



ESPAÑA

19 ES 11  
21

NUMERO	479.099
FECHA DE PRESENTACION	30-3-79

10 A1

Se concede el presente sin  
discriminar privilegios

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
892.323	31 de marzo de 1.978	NORTEAMERICA
014.413	27 de febrero de 1.979	NORTEAMERICA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 10/02, C08J 5/00	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS MOLDEADOS DE COFCLIME  
ROS DE ETILENO DE BAJA DENSIDAD.

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, New York, State of New York, 10017, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

FREDERICK JOHN KAROL, GEORGE LEONARD GOEKE, BURKHARD ERIC WAGNER,  
WILLIAM ALLEN FRASER, ROBERT JAMES JORGENSEN, NILS FRIIS.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de artículos moldeados a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo.

Corrientemente existe la necesidad de artículos plásticos moldeados tales como, por ejemplo, tapas, cierres, recipientes para alimentos y basuras, botellas, platos y juguetes, que esten dotados de resistencia al agrietamiento por tensión cuando entran en contacto con detergentes, aceites vegetales y grasas vegetales y/o que tengan una resistencia al impacto superior a bajas temperaturas (es decir,  $< 0^{\circ}\text{C}$ ).

Se han realizado intentos para moldear estos artículos a partir de homopolímeros de etileno de alta presión o a partir de mezclas de polietileno de alta densidad y copolímeros de etileno y comonómeros polares, tales como acetato de vinilo o acrilato de etilo.

Sin embargo, los artículos moldeados a partir de polietilenos de alta presión tienen una resistencia insuficiente al agrietamiento por tensión y una resistencia también insuficiente al impacto a baja temperatura. Las mezclas de copolímeros polares con polietileno de alta densidad, aunque mejores en estas propiedades que los polietilenos de alta presión, son muy costosas de producir, son menos translúcidas, tienen más olor, propiedades eléctricas más pobres, un alto nivel extractable en hexano y están más expuestas a exhibir segregación de color cuando se combinan con pigmentos.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los artículos moldeados a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo tienen una mayor resistencia al agrietamiento por tensión y mejores propiedades a baja temperatura.

Adicionalmente, los artículos moldeados por inyección

a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo tienen un alto brillo superficial y están libres de remolinos mates. Por otra parte, los artículos moldeados a partir de dichos copolímeros tienen una excelente vida a la flexión, particularmente cuando se flexionan a través de la dirección de orientación.

Un objeto de la presente invención es proporcionar artículos moldeados de copolímeros de etileno-hidrocarburo que tienen una mayor resistencia al agrietamiento por tensión y mejores propiedades a bajas temperaturas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos moldeados por inyección a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo de alto brillo y esencialmente libres de remolinos mates.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos moldeados a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo que tienen un bajo abarquillamiento.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos moldeados a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo de mayor vida a la flexión.

La figura 1 muestra un reactor de lecho fluido en donde pueden prepararse los copolímeros de etileno-hidrocarburo.

Se ha encontrado ahora que los artículos moldeados a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo tienen una mayor resistencia al agrietamiento por tensión, mejores propiedades a bajas temperaturas y una mayor vida a la flexión, al mismo tiempo que tienen un alto brillo, un bajo abarquillamiento y están esencialmente libres de remolinos mates.

Los copolímeros que pueden usarse en el proceso de esta invención, son copolímeros de un mayor porcentaje molar ( $\geq 90\%$ ) de etileno y un menor porcentaje molar ( $\leq 10\%$ ) de una

(copolímero) o más (ter-, tetra-polímeros) alfa-olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> que no deben contener ramificación alguna sobre cualquiera de sus átomos de carbono más próximos al cuarto átomo de carbono. Estas alfa-olefinas incluyen propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, hepteno-1 y octeno-1. Las alfa-olefinas preferidas son propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1 y octeno-1.

Los copolímeros tienen una relación de flujo en fundido de  $\geq 22$  a  $\leq 32$  y con preferencia de  $\geq 25$  a  $\leq 30$ . La relación de flujo en fundido constituye otro medio para indicar la distribución de peso molecular de un polímero. La relación de flujo en fundido (MFR) de  $\geq 22$  a  $\leq 32$  corresponde así a un valor Mw/Mn de 2,7 a 4,1 aproximadamente y la gama MFR de  $\geq 25$  a  $\leq 30$  corresponde a una gama Mw/Mn de 2,8 a 3,6 aproximadamente.

El índice de fusión de un copolímero es un reflejo de su peso molecular. Los polímeros que tienen un peso molecular relativamente alto, tienen un índice de fusión relativamente bajo. Los polímeros de etileno de peso molecular ultraelevado tienen un índice de fusión de alta carga (HLMI) de aproximadamente 0 y los polímeros de etileno de peso molecular muy elevado tienen un índice de fusión de alta carga (HLMI) de 0 a 1 aproximadamente. Tales polímeros de elevado peso molecular son difíciles, incluso imposibles, de moldear en los equipos de moldeo por inyección convencionales. Los polímeros preparados en el proceso de esta invención, por otra parte, pueden moldearse fácilmente en dichos equipos. Los polímeros obtenidos según la invención tienen un índice de fusión de carga normal igual o superior a 0 hasta aproximadamente 100, y con preferencia de 0,5 a 80 aproximadamente, y un índice de fusión con elevada carga (HLMI) de 11 a 2.000 aproximadamente.

te. El índice de fusión de los polímeros que se prepara en el proceso de esta invención, es una función de la combinación de la temperatura de polimerización de la reacción, densidad del copolímero y relación hidrógeno/monómero en el sistema de reacción. Por tanto, el índice de fusión se eleva aumentando la temperatura de polimerización y/o disminuyendo la densidad del polímero y/o aumentando la relación hidrógeno/monómero. Además del hidrógeno, pueden usarse también otros agentes de transferencia de cadena, tales como compuestos de dialquilmcinc, para aumentar más el índice de fusión de los copolímeros.

Los copolímeros de la presente invención tienen un contenido en grupos insaturados igual o inferior a 1 y normalmente de  $\geq 0,1$  a  $\leq 0,3$ ,  $C = C/1000$  átomos de carbono.

Los copolímeros de la presente invención tienen un contenido extractable en n-hexano (a 50°C) inferior a 3 aproximadamente y con preferencia inferior a 2 % en peso aproximadamente.

Los copolímeros de la presente invención tienen un contenido en catalizador residual, en términos de partes por millón de titanio metálico, del orden de  $> 0$  a  $\leq 20$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 Kg, y del orden de  $> 0$  a  $\leq 10$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 Kg y del orden de  $> 0$  a  $\leq 3$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 Kg. En términos de residuos de cloro, bromo o yodo, los copolímeros de la presente invención tienen un contenido residual en cloro, bromo o yodo que depende del contenido en cloro, bromo o yodo del precursor. A partir de la proporción de titanio a cloro, bromo o yodo en el precursor inicial, es posible calcular los

residuos de cloro, bromo o yodo conociendo el nivel de productividad basado solamente en el residuo de titanio. Para muchos de los copolímeros de la presente invención, preparados solamente con componentes conteniendo cloro del sistema catalítico ( $Cl/Ti = 7$ ), puede calcularse un contenido en residuo cloro de  $> 0$  a  $\leq 140$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 Kg, un contenido en cloro de  $> 0$  a  $\leq 70$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 Kg y un contenido en cloro de  $> 0$  a  $\leq 20$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 Kg. Los copolímeros se obtienen fácilmente en el proceso de la presente invención a niveles de productividad de hasta 1.000.000 Kg aproximadamente.

