadas donde la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5, preferiblemente menor que 1,3.

El dicloruro de magnesio en la forma activa se caracteriza por un espectro de rayos X en donde la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del cloruro no activo (celosía con distancia de 2,56 $\text{\AA}$ ) se ve disminuida en intensidad y ampliada de modo que se fusiona, total o parcialmente, con la línea de reflexión que cae en la distancia de celosía ( $d$ ) de 2,95 $\text{\AA}$ . Cuando se fusiona por completo, el pico amplio único generado tiene un máximo de intensidad que cambia hacia ángulos menores que aquellos de la línea más intensa.

Los componentes sólidos de la invención pueden comprender un compuesto donador de electrones (donador interno), seleccionado, por ejemplo, entre otros, de ésteres, aminas y cetonas. De haber, es aconsejable usar pequeñas cantidades de donador, para generar relaciones molares ED/Ti en el componente catalizador sólido final menores que 1, preferiblemente menores que 0,5 y en algunos casos, no incluir cualquier cantidad de compuesto donador de electrones para que esté ausente en el componente catalizador sólido final (A).

Los compuestos de titanio preferidos tienen la fórmula  $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$ , donde n es un número entre 0 y 3 inclusive, y es la valencia de titanio,  $R^{II}$  es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono y X es halógeno. En particular  $R^{II}$  puede ser etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo, (bencilo); X es preferiblemente cloro.

- 5 Si y es 4, n varía preferiblemente entre 0 y 2; si y es 3, n varía preferiblemente entre 0 y 1. Se prefiere, especialmente,  $TiCl_4$ .

La preparación del componente catalizador sólido se puede realizar de conformidad con varios métodos.

- 10 Un método adecuado para preparar los componentes esféricos anteriormente mencionados comprende una etapa en la que un compuesto  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ , donde  $0,3 \leq m \leq 1,7$  y  $R^{III}$  es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono reacciona con el compuesto de titanio mencionado de la fórmula  $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$ , en donde n, y, X y  $R^{II}$  tienen el mismo significado anteriormente definido.

- 15 En este caso,  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  representa un precursor de dihaluro de Mg. Los precursores  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  adecuados pueden prepararse, generalmente, mediante la sujeción de los precursores que tienen un monto más alto de alcohol a un proceso de desalcoholización térmica y/o química. El proceso de desalcoholización térmica se lleva a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas entre 50 y 150 °C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor que oscila entre 0,3 y 1,7. Se describe un proceso de este tipo en EP 395083.

- 20 Los precursores que se deben desalcoholizar se obtienen mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que opera en condiciones de agitación a temperatura de fusión del aducto (100-130 °C). Posteriormente, la emulsión se enfría rápidamente, causando la solidificación del aducto en la forma de partículas esféricas. Los métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se informan, por ejemplo, en USP 4,469,648, USP 4,399,054, y WO98/44009. Otro método utilizable para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito en, por ejemplo, USP 5,100,849 y 4,829,034.

- 25 En la etapa de reacción entre el compuesto de titanio y el precursor de  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ , la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor; preferiblemente la relación es mayor que 3. Aún más preferiblemente, se usa un gran exceso de compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluros de titanio, en particular,  $TiCl_4$ . La reacción con el compuesto Ti se puede llevar a cabo mediante la suspensión del aducto en  $TiCl_4$  frío (generalmente, 0°C); la mezcla se calienta hasta 80 - 140 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 - 8, preferiblemente entre 0,5 y 3 horas. El exceso de compuesto de titanio se puede separar a temperatura altas mediante filtración o sedimentación y extracción.

- 30 Asimismo, la distribución del tamaño de partícula es estrecha, y SPAN de las partículas catalizadoras se encuentra entre 0,7 y 1,3, preferiblemente entre 0,8 y 1,2. SPAN es el valor de la relación

$$\frac{P90 - P10}{P50},$$

- 35 en donde P90 es el valor del diámetro de modo que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro menor que el valor; P10 es el valor del diámetro de modo que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro menor que el valor y P50 es el valor del diámetro de modo que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro menor que dicho valor.