Los copolímeros de la presente invención son materiales granulados que tienen un tamaño medio de partícula del orden de 0,127 a 1,78 mm aproximadamente y con preferencia del orden de 0,508 a 1,016 mm aproximadamente, de diámetro. El tamaño de partícula es importante al objeto de fluidificar fácilmente las partículas poliméricas en el reactor de lecho fluidificado, como más abajo se describe. Los copolímeros de esta invención tienen una densidad aparente de aproximadamente 240 a 496 g/litro.

Para el moldeo de artículos, tales como tapas, cierres, recipientes para alimentos y basuras, platos, goznes y juguetes, que deben tener una excelente resistencia al agrietamiento por tensión y/o una mejor tenacidad a bajas temperaturas, un mayor brillo o una larga vida a la flexión, los copolímeros preferidos de la presente invención son aquellos que tienen una densidad de  $\geq 0,918$  a  $\leq 0,935$ , una distribución del peso molecular  $M_w/M_n$  de 2,7 a 4,1, un índice

de fusión normal de 1 a 100 y preferiblemente de 7 a 80 aproximadamente y un módulo secante de 2.100 a 5.600 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

#### Preparación del copolímero

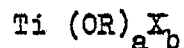
5                    Los presentes copolímeros pueden producirse de acuerdo con los procedimientos ofrecidos en la solicitud de patente USA No de serie 892.325, presentada el 31 de marzo de 1978, a nombre de F.J. Karol et al. y titulada "Preparación de copolímeros de etileno en reactor de lecho fluido" y a continuación descritos, y según los procedimientos de la solicitud de patente USA No de serie 892.322, presentada el 31 de marzo de 10 1978, a nombre de G.L. Goeke et al. y titulada "catalizador impregnado de polimerización, procedimiento para su preparación y su empleo para la copolimerización de etileno", así como según los procedimientos que produzcan copolímeros de etileno-hidrocarburo con las propiedades anteriormente descritas. 15

Los copolímeros pueden producirse fácilmente según un proceso de reacción en lecho fluido, en fase gaseosa, a baja presión, como más abajo se describe, si la carga de monómeros se polimeriza bajo un juego específico de condiciones operativas, como más abajo se describirá, y en presencia de un catalizador específico de alta actividad, que más abajo se describirá igualmente. 20

#### Catalizador de alta actividad

25                    Los compuestos usados para formar el catalizador de alta actividad empleado en la presente invención, comprenden al menos un compuesto de titanio, al menos un compuesto de magnesio, al menos un compuesto donador de electrones, al menos un compuesto activador y al menos un material soporte inerte, como 30 más abajo se define.

El compuesto de titanio tiene la estructura:



5 en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub>, o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub>, X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores, a es 0 ó 1, b es de 2 a 4 inclusive y a + b = 3 ó 4.

10 Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en combinación de los mismos, e incluyen TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, Ti(OCH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>, Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>, Ti(OCOCH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> y Ti(OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>.

El compuesto de magnesio tiene la estructura:



15 en donde X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores. Tales compuestos de magnesio pueden usarse individualmente o en combinaciones de los mismos e incluyen MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub> y MgI<sub>2</sub>. El cloruro de magnesio anhidro es el compuesto de magnesio particularmente preferido.

20 Se emplean aproximadamente 0,5 a 56 y con preferencia 1 a 10 moles del compuesto de magnesio por mol del compuesto de titanio, en la preparación de los catalizadores usados en la presente invención.

El compuesto de titanio y el compuesto de magnesio deberán utilizarse en una forma que facilite su disolución en el compuesto donador de electrones, como más abajo se describirá.

25 El compuesto donador de electrones es un compuesto orgánico líquido a 25°C y en el cual son parcial o totalmente solubles el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio. Los compuestos donadores de electrones son conocidos como tales o como bases de Lewis.

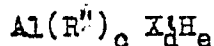
30 Los compuestos donadores de electrones incluyen com-

5 puesto tales como ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos ali-  
 fáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y ce-  
 tonas alifáticas. Entre estos compuestos donadores de electro-  
 nes los preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos carbo-  
 xílicos alifáticos saturados C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; ésteres alquílicos de áci-  
 dos carboxílicos aromáticos C<sub>7</sub> a C<sub>8</sub>; éteres alifáticos C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>  
 y con preferencia C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub>; éteres cíclicos C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub> y preferi-  
 blemente mono- o di-éter cíclico C<sub>4</sub>; cetonas alifáticas C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>  
 y preferiblemente C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub>. Los compuestos donadores de electro-  
 nes más preferidos incluyen formato de metilo, acetato de eti-  
 lo, acetato de butilo, eter etílico, eter hexílico, tetrahidro-  
 furano, dioxano, acetona y metilisobutilcetona.

Los compuestos donadores de electrones pueden utili-  
 zarse individualmente o en combinaciones de los mismos.

15 Se utilizan aproximadamente de 2 a 85 y con preferen-  
 cia de 3 a 10 moles del compuesto donador de electrones por mol  
 de titanio.

El compuesto activador tiene la estructura:



20 en donde X' es Cl o OR''', R'' y R''' son iguales o diferentes  
 y representan radicales hidrocarburo saturado C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; d es  
 de 0 a 1,5; e es 1 ó 0; y c + d + e = 3.

Dichos compuestos activadores pueden utilizarse indi-  
 vidualmente o en combinaciones de los mismos, e incluyen  
 25 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H,  
 Al(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H y Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

En la activación de los catalizadores empleados en la  
 presente invención, se emplean aproximadamente de 10 a 400 y  
 con preferencia de 10 a 100 moles del compuesto activador por  
 30 mol del compuesto de titanio.

Los materiales soporte son materiales sólidos, particu-  
culados, que son inertes a los otros componentes de la composi-  
ción catalítica y también a los otros componentes activos del  
sistema de reacción. Estos materiales soporte incluyen mate-  
5 riales inorgánicos tales como óxidos de silicio y aluminio y  
tamices moleculares, así como materiales orgánicos, por ejemplo  
polímeros de olefinas, tal como polietileno. Los materiales  
soporte se emplean en forma de polvos secos que tienen un tama-  
ño medio de partícula de 10 a 250 micras aproximadamente y con  
10 preferencia de 50 a 150 micras aproximadamente. Estos materia-  
les son también porosos y tienen un área superficial igual o  
superior a 3 y con preferencia igual o superior a 50 m<sup>2</sup>/g. El  
material soporte deberá estar seco, es decir, libre de agua ab-  
sorbida. El secado del material soporte se efectúa calentándo-  
15 lo a una temperatura igual o superior a 600°C. Alternativamen-  
te, el material soporte secado a una temperatura igual o supe-  
rior a 200°C, puede tratarse con aproximadamente 1 a 8 % en pe-  
so de uno o más de los compuestos de alquil-aluminio descritos  
anteriormente. Esta modificación del soporte por los compues-  
20 tos de alquil-aluminio dota a la composición catalítica de una  
mayor actividad y mejora también la morfología de las partícu-  
las de polímero de los polímeros de etileno resultantes.

#### Preparación del catalizador

El catalizador usado en esta invención se prepara ob-  
25 teniendo en primer lugar una composición precursora a partir  
del compuesto de titanio, compuesto de magnesio y compuesto do-  
nador de electrones en una o más etapas, como más abajo se des-  
cribe, y tratando entonces la composición precursora con el ma-  
terial soporte y con el compuesto activador en una o más eta-  
30 pas tal y como más abajo se describe.

La composición precursora se forma disolviendo el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio en el compuesto donador de electrones a una temperatura de aproximadamente 20°C hasta el punto de ebullición del compuesto donador de electrones. El compuesto de titanio puede añadirse al compuesto donador de electrones antes o después de la adición del compuesto de magnesio o simultáneamente con el mismo. La disolución del compuesto de titanio y del compuesto de magnesio puede facilitarse por agitación y en algunos casos por reflujo de estos dos compuestos en el compuesto donador de electrones. Una vez disueltos el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio, la composición precursora puede aislarse por cristalización o por precipitación con un hidrocarburo alifático o aromático C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, tal como hexano, isopentano o benceno.

5

10

15

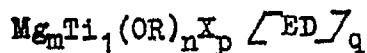
La composición precursora cristalizada o precipitada puede aislarse, en forma de partículas finas de libre influencia que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a 100 micras y una densidad aparente de aproximadamente 288 a 528 g/litro.

20

Los tamaños de partícula de 100 micras son los preferidos para usarse en un proceso de lecho fluido. El tamaño de partícula de la composición precursora aislada, puede controlarse por la velocidad de cristalización o precipitación.

25

Cuando se prepara de la forma anteriormente descrita, la composición del precursor tiene la fórmula:



30

en donde ED es el compuesto donador de electrones, m es  $\geq 0,5$  a  $\leq 5,6$ , y preferiblemente  $\geq 1,5$  a  $\leq 5$ , n es 0 ó 1, p es  $\geq 6$  a  $\leq 116$  y preferiblemente  $\geq 6$  a  $\leq 14$ , q es  $\geq 2$  a  $\leq 85$  y preferi-

blemente  $\geq 4$  a  $\leq 11$ , R es un radical hidrocarburo alifático o aromático  $C_1$  a  $C_{14}$  ó COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático  $C_1$  a  $C_{14}$  y X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores.

5 El subfijo para el elemento titanio (Ti) es el número arábigo 1.

La actividad de polimerización del catalizador completamente activado es tan alta, en el proceso de esta invención, que se necesita una dilución de la composición precursora con el material soporte para controlar eficazmente la velocidad de reacción. La dilución de la composición precursora puede efectuarse antes de que esta última se active parcial o completamente, como más abajo se describe, o simultáneamente con dicha activación. La dilución de la composición precursora se efectúa mezclando mecánicamente de 0,033 a 1 y preferiblemente de 0,1 a 0,33 partes aproximadamente de la composición precursora con una parte en peso del material soporte.

15 Para ser utilizada en el proceso de esta invención, la composición precursora debe estar total o completamente activada, es decir, debe tratarse con suficiente compuesto activador para transformar los átomos de titanio de la composición precursora a un estado activo.

20 Sin embargo, se ha encontrado que la forma de activar el catalizador es muy crítica al objeto de obtener un material activo, incluso cuando está presente un soporte inerte. Los intentos para activar el catalizador mediante un proceso similar al descrito en la patente USA No 3.989.881, por ejemplo, en donde la cantidad total de agente reductor necesario teóricamente para activar completamente el catalizador se añade a la

25

30

composición precursora en una lechada de hidrocarburo, seguido por secado de la lechada a temperaturas de  $\geq 20$  a  $\leq 80^{\circ}\text{C}$  para separar el disolvente de la misma, para facilitar el uso del catalizador en un proceso en fase gaseosa, produjeron un producto que no era suficientemente activo en el proceso de lecho fluido en fase gaseosa, por otra parte descrito más abajo con fines comerciales.

Se ha encontrado que, al objeto de preparar un catalizador útil, es necesario efectuar la activación de tal forma que, al menos la etapa de activación final, debe realizarse en ausencia de disolvente para evitar la necesidad de secar el catalizador totalmente activo para separar el disolvente del mismo. Para conseguir este resultado se han desarrollado dos procedimientos.

Según uno de los procedimientos, la composición precursora se activa completamente, fuera del reactor, en ausencia de disolvente, mezclando en seco la composición precursora con el compuesto activador. En este proceso de mezclado en seco, el compuesto activador se utiliza mientras se encuentra absorbido en un material soporte. Este procedimiento tiene sin embargo la desventaja de que el catalizador totalmente activado, seco, resultante es pirofórico cuando contiene  $> 10\%$  en peso del compuesto activador.

En el segundo procedimiento, y el preferido, de tales métodos de activación catalítica, la composición precursora se activa parcialmente fuera del reactor de polimerización con compuesto activador en una lechada de disolvente hidrocarbonado, seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, y la composición precursora parcialmente activada se alimenta al reactor de polimerización en donde se ter

mina la activación con más compuesto activador que puede ser el mismo o diferente compuesto.

De este modo, en el proceso de producción de catalizador por mezclado en seco, la composición precursora particulada sólida se añade, y se mezcla homogéneamente, a partículas sólidas de material soporte poroso en donde está absorbido el compuesto activador. El compuesto activador se absorbe sobre el material soporte, a partir de una solución en disolvente hidrocarbonado del compuesto activador, para proporcionar una carga de 10 a 50 % en peso aproximadamente de compuesto activador sobre 90 a 50 % en peso de material soporte. Las cantidades de composición precursora, compuesto activador y material soporte que se usan, son tales que se obtenga la relación molar Al/Ti deseada y que se obtenga una composición final con una relación en peso de composición precursora a material soporte inferior a 0,50 aproximadamente y con preferencia inferior a 0,33 aproximadamente. Esta cantidad de material soporte proporciona así la dilución necesaria del catalizador activado, para proporcionar el control deseado de la actividad de polimerización del catalizador en el reactor. Cuando las composiciones finales contienen aproximadamente más de 10 % en peso del compuesto activador, las mismas serán pirofóricas. Durante la operación de mezclado en seco, la cual puede efectuarse a temperatura ambiente (25°C) o inferior, la mezcla seca se agita bien para evitar cualquier acumulación de calor durante la siguiente reacción de activación que inicialmente es exotérmica. El catalizador resultante se activa así completamente y puede alimentarse al reactor de polimerización y usarse como tal en el mismo. Es un material particulado de libre fluencia.

En el segundo y preferido procedimiento de activa-

ción del catalizador, la activación se efectúa en al menos dos etapas. En la primera, la composición precursora particulada sólida, diluida con material soporte, se reacciona y se activa parcialmente con suficiente compuesto activador, para proporcionar una composición precursora parcialmente activada que tiene una relación molar de compuesto activador/Ti de aproximadamente 1 a 10:1 y con preferencia de 4 a 8:1 aproximadamente. Esta reacción de activación parcial se efectúa preferiblemente en una lechada de disolvente hidrocarbonado seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, a temperaturas entre 20 y 80°C, con preferencia entre 50 y 70°C. El producto resultante es un material particulado sólido de libre fluencia que puede alimentarse fácilmente al reactor de polimerización. Sin embargo, la composición precursora parcialmente activada es a lo sumo débilmente activa como catalizador de polimerización el proceso de esta invención. Con el fin de hacer que la composición precursora parcialmente activada sea activa para la polimerización de etileno, debe añadirse también más compuesto activador al reactor de polimerización para completar, en el mismo, la activación de la composición precursora.