- 40 De conformidad con otro método preferido, el componente catalizador (A) se puede obtener mediante un proceso que comprende (a) la desalcoholización térmica de aductos  $MgCl_2 \cdot pEtOH$  hasta la formación de aductos en donde el contenido de alcohol se reduce a valores menores que 2 y preferiblemente comprenden entre 0,5 y 1,5 moles por mol de dihaluro de magnesio, (b) el tratamiento de dicho aducto térmicamente desalcoholizado con reactivos químicos capaces de reaccionar con los grupos OH del alcohol y de otra desalcoholización del aducto hasta que el contenido se reduce a valores que suelen ser menores que 0,5 moles y (c) la reacción de dicho aducto químicamente desalcoholizado con un compuesto Ti de fórmula  $Ti(OR^{II})_nX_y$ , donde X,  $R^{II}$ , e y tienen los mismos significados descritos anteriormente y n puede oscilar entre 0 y 4. Los aductos también se pueden desalcoholizar en gran medida, reduciendo el contenido de alcohol a valores menores que 0,05 moles.

- 50 El tratamiento con los agentes químicos de desalcoholización se lleva a cabo usando una cantidad de dicho agente que es lo suficientemente grande para reaccionar con los grupos OH presentes en el alcohol contenido en el aducto. Preferiblemente, el tratamiento se lleva a cabo utilizando un exceso ligero de dicho agente, que se remueve posteriormente antes de la reacción del compuesto de titanio con el soporte obtenido.

- 55 En caso que la desalcoholización química del aducto  $MgCl_2 \cdot pROH$  se lleve a cabo usando agentes que tienen una actividad reductora, por ejemplo, un compuesto Al-alquilo, como Al-trietilo, el compuesto obtenido, antes de la reacción con el compuesto de titanio, se puede tratar con un agente de desactivación, por ejemplo,  $O_2$ , para desactivar el Al-trietilo posiblemente presente y evitar así la reducción del compuesto de titanio.

El tratamiento con los agentes desactivadores se evita cuando uno desea reducir, al menos parcialmente, el

compuesto de titanio. Si, por otro lado, uno desea reducir el compuesto de titanio en gran medida, el proceso para preparar el componente catalizador puede comprender, ventajosamente, el uso de agentes reductores.

En la etapa de reacción (c), el compuesto de titanio se usa, preferiblemente, en exceso respecto del compuesto de magnesio que deriva de la etapa (b). Cuando se usa un compuesto de titanio en donde n es 4, el catalizador debe ser tratado con un compuesto que tiene capacidad de halogenación para formar los compuestos catalizadores de titanio que tienen al menos un enlace Ti-halógeno. Estos compuestos son comunes en la técnica y están representados, por ejemplo, por  $\text{SiCl}_4$ , hidrocarburos halogenados, compuestos de alquil aluminio halogenados.

El componente catalizador (B) de la invención se selecciona de compuestos Al-alquilo posiblemente halogenados. En particular, se selecciona de compuestos Al-trialquilo, por ejemplo, se prefieren Al-trimetilo, Al-trietilo, Al-tri-n-butilo, Al-triisobutilo. La relación Al/Ti es mayor que 1 y está compuesta generalmente de entre 5 y 800.

Los componentes (A)-(B) anteriormente mencionados se pueden colocar en el reactor por separado; allí, en condiciones de polimerización, pueden explotar su actividad. Puede ser ventajoso llevara cabo un pre-contacto de los componentes anteriores, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un período de tiempo entre 0,1 y 120 minutos, preferiblemente en el rango entre 1 y 60 minutos. El pre-contacto se puede realizar en un diluyente líquido a una temperatura que oscila entre 0 y 90 °C, preferiblemente entre 20 y 70 °C.

El sistema catalizador así formado se puede usar directamente en el proceso de polimerización de la invención o, alternativamente, puede estar pre-polimerizado de antemano.

Como se explicó, el proceso de la presente invención para la preparación de polietileno de peso molecular amplio comprende al menos dos etapas de polimerización llevadas a cabo en diferentes cantidades del regulador del peso molecular. Como se mencionó, el proceso se puede llevar a cabo en un reactor de tanque agitado continuo o en un reactor líquido de circuito completo. Independientemente de la técnica del proceso, el hidrógeno es el regulador de peso molecular preferido.

Cuando se usan reactores líquidos de circuito completo, el diluyente de suspensión de hidrocarburo es, preferiblemente, isobutano, pero también otros diluyentes de hidrocarburo conocidos en esta técnica, como hexano, heptano o mezclas de estos. En este sentido, es preferible que el presente proceso se lleve a cabo de conformidad con el proceso de EP 0649860, como se describió anteriormente. Preferiblemente, se mantiene una baja concentración de hidrógeno en el primer reactor, por ejemplo, entre 0 y 0,1 % en volumen, y una concentración alta de hidrógeno en el segundo reactor, por ejemplo, entre 0,5 y 2,4 % en volumen.

Preferiblemente, la presión del reactor oscila entre 30 y 55 bares, más preferiblemente, entre 40 y 50 bares. La presión del reactor controla, hasta cierto punto, la cantidad de suspensión que se extrae del reactor. A continuación, se resume una realización de un proceso de reactor de doble bucle. El proceso es un proceso continuo. El etileno se polimeriza en isobutano en presencia de un comonomero, por ejemplo, hexeno-1, hidrógeno, catalizador, agente activante y agente antiincrustante. La suspensión circula gracias a una bomba en el reactor que consiste, básicamente, de secciones de tubo encamisadas verticales conectadas a través de codos. El calor de polimerización es removido mediante una camisa de refrigeración con agua. El polietileno se extrae del reactor con algo de diluyente a través de las patas de depósito y las válvulas de descarga discontinua. Solo se retira una pequeña fracción del flujo total en circulación. Se mueve a una sección de desgasificación polimérica en donde aumenta el contenido sólido.

Cuando se usan reactores de tanque agitado continuo, el proceso de polimerización se lleva a cabo, preferiblemente, con la mayor concentración de hidrógeno fijada en el primer reactor. En los otros reactores, la concentración de hidrógeno se reduce preferiblemente de manera gradual para que la concentración de hidrógeno usada en el tercer reactor sea más baja respecto de la concentración de hidrógeno usada en el segundo reactor. El medio de suspensión es, típicamente, un hidrocarburo saturado que es líquido en condiciones de polimerización. Preferiblemente, cuando se usan tres reactores, en el segundo reactor y en el tercer reactor se usa una concentración de comonomero predeterminada, que aumenta, preferiblemente, del segundo reactor al tercer reactor. Como se indicó anteriormente, en los procesos donde se prepara una fracción de copolímero de etileno, preferiblemente en el segundo reactor y en el tercer reactor, se usa el etileno como monómero y como comonomero, se usa, preferiblemente, una olefina que tiene entre 4 y 8 átomos de carbono.

La distribución de masa molecular de la composición de moldeo de polietileno de la presente invención puede ser trimodal. De esta manera, es posible obtener la combinación ventajosa de propiedades mencionada anteriormente sin complicar, de manera excesiva, el proceso de producción al brindar tres reactores en serie y que contienen, ventajosamente, las dimensiones de la planta. Por lo tanto, para preparar una composición de moldeo de polietileno trimodal, la polimerización de etileno se lleva a cabo, preferiblemente, en un proceso de suspensión continuo llevado a cabo en tres reactores conectados en serie, donde las condiciones de reacción preferiblemente diferentes se fijan en los tres reactores, respectivamente. Por lo tanto, en el primer reactor, los componentes catalizadores (A) y (B) son colocados, preferiblemente, junto con un medio de suspensión, etileno e hidrógeno. Preferiblemente, no se introduce comonomero en el primer reactor. La suspensión del primer reactor es transferida a un segundo reactor donde se agregan etileno, hidrógeno y preferiblemente también una cantidad predeterminada de comonomero, por ejemplo, 1-buteno. La cantidad de hidrógeno colocada en el segundo reactor se reduce, preferiblemente, en comparación con la cantidad de hidrógeno colocado en el primer reactor. La suspensión del segundo reactor se transfiere al tercer reactor. En el tercer reactor, se introducen etileno, hidrógeno y preferiblemente, una cantidad predeterminada de comonomero,