El compuesto activador adicional y la composición precursora parcialmente activada, se alimenta preferiblemente al reactor a través de líneas de alimentación separadas. El compuesto activador adicional puede pulverizarse en el reactor en forma de una solución del mismo en un disolvente hidrocarbonado tal como isopentano, hexano o aceite mineral. Esta solución contiene normalmente de 2 a 30 % en peso aproximadamente del compuesto activador

El compuesto activador puede añadirse también al

reactor en forma sólida, siendo absorbido sobre el material soporte. El material soporte contiene normalmente de 10 a 50% en peso del activador para esta finalidad.

5 El compuesto activador adicional se añade al reactor en cantidades tales que proporcionen, en el reactor, con las cantidades de compuesto activador y compuesto de titanio alimentados con la composición precursora parcialmente activada, una relación molar total de aluminio/titanio de 10 a 400 y con preferencia de 15 a 60 aproximadamente. Las cantidades adicionales de compuesto activador añadidas al reactor, reaccionan con el compuesto de titanio del reactor y completan la activación de este último.

15 Según un proceso continuo en fase gaseosa, tal como el proceso en lecho fluidificado descrito a continuación, se alimentan continuamente al reactor porciones separadas de la composición precursora parcial o completamente activada, con porciones separadas de cualquier compuesto activador adicional necesario para completar la activación de la composición precursora parcialmente activada, durante el proceso de polimerización continua, con el fin de reemplazar los puntos de catalizador activo que se agotan durante el transcurso de la reacción.

#### Reacción de polimerización

25 La reacción de polimerización se efectúa poniendo en contacto una corriente de los monómeros, en un proceso en fase gaseosa, tal y como en el proceso en lecho fluidificado descrito más abajo, y prácticamente en ausencia de venenos catalíticos tales como humedad, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y acetileno, con una cantidad catalíticamente eficaz de la composición precursora completamente activada (el ca-

talizador), a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización.

5 Con el fin de conseguir las gamas de densidad deseadas en los copolímeros, es necesario copolimerizar suficiente cantidad de los comonómeros  $\geq C_3$  con etileno para conseguir un nivel de  $\geq 1$  a 10 moles por ciento del comonómero  $C_3$  a  $C_8$  en el copolímero. La cantidad de comonómero necesaria para conseguir este resultado, dependerá del comonómero o comonómeros particulares empleados.

10 A continuación se ofrece una lista de las cantidades en moles, de diversos comonómeros que deben ser copolimerizados con etileno al objeto de proporcionar polímeros que tengan la gama de densidad deseada para cualquier índice de flujo determinado. La lista indica también la concentración molar relativa de dichos comonómeros con respecto al etileno, que debe estar presente en la corriente gaseosa de monómeros que se alimenta al reactor.

Comonómero	Moles % necesarios en el copolímero	Relación molar comonómero/etileno en la corriente gaseosa
20 propileno	30 a 10	0,2 a 0,9
buteno-1	2,5 a 7,0	0,2 a 0,7
penteno-1	2,0 a 6,0	0,15 a 0,45
hexeno-1	1,0 a 5,0	0,12 a 0,4
25 octeno-1	0,8 a 4,5	0,10 a 0,35

30 En la Figura 1 se ilustra un sistema de reacción en lecho fluidificado que puede ser utilizado en la práctica del proceso de la presente invención. Con referencia a dicha figura, el reactor 10 consiste en una zona de reacción 12 y una zona de reducción de velocidad 14.

La zona de reacción 12 comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidificadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de reposición y gas de recicló a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluidificado viable, la velocidad de flujo másico de gas a través del lecho debe encontrarse por encima del flujo mínimo requerido para la fluidificación y con preferencia se utiliza de aproximadamente 1,5 a 10 veces  $G_{mf}$  y más preferiblemente de 3 a 6 veces  $G_{mf}$ . El término  $G_{mf}$  se emplea en la forma aceptable como abreviatura para el flujo másico gaseoso mínimo requerido para conseguir la fluidificación, C.Y. Wen y Y. H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, p. 100-111 (1966).

Es esencial que el lecho contenga siempre partículas para evitar la formación de "manchas calientes" localizadas y para atrapar y distribuir el catalizador particulado por toda la zona de reacción. Al comienzo, la zona de reacción se carga normalmente con una base de partículas poliméricas particuladas antes de iniciar el flujo gaseoso. Dichas partículas pueden ser de naturaleza idéntica al polímero a formar o de naturaleza diferente. Cuando son diferentes, se extraen con las partículas poliméricas formadas deseadas como primer producto. Eventualmente, un lecho fluidificado de las partículas poliméricas deseadas puede suplantar al lecho del comienzo.

El compuesto precursor parcialmente o totalmente activado (el catalizador) usado en el lecho fluidificado, se

almacena preferiblemente para su servicio en un recipiente 32 bajo un manto gaseoso que sea inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argon.

5 La fluidificación se consigue mediante una elevada velocidad de reciclo gaseoso al lecho y a través del mismo, normalmente del orden de 50 veces aproximadamente la velocidad de alimentación de gas de reposición. El lecho fluidificado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas viables en un posible flujo libre de vórtice tal y como se crea por la percolación del gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente superior a la masa del lecho dividido por el area en sección transversal. De este modo, depende de la geometría del reactor.

15 El gas de reposición se alimenta al lecho a una velocidad igual a la velocidad a la cual se extrae el producto polimérico particulado. La composición de gas de reposición se determina mediante un analizador de gases 16 situado por encima del lecho. El analizador de gases determina la composición del gas a reciclar y la composición de gas de reposición se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa esencialmente constante dentro de la zona de reacción.

25 Para asegurar la fluidificación completa, el gas de reciclo y, cuando se desee, parte del gas de reposición se devuelven al reactor en el punto 18 por debajo del lecho. En este punto existe una placa de distribución de gas 20 por encima del punto de reciclo para facilitar la fluidificación del lecho.

30 La porción de la corriente gaseosa que no reacciona en el lecho constituye el gas de reciclo que se extrae de la

zona de polimerización, preferiblemente pasándolo a una zona de  
reducción de velocidad 14 por encima del lecho cuando las par-  
tículas arrastradas tienen la oportunidad de caer de nuevo al  
lecho. El retorno de partículas puede facilitarse mediante un  
5 ciclón 22 que puede constituir parte de la zona de reducción de  
velocidad o puede ser exterior a la misma. Cuando se desee, el  
gas de reciclo puede pasarse entonces a través de un filtro 24  
proyectado para separar partículas pequeñas a elevadas veloci-  
des de flujo gaseoso, al objeto de evitar que el polvo entre  
10 en contacto con las superficies de transferencia térmica y con  
las paletas del compresor.