por ejemplo, 1-buteno, en una cantidad mayor que la cantidad de comonomero usado en el segundo reactor. La cantidad de hidrógeno colocada en el tercer reactor se reduce en comparación con la cantidad de hidrógeno en el segundo reactor. De la suspensión de polímero que sale del tercer reactor, el medio de suspensión se separa y el polvo polimérico resultante se seca y preferiblemente, se granula.

- 5 El polietileno se obtiene mediante polimerización de los monómeros, preferiblemente a temperaturas en el rango entre 70 y 90 °C, preferiblemente de 80 a 90 °C, a una presión preferida en el rango de 2 a 20 bares, preferiblemente de 2 a 10 bares.

10 Como ya se mencionó, los catalizadores de la presente invención pueden combinar actividad alta con la capacidad de producir un número bajo de geles en los polímeros de etileno con una distribución molecular amplia y buenas propiedades mecánicas evidenciadas por una buena estabilidad de burbuja. En particular, los (co) polímeros de etileno producidos con el proceso de la invención tienen una relación del índice de fusión F/P mayor que 28 y en particular, mayor que 30. La versatilidad del catalizador permite obtener estas propiedades tanto en CSTR como en la técnica del reactor de circuito completo.

15 Dependiendo del peso molecular final del etileno de peso molecular amplio, se puede usar el (co) polímero para una variedad de aplicaciones como extrusión (película, tubos) o moldeo por inyección para producir partes terminadas, simétricas, preferiblemente rotativas, moldeadas por inyección, por ejemplo, cierres para partes o botellas plásticas moldeadas por soplado.

Los siguientes ejemplos se brindan para describir la presente invención de manera no limitante.

**Caracterización**

20 Las propiedades son determinadas de conformidad con los siguientes métodos: densidad: medida a 23 °C de conformidad con la ISO 1183, en [g/cm<sup>3</sup>];

Las propiedades son determinadas de conformidad con los siguientes métodos:

- Porosidad y área de superficie con nitrógeno: son determinados de conformidad con el método B.E.T. (aparato usado SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).
- 25 • Porosidad y área de superficie con mercurio:

La medición se realiza usando un «Porosímetro serie 2000» de Carlo Erba.

30 La porosidad es determinada mediante absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación se usa un dilatómetro calibrado (diámetro de 3 mm) CD<sub>3</sub> (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío (1·10<sup>-2</sup> mbar). Se coloca una cantidad ponderada de muestra en el dilatómetro. El aparato se coloca, posteriormente, en vacío alto (<0,1 mm de Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta, posteriormente, a un depósito de mercurio y se permite que el mercurio fluya lentamente hacia él hasta alcanzar el nivel marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba de vacío se cierra y la presión de mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm<sup>2</sup>. Bajo el efecto de la presión, el mercurio ingresa en los poros y el nivel disminuye de conformidad con la porosidad del material.

35 La porosidad (cm<sup>3</sup>/g), tanto total como debido a poros hasta 1mm, la curva de distribución de poros y el tamaño de poro promedio son calculados directamente de la curva de distribución de poros integral que es una función de la reducción del volumen de mercurio y los valores de presión aplicados (todos estos datos son suministrados y elaborados por la computadora asociada a un porosímetro que está equipado con un programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba).

|   |                             |                            |
|---|-----------------------------|----------------------------|
| - | <u>Índice de flujo MIF:</u> | Condición F de ASTM-D 1238 |
| - | <u>Índice de flujo MIP</u>  | Condición P de ASTM-D 1238 |
| - | <u>Densidad a granel:</u>   | DIN-53194                  |

40 **EJEMPLO 1**

**Preparación del componente sólido (A)**

**Preparación del aducto esférico MgCl<sub>2</sub>-EtOH**

45 Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contiene aproximadamente 3 moles de alcohol que tienen una forma esférica y un tamaño promedio de aproximadamente 12 mm en virtud del método descrito en el ejemplo 2 de USP 4,399,054.

El soporte esférico, preparado de conformidad con el método general, se sometió a un tratamiento térmico, en flujo de N<sub>2</sub> a un intervalo de temperatura entre 50 y 150 °C hasta que se obtuvieron las partículas esféricas que tienen un contenido de etanol residual de aproximadamente un 25% (1,1 mol de etanol por cada mol de MgCl<sub>2</sub>).

5 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 2 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de  $TiCl_4$  a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura se agregaron 70 g de un aducto  $MgCl_2/EtOH$  esférico que contenía un 25% en peso de etanol y se preparó como se describió anteriormente. La temperatura se elevó a 140 °C en 2 horas y se mantuvo durante 60 minutos. Posteriormente, se discontinuó con la agitación, se permitió que el producto sólido se asiente y se extrajo. El residuo sólido se lavó una vez con heptano a 80 °C y cinco veces con hexano a 25 °C y se secó al vacío a 30 °C y se analizó.

La porosidad de Hg fue de 0,574  $cm^3/g$ , con un radio poral promedio de 0,1546 mm mientras que el área de superficie fue de 65 $m^2/g$ .

**Polimerización de etileno**

10 La polimerización de etileno se llevó a cabo en un proceso continuo en tres reactores agitados de manera continua conectados en serie. El catalizador preparado como se describió anteriormente, se colocó en el primer reactor en una cantidad de 14,3 mmol/h., junto con hexano suficiente como medio de suspensión, trietilaluminio como cocatalizador, etileno e hidrógeno. La cantidad de etileno y la cantidad de hidrógeno se fijaron para que la relación  $H_2/C_2$  fuera 3,78. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo a una temperatura de 84°C. La suspensión del primer reactor se transfirió, posteriormente, a un segundo reactor donde la relación  $H_2/C_2$  fue de 0,13 y también se introdujeron 450 g/h de 1-buteno mediante material disuelto en un medio de suspensión recirculado. La polimerización en el segundo reactor se llevó a cabo a una temperatura de 85 °C. La suspensión del segundo reactor se transfirió mediante una despresurización intermedia de  $H_2$ , mediante la cual la relación de  $H_2/C_2$  en el tercer reactor fue de 0,001. Asimismo, en el tercer reactor, se introdujo una cantidad de 3700 g/h de 1-buteno. La polimerización en el tercer reactor se llevó a cabo a una temperatura de 85 °C. El medio de suspensión se separó de la suspensión polimérica dejando el tercer reactor y el polvo polimérico restante se secó y granuló. Los resultados de la polimerización se informan en la Tabla 1.

**Ejemplo comparativo 1.**

25 La polimerización se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 1 con la única diferencia de que el componente catalizador (A) era un catalizador granular que tiene un área de superficie BET de 322  $m^2/g$ . Los resultados de la polimerización se informan en la Tabla 1.

**Ejemplo 2- Polimerización en un proceso de suspensión de doble bucle**

El catalizador preparado como se describe en el Ejemplo 1 se probó en una planta de polimerización que opera en fase de suspensión. El proceso implementado consistió de dos reactores de bucle conectados en serie.

30 Se usó isobutano como diluyente hidrocarburo para la polimerización, mientras que se introdujeron, de manera continua, etileno, 1-hexeno, hidrógeno, alquil aluminio (triisobutilaluminio) y el catalizador anterior en el primer reactor de bucle. En la primera etapa se formó un copolímero, luego, la mezcla se extrajo de manera continua del primer reactor y se introdujo en el segundo bucle, donde también se colocaron etileno e hidrógeno y la polimerización se llevó a cabo para formar el producto final deseado.