El gas de reciclo se comprime entonces en un compresor  
25 y se pasa luego a través de un intercambiador de calor 26 en  
donde se despoja del calor de reacción antes de retornarse al  
15 lecho. Mediante la separación constante del calor de reacción,  
parece no existir ningún gradiente de temperatura notable den-  
tro de la porción superior del lecho. Se presentará un gradien-  
te de temperatura en la parte inferior del lecho en una capa de  
aproximadamente 15,24 a 30,48 cm, entre la temperatura del gas  
20 de entrada y la temperatura del resto del lecho. De este modo,  
se ha observado que el lecho actúa para ajustar casi inmediata-  
mente la temperatura del gas de reciclo por encima de esta capa  
inferior de la zona del lecho, para conformarla a la temperatu-  
ra del resto del lecho, manteniéndose así a una temperatura esen-  
25 cialmente constante bajo condiciones también constantes. El reci-  
clo se devuelve entonces al reactor en su base 18 y al lecho  
fluidificado a través de la placa de distribución 20. El compre-  
sor 25 puede colocarse también aguas arriba del intercambiador  
de calor 26.

30 La placa de distribución 20 juega un papel importante

en el funcionamiento del reactor. El lecho fluidificado contiene partículas poliméricas particuladas en crecimiento y formadas, así como partículas catalíticas. Puesto que las partículas poliméricas están calientes y posiblemente activas, debe evitarse que sedimenten, en el caso de que se permita existir una masa quiescente, cualquier catalizador activo allí contenido que pueda continuar reaccionando y causar la fusión. Por consiguiente, es importante la difusión del gas de reciclo a través del lecho a una velocidad suficiente para mantener la fluidificación en la base del lecho. La placa de distribución sirve para esta finalidad y puede ser una placa tamiz, ranurada, una placa perforada, una placa del tipo de campana de burbujas o similares. Los elementos de la placa pueden ser todos ellos estacionarios o bien la placa puede ser del tipo móvil como se describe en la Patente USA No 3.298.792. Cualquiera que sea su diseño, debe difundir el gas de reciclo a través de las partículas en la base del lecho, para mantenerlas en estado fluidificado, sirviendo también para soportar un lecho quiescente de partículas de resina cuando el reactor se encuentre fuera de funcionamiento. Los elementos móviles de la placa pueden utilizarse para descargar cualquier partícula polimérica atrapada en la placa o sobre ésta.

Puede emplearse hidrógeno como agente de transferencia de cadenas en la reacción de polimerización de la presente invención. La relación empleada de hidrógeno/etileno variará entre 0 y 2 moles aproximadamente de hidrógeno por mol del monómero en la corriente gaseosa.

En la corriente gaseosa puede estar presente también cualquier gas inerte para el catalizador y reactantes. El compuesto activador se añade preferiblemente al sistema de reciclo

gaseoso en la porción más caliente del mismo. Por tanto, se pre-  
fire la adición a la línea de reciclo aguas abajo del intercambiador de  
calor, tal como desde el distribuidor 27 a través de la línea 27 A.

Los compuestos de la estructura  $Zn(R_a)(R_b)$ , en donde  
5  $R_a$  y  $R_b$  son los mismos o distintos radicales hidrocarburo alifá-  
ticos o aromáticos  $C_1$  a  $C_{14}$ , pueden utilizarse en combinación  
con hidrógeno, con los catalizadores de la presente invención,  
como agentes controladores del peso molecular o de transferencia  
de cadenas, es decir, para aumentar los valores del índice de fu-  
10 sión de los copolímeros obtenidos. Deberá utilizarse de 0 a 50  
y con preferencia de 20 a 30 moles aproximadamente del compuesto  
de zinc (como zinc) en la corriente gaseosa en el reactor por  
mol de compuesto de titanio (como titanio) en el reactor. El com-  
puesto de zinc deberá introducirse en el reactor preferiblemen-  
15 te en forma de una solución diluida (2 a 10% en peso) en un di-  
solvente hidrocarbonado o absorbido sobre un material diluyente  
sólido, tal como sílice, en cantidades de 10 a 50% en peso apro-  
ximadamente. Estas composiciones tienden a ser pirofóricas. El  
compuesto de zinc puede añadirse solo o con cualquier porción  
20 adicional del compuesto activador que se añade al reactor desde  
un alimentador, no mostrado, que podría estar situado en posi-  
ción adyacente al alimentador 27, cerca de la porción mas ca-  
liente del sistema de reciclo de gas.

Es esencial operar el reactor del lecho fluidificado  
25 a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización  
de las partículas poliméricas. Para asegurar que dicha sinteri-  
zación no se presenta, son convenientes las temperaturas opera-  
tivas situadas por debajo de la temperatura de sinterización.  
Para la producción de copolímeros de etileno en el proceso de  
30 esta invención, se prefiere una temperatura operativa de 30 a

115°C aproximadamente y más preferiblemente de 75 a 95°C aproximadamente. Las temperaturas de 75 a 95°C aproximadamente se emplean para preparar productos que tienen una densidad de 0,91 a 0,92 aproximadamente y las temperaturas de 80 a 100°C aproximadamente se emplean para preparar productos que tienen una densidad de aproximadamente  $> 0,92$  a  $0,94$ .

El reactor de lecho fluidificado se hace funcionar a presiones de hasta  $70 \text{ Kg/cm}^2$  aproximadamente y con preferencia de  $10,5$  a  $24,5 \text{ Kg/cm}^2$  aproximadamente, favoreciendo el funcionamiento a mayor presión la transferencia térmica puesto que un aumento en la presión incrementa la capacidad térmica por unidad de volumen del gas.

La composición precursora parcial o totalmente activada se inyecta en el lecho a una velocidad igual a su consumo en un punto 30 que se encuentra por encima de la placa distribuidora 20. La inyección del catalizador en un punto por encima de la placa distribuidora constituye una característica importante de esta invención. Puesto que los catalizadores usados en la práctica de la invención son altamente activos, la inyección del catalizador totalmente activado en el área por debajo de la placa distribuidora puede hacer que comience la polimerización, causando eventualmente la obstrucción de la placa distribuidora. Sin embargo, la inyección en el lecho viable facilita la distribución del catalizador por todo el lecho y tiende a evitar la formación de manchas localizadas de alta concentración de catalizador que pueden traducirse en la formación de "manchas calientes".

Se emplea un gas que sea inerte al catalizador, tal como nitrógeno o argón, para transportar la composición precursora parcial o completamente reducida y cualquier compuesto activador adicional o agente de transferencia de cadenas no ga-

seoso que sea necesario, hasta el lecho.

El grado de producción del lecho se controla por la velocidad de inyección de catalizador. La productividad del lecho puede aumentarse incrementando simplemente la velocidad de inyección del catalizador y disminuirse reduciendo esta última.

Puesto que cualquier cambio en la velocidad de inyección del catalizador alterará la velocidad de generación del calor de reacción, la temperatura del gas de reciclo se ajusta ascendente o descendientemente para controlar el cambio en la velocidad o grado de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa del lecho fluidificado y del sistema de refrigeración del gas de reciclo es desde luego necesaria para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho al objeto de que el operador pueda llevar a cabo el ajuste adecuado en la temperatura del gas de reciclo.

Bajo un juego determinado de condiciones operativas, el lecho fluidificado se mantiene a una altura esencialmente constante extrayendo una porción del lecho como producto en una proporción igual a la proporción de formación del producto polimérico particulado. Puesto que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la formación de producto, la medición de la subida de temperatura del gas a través del reactor (la diferencia entre la temperatura del gas de entrada y la temperatura del gas de salida) es determinativa del grado de formación de polímero particulado para una velocidad gaseosa constante.

El producto polimérico particulado se extrae continuamente preferiblemente en un punto 34 situado en o cerca de

la placa distribuidora 20 y en suspensión con una porción de la corriente gaseosa que se ventila antes de que las partículas se sedimenten para evitar la ulterior polimerización y sinterización cuando las partículas alcanzan su última zona de recogida. Igualmente, el gas de suspensión puede utilizarse, como antes se ha

5 mencionado, para suministrar el producto desde un reactor a otro.

El producto polimérico particulado se extrae conveniente y preferiblemente a través de la operación secuencial de un par de válvulas temporizadas 36 y 38 que definen una zona de segregación 40. Mientras la válvula 38 está cerrada, la válvula 36 se abre para emitir un tapón de gas y producto a la zona 40 entre la misma y la válvula 36 que se cierra entonces. La válvula 38 se abre entonces para suministrar el producto a una zona de recuperación externa. La válvula 38 se cierra luego para esperar la siguiente operación de recuperación de producto.

10

15

Por último, el reactor del lecho fluidificado está equipado con un sistema de ventilación adecuado para permitir la ventilación del lecho durante el inicio e interrupción del mismo. El reactor no requiere el empleo de medios agitadores y/o de medios raspadores de las paredes del mismo.

20

El sistema catalítico soportado altamente activo de esta invención proporcionará un producto de lecho fluidificado que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre aproximadamente 0,127 y 1,78 mm y preferiblemente de 0,508 a 1,016 mm.

25

La corriente de alimentación de monómero gaseoso, con o sin diluyentes gaseosos inertes, se alimenta al reactor a una velocidad espacial horaria de aproximadamente 32 a 160 g/hora/litro de volumen de lecho.

30

El término "resina o polímero virgen" tal y como aquí se utiliza, significa un polímero, en forma granulada, tal y co

mo se recupera del reactor de polimerización.

A los presentes copolímeros pueden añadirse, en las cantidades que produzcan los efectos perseguidos, aditivos tales como cargas, pigmentos, estabilizantes, antioxidantes, lubricantes, retardantes de la llama, absorbentes UV, plastificantes, agentes espumantes, etc.

#### Procesado

Los artículos de la presente invención se producen por métodos tales como moldeo por inyección, moldeo rotativo o moldeo por soplado.

Los artículos tales como tapas, cierres, recipientes para alimentos y basuras, platos y juguetes, se producen por procesos de moldeo por inyección con émbolo o husillo ya conocidos en la técnica. Por ejemplo, Renfrew & Morgan, "Polythene", segunda edición, Interscience Publisher (1960) páginas 549-570, describe el moldeo por inyección de polietileno. Los artículos de la presente invención son moldeados en una máquina de moldeo por inyección convencional, en donde el copolímero se calienta a una temperatura de 180 a 270°C aproximadamente hasta que plastifica, tras lo cual se inyecta a una presión relativa de 35 a 140 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente en una cavidad de molde de la configuración deseada. El copolímero se enfría en la cavidad del molde de temperaturas de 15 a 60°C aproximadamente hasta que se conforma a la forma de la cavidad del molde. El artículo moldeado se extrae luego del molde.

Los artículos tales como botellas y recipientes se moldean por inyección o extrusión o soplado, cuyas técnicas son ya bien conocidas. Por ejemplo, Renfrew & Morgan, supra, páginas 571 a 579, describe el moldeo por soplado de polietileno. En el moldeo por soplado, el copolímero se calienta como ya se ha des-

crito en la máquina y la resina se inyecta luego en una cavidad de molde mantenida a una temperatura próxima al punto de fusión de la resina, con preferencia de 80 a 120°C aproximadamente, y se conforma en una configuración tubular, llamada parison, el cual se transfiere entonces a otro molde enfriador de la configuración deseada y se fuerza bajo aire a presión contra las paredes de la cavidad del molde y se enfría. El artículo se separa entonces del molde.

El moldeo de soplado por extrusión consiste, por ejemplo, en extruir una longitud del tubo de copolímero al interior de un molde dividido el cual se cierra luego para sellar el tubo en la parte superior o en fondo. El tubo se infla luego hasta el contorno interno del molde, por ejemplo, mediante aire a presión introducido en el extruido. El artículo moldeado se enfría, se abre el molde y se saca el componente.

Los artículos tales como juguetes grandes y recipientes de tamaño industrial para alimentos y basuras, se producen principalmente por moldeo rotativo en lugar de por moldeo por inyección, debido a las formas complicadas implicadas y a las ventajas económicas que el proceso ofrece para la producción a bajo volumen.

El proceso de moldeo rotativo es bien conocido en la técnica y se describe en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", volumen 9, Interscience Publisher, 1968, páginas 118-137.

En este proceso, la resina en polvo o partículas finas de resina se colocan en la cavidad de molde metálico el cual se hace girar en un horno caliente (260 a 310°C) hasta que funde la resina y recubre el interior de la cavidad del molde. El molde metálico, que contiene resina fundida, se transfiere

luego a un medio de enfriamiento en donde se enfría hasta que la resina fundida solidifica y se conforma a la forma de la cavidad del molde.

5 Antes del procesado según los métodos hasta el presente descritos, el copolímero puede mezclarse con varios aditivos y añadirse luego a la máquina de moldeo, o el copolímero puede añadirse directamente a la máquina de moldeo junto con cualquier aditivo.

#### Artículos

10 Los artículos conformados de la presente invención moldeados a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo, incluyen tapas, cierres, recipientes para alimentos y basuras, platos, botellas, juguetes, goznes, etc.

15 Los artículos de la presente invención pueden someterse a cualquier tratamiento adicional, tal como revestimiento, pintado, etc., según se desee, en función del uso final del artículo.

20 Los siguientes ejemplos intentan ilustrar el proceso de la invención y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

Las propiedades de los polímeros contenidos en los ejemplos, fueron determinadas por los siguientes métodos de ensayo:

25 Densidad: ASTM D-1505 - Se prepara una placa y se acondiciona durante una hora a 100°C, para alcanzar la cristalinidad de equilibrio. Se lleva a cabo entonces la medición de la densidad en una columna de gradiente de densidad, en g/cm<sup>3</sup>.

Indice de fusión (MI) : ASTM D-1238 - Condición E-medido a 190°C - registrado como gramos por 10 minutos.

30 Velocidad de flujo (HLMI) : ASTM D-1238 - Condición

F- medida a 10 veces el peso usado en el ensayo anterior del índice de fusión.

$$\text{Velocidad de flujo en fundido (MFR)}: \frac{\text{Velocidad de flujo}}{\text{Índice de fusión}}$$

5                    Distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) : Cromatografía de permeación de gel; relleno de Styrogel: (la secuencia del tamaño de poros es de  $10^7$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $60 \text{ \AA}$ ); el disolvente es percloroetileno a  $117^\circ\text{C}$ . Detección: infra-rojo en 3,45 micras.