35 La suspensión se extrajo de manera continua del segundo reactor y se sometió a una reducción final en presión y extracción por vapor para evaporar los reactivos y el disolvente. La composición se recuperó en la forma de un polvo que se sometió a secado. Las condiciones de la polimerización se especifican en la Tabla 2.

La resina obtenida en la presente realización resultó particularmente útil para aplicaciones de película.

**TABLA 1**

| Ej.     | Actividad (Kg/g) | Densidad granel Kg/l | a | MIP  | MIF/MIP | Estabilidad de burbuja | de Gel         |
|---------|------------------|----------------------|---|------|---------|------------------------|----------------|
| 1       | 12,5             | 0,37                 |   | 0,31 | 31      | excelente              | Cantidad baja  |
| Comp. 1 | 14               | 0,34                 |   | 0,25 | 25      | baja                   | Cantidad media |

**Tabla 1**

| Reactor n.º 1 (nota: H2 y C6 deben coincidir con IV y densidad efectiva) |                       |                      |                     |                           |                           |                       |
|--|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| T (°C)   | C <sub>2</sub> (Kg/h) | Densidad ef. (g/cc)  | AIR3 (tipo)         | Kilometraje de cat. (g/g) | Viscosidad int. PE (dL/g) | Parte HMW (% en peso) |
| 75   | 5,0                   | 0,938                | Tiba                | 10,400                    | 5,9                       | 52,0                  |
| Reactor n.º 2 (nota: H2 debe coincidir con IV)                           |                       |                      |                     |                           |                           |                       |
| T (°C)   | C <sub>2</sub> (Kg/h) | C <sub>6</sub> (g/h) | Densidad ef. (g/cc) | Kilometraje de cat. (g/g) | Viscosidad int. PE (dL/g) | Parte HMW (% en peso) |
| 95   | 5,2                   | Ausente              | 0,9474              | 20,000                    | 3,4                       | 48,0                  |



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de suspensión para preparar un polímero de etileno que tiene una relación de flujo de fusión F/P, que es la relación entre el valor del índice de fusión medido de conformidad con la condición «F» de ASTM 1238 y el valor del índice de fusión medido de conformidad con la condición «P» de ASTM 1238 de más de 25, llevado a cabo en dos o más etapas de polimerización a temperaturas en el intervalo de 60 a 120 °C, en donde al menos dos de dichas etapas de polimerización se llevan a cabo en una concentración diferente del regulador del peso molecular, donde dicho proceso se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el producto obtenido poniendo en contacto (A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno, en partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica donde la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y el diámetro promedio oscila entre 8 y 25  $\mu\text{m}$  y tienen una porosidad ( $P_F$ ), medida por el método de mercurio y debido a poros con radios iguales que o menores que 1  $\mu\text{m}$ , de al menos 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  y un área de superficie determinada por el método BET que oscila entre 30 y 80  $\text{m}^2/\text{g}$ , y (B) de un compuesto de organoaluminio.
- 10
- 15 2. El proceso de suspensión de conformidad con la reivindicación 1, en donde la porosidad ( $P_F$ ) del componente catalizador (A) es mayor que 0,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
3. El proceso de suspensión de conformidad con la reivindicación 2 en donde la porosidad ( $P_F$ ) del componente catalizador (A) oscila entre 0,4 y 1  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- 20 4. El proceso de suspensión de conformidad con la reivindicación 1, en donde el valor de radio de poro promedio del componente catalizador (A) para porosidad debido a poros hasta 1  $\mu\text{m}$ , es mayor que 0,06  $\mu\text{m}$ .
5. El proceso de suspensión de conformidad con la reivindicación 1 llevado a cabo en dos o más reactores de tanque agitado continuo.
- 25 6. El proceso de suspensión de conformidad con la reivindicación 1 llevado a cabo en dos reactores líquidos de circuito completo.
- 30 7. El proceso de suspensión de conformidad con la reivindicación 5 llevado a cabo en tres reactores de tanque agitado continuo conectados en serie que tienen concentración descendente del regulador de peso molecular.
8. El proceso de suspensión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el hidrógeno es el regulador del peso molecular.