10                    Insaturación: Espectrofotómetro infrarrojo (Perkin Elmer, Modelo 21). Como muestras de ensayo se utilizan artículos prensados preparados a partir de la resina, con un espesor de 0,635 mm. La absorbancia se mide a 10,35 micras con respecto a la insaturación trans-vinilideno y a 11 micras con  
15                    respecto a la insaturación terminal vinilo y a 11,25 micras para la insaturación pendiente vinilideno. La absorbancia por milésima de espesor del artículo prensado es directamente proporcional al producto de la concentración de insaturación y capacidad de absorción. Las capacidades de absorción son tomadas  
20                    de los valores ya ofrecidos en la literatura, R. J. de Kock, et al, J. Polymer Science, Part B, 2, 339 (1964).

#### EJEMPLOS

##### I. - Preparación de composición precursora

25                    En un matraz de 5 litros equipado con agitador mecánico se mezclan 16 g (0,168 moles) de cloruro de magnesio anhidro con 850 ml de tetrahidrofurano puro, bajo nitrógeno. La mezcla se agita a temperatura ambiente (unos  $25^\circ\text{C}$ ) mientras se añaden gota a gota 13,05 g (0,069 moles) de  $\text{TiCl}_4$ . Terminada la  
30                    adición, el contenido del matraz se calienta a reflujo durante 30 minutos a 1 hora, para disolver los sólidos. El sistema se

enfria a temperatura ambiente y se añaden 3 litros de n-hexano puro lentamente en un período de 15 minutos. Precipita un sólido amarillo. La parte sobrenadante se decanta y los sólidos se lavan con tres porciones de un litro de n-hexano. Los sólidos se filtran y se secan en un evaporador rotativo para dar 55 g de composición precursora sólida.

La composición de precursor en este momento se puede analizar con respecto al contenido en magnesio y titanio puesto que parte del compuesto de magnesio y/o titanio puede haberse perdido durante el aislamiento de la composición de precursor. Las fórmulas empíricas aquí usadas a la hora de registrar las composiciones de precursor son obtenidas suponiendo que el magnesio y el titanio existen todavía en forma de los compuestos en los cuales se añaden primeramente al compuesto donador de electrones, y que todo el otro peso residual en la composición precursora se debe al compuesto donador de electrones.

El análisis del sólido demuestra lo siguiente:  
Mg: 6,1%; Ti: 4,9%; lo cual corresponde a  $TiMg_{2,45}Cl_{8,9}(THF)_7$  en donde THF representa tetrahidrofurano.

## II. Procedimientos de Activación

Procedimiento A.- Este procedimiento se relaciona con una activación de etapas múltiples de la composición precursora. En este procedimiento, la activación se efectúa de tal modo que la composición precursora se active solo parcialmente antes de su introducción en el reactor de polimerización, completándose entonces en dicho reactor el resto del procedimiento de activación.

En un recipiente o tanque mezclador, se carga el peso deseado del material soporte inerte seco. Para los ejemplos aquí descritos, la cantidad de soporte inerte es de unos 500

g para sílice y unos 1.000 g para un soporte de polietileno. El material soporte inerte se mezcla luego con cantidades suficientes de diluyente hidrocarbonado alifático, anhidro, tal como isopentano, para proporcionar un sistema de lechada. Esto requiere normalmente unos 4 a 7 ml de diluyente por gramo de soporte inerte. Se carga luego el peso de la composición precursora en el recipiente mezclador y se mezcla totalmente con la composición de lechada. La cantidad de composición precursora usada en este procedimiento para preparar los catalizadores en estos ejemplos, es de unos 80 a 135 g, teniendo dicha composición precursora un contenido en titanio elemental de  $1 \pm 0,1$  milimoles de Ti por gramo de composición precursora.

La cantidad deseada de compuesto activador necesario para activar parcialmente la composición precursora, se añade al contenido del recipiente mezclador, de modo que se active la composición precursora. La cantidad de compuesto activador usado a este respecto proporciona una relación Al/Ti en la composición precursora parcialmente reducida de  $>0$  a  $<10:1$  y preferiblemente de 4 a 8:1. El compuesto activador se añade al tanque mezclador en forma de una solución que contiene un 20% en peso de compuesto activador (trietilaluminio en estos ejemplos) en un disolvente de hidrocarburo alifático inerte (hexano en estos ejemplos). La activación se efectúa mezclando totalmente y poniendo en contacto el compuesto activador con la composición precursora. Todas las operaciones anteriormente descritas se efectúan a temperatura ambiente y presión atmosférica, en una atmósfera inerte.

La lechada resultante se seca luego bajo una purga de gas inerte seco tal como nitrógeno o argón, a presión atmosférica, a una temperatura igual o inferior a 60°C para separar

el diluyente hidrocarbonado. Este proceso requiere normalmente de 3 a 5 horas aproximadamente. El producto resultante tiene la forma de un material particulado seco de libre fluencia en donde la composición precursora activada está uniformemente mezclada con el soporte inerte. El producto seco se almacena bajo un gas inerte.

Cuando se alimenta compuesto activador adicional al reactor de polimerización en este procedimiento A, al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto adicional puede absorberse primero sobre un material soporte inerte tal como sílice, o polietileno, o, más preferiblemente, puede inyectarse en la zona de reacción como una solución diluida en un disolvente hidrocarbonado, tal como isopentano.

Cuando el compuesto activador ha de ser absorbido sobre un soporte de sílice, los dos materiales se mezclan en un recipiente que contiene aproximadamente 4 ml de isopentano por grano de material soporte. La lechada resultante se seca luego durante 3-5 horas aproximadamente bajo una purga de nitrógeno, a presión atmosférica, a una temperatura de  $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$  para separar el diluyente hidrocarbonado.

Cuando el compuesto activador se inyecta en el sistema de reacción de polimerización como una solución diluida, se prefieren las concentraciones de 5 a 10% en peso aproximadamente.

Independientemente del método usado para introducir el compuesto activador en el reactor de polimerización, al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto activador se añade en una proporción tal que la relación aluminio/titanio en el reactor de polimerización se

mantenga en un nivel de  $\gg 10$  a 400:1 y con preferencia de  $\gg 10$  a 100:1.

Antes de su utilización, las sílices se secan a  $\gg 200^{\circ}\text{C}$  durante  $\geq 4$  horas.

5                    Procedimiento B.- En este procedimiento se efectúa una activación completa de la composición precursora mezclando esta última con el compuesto activador, con lo cual se pone en contacto con el mismo, y cuyo compuesto activador está absorbi-

10                    El compuesto activador se absorbe sobre el material soporte inerte enlechándose con el material soporte en un disolvente hidrocarbonado inerte y secando entonces la lechada para separar el disolvente y proporcionar una composición que contiene de 10 a 50% en peso aproximadamente de compuesto activador. De este modo, se cargan, a un recipiente mezclador, 500 gr

15                    de sílice que previamente ha sido deshidratada (a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas). Al recipiente mezclador se añade entonces la cantidad deseada de compuesto activador, como una solución al 20% en peso en disolvente hidrocarbonado tal como hexano, y se mezcla

20                    ( enlecha ) con el soporte inerte a temperatura ambiente y presión atmosférica. El disolvente se separa luego por secado de la lechada resultante a  $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$  durante 3-5 horas aproximadamente a presión atmosférica, bajo una corriente de gas inerte seco, tal como nitrógeno. La composición seca se encuentra en

25                    forma de partículas de libre fluencia que tienen el tamaño del material soporte.

A continuación se añaden al recipiente mezclador 500 gr aproximadamente del compuesto activador soportado sobre sílice seco (50/50% en peso de sílice/compuesto activador). Al

30                    recipiente mezclador se añade también el peso deseado de com-

posición precursora (80-100 gr). Los materiales se mezclan entonces totalmente durante 1-3 horas aproximadamente a temperatura ambiente y presión atmosférica, bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno o argón. La composición resultante se encuentra en forma de una mezcla física de partículas secas de libre fluencia que tienen un tamaño del orden de 10 a 150 micras. Durante la operación de mezclado, el compuesto activador soportado entra en contacto con la composición precursora y la activa de forma completa. Durante la reacción exotérmica resultante, la temperatura de la composición catalítica no deberá exceder de 50°C al objeto de evitar cualquier desactivación significativa del catalizador. La composición activada resultante tiene una relación aluminio/titanio de 10 a 50 aproximadamente y puede ser pirofórica cuando contiene más de 10% en peso del compuesto activador. Se almacena bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno o argón antes de inyectarse en el reactor.

#### EJEMPLO 1

Se copolimeriza etileno con propileno o buteno-1 (propileno en los ensayos 1 y 2 y buteno-1 en los ensayos 3 a 13) en cada uno de estos ensayos, con el catalizador formado como se ha descrito anteriormente y activado por el procedimiento de activación A para producir polímeros que tienen una densidad igual o menor a 0,940. En cada caso, la composición precursora parcialmente activada tenía una relación molar Al/Ti de 4,4 a 5,8. El completamiento de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización se efectúa con trietilaluminio (como una solución al 5% en peso en isopentano en los ensayos 1 a 3 y 4 a 13, y adsorbido sobre sílice 50/50% en peso en los ensayos 4 y 5) para proporcionar en el reactor el catalizador completamente activado, con una relación molar Al/Ti de

29 a 140 aproximadamente.

5 Cada una de las reacciones de polimerización se efectúa continuamente durante un periodo superior a una hora después de alcanzarse el equilibrio y bajo una presión de unos 21 kgr/cm<sup>2</sup> relativos y con una velocidad gaseosa de 5 a 6 veces G<sub>mf</sub> en un sistema reactor del lecho fluido, bajo un rendimiento espacial horario de aproximadamente 48 a 128 gr/hora/litro de espacio de lecho. El sistema de reacción es como el descrito en el dibujo adjunto. Tiene una sección inferior de 3 metros de altura y de 343 mm de diámetro (interno) y una sección superior con una altura de 4,8 metros y un diámetro interno de 597 mm.

10

Al reactor se añade dietil-cinc en varios de los ejemplos como una solución al 2,6% en peso en isopentano, para mantener una relación cinc/titanio constante añadiéndose también trietilaluminio como una solución al 2,6% en peso en isopentano.

15

La siguiente Tabla I ofrece, con respecto a los ensayos 1 a 13, las diversas condiciones operativas empleadas en dichos ejemplos, es decir, el % en peso de composición precursora en la mezcla de sílice y composición precursora; la relación Al/Ti en la composición precursora parcialmente activada; la relación Al/Ti mantenida en el reactor; la temperatura de polimerización; el % en volumen de etileno en el reactor; la relación molar H<sub>2</sub>/etileno; la relación molar comonomero (C<sub>x</sub>)/C<sub>2</sub> en el reactor; la productividad del catalizador.

20

25

La siguiente Tabla II ofrece las propiedades de las resinas virgen granuladas preparadas en los ensayos 1 a 13, es decir, densidad; índice de fusión (M.I.); relación de flujo en fundido (MFR); densidad aparente; y tamaño medio de partículas.

30

TABLA I  
Condiciones de reacción para los ensayos 1 a 13

<u>Ensa- yo No</u>	<u>% en pe- so pre- cursor</u>	<u>Relación Al/Ti en el precursor parcialmen- te activado</u>	<u>Relación Al/Ti en reactor</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Vol % C<sub>2</sub></u>	<u>Relación molar H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub></u>	<u>Relación molar C<sub>x</sub>/C<sub>2</sub></u>
1	8,3	5,8	40,5	90	41,7	0,492	0,486
2	8,3	5,8	50,8	90	39,7	0,566	0,534
3	20,1	4,50	88,3	85	56,3	0,148	0,450
4	19,8	4,40	26,7	85	50,2	0,350	0,350
5	19,8	4,40	26,7	80	54,1	0,157	0,407
6	6,9	5,08	42,0	85	49,2	0,209	0,480
7	6,9	5,08	33,6	85	46,5	0,208	0,482
8	6,9	5,08	28,8	85	42,1	0,206	0,515
9	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
10	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
11	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
12	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
13	8,3	5,8	63,5	90	40,8	0,556	0,391

TABLA II

Propiedades de los polímeros preparados en los ensayos 1 a 13

<u>Ensayo No</u>	<u>Densidad</u>	<u>M.I.</u>	<u>MFR</u>	<u>Densidad aparente g/l</u>	<u>Tamaño medio de partícula, mm</u>
1	0,927	22,0	24,4	268,8	0,584
2	0,929	24,0	23,4	280	0,584
3	0,925	0,61	27,1	268,8	0,762
4	0,931	12,0	26,7	268,8	0,698
5	0,923	1,47	28,2	249,6	1,026
6	0,919	3,41	25,9	268,8	1,397
7	0,925	2,90	24,5	280	1,498
8	0,919	3,10	24,6	259,2	1,447
9	0,929	16,0	24,1	276,8	0,584
10	0,929	15,3	24,0	265,6	0,594
11	0,928	11,5	24,1	267,2	0,629
12	0,929	20,7	24,3	276,8	0,655
13	0,929	29,2	26,1	268,8	0,523

EJEMPLO 2 -CONTROL

El control es una resina de polietileno comercial de alta presión (Union Carbide DNDA 0415) producida en un reactor agitado a 1.120 kg/cm<sup>2</sup> y 205°C.

EJEMPLO 3

Las resinas se producen como en los ejemplos 1 y 2 y se moldean por inyección a platos y tapas empleando una máquina de inyección Impco de 240 gramos y una máquina de inyección Moslo de 90 gramos, respectivamente.

Los platos se moldean por inyección en una máquina Impco de 240 gramos a una temperatura del cilindro de 260°C, una presión relativa de inyección de 98 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de cierre de molde de 44 segundos. Los otros parámetros pertinentes de la máquina son los indicados en la tabla I.

Las tapas se moldean por inyección en una máquina de émbolo Moslo de 90 gramos, a una temperatura del material de 285°C, una presión relativa de 58 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de cierre de molde de 15 segundos. Las tapas son aberturadas en el centro con una abertura de 0,762 mm de diámetro, 0,762 mm de longitud y eran de 152,4 mm de diámetro y 1,016 mm de espesor. Las otras condiciones pertinentes se ofrecen en la tabla I.

TABLA I

<u>Tipo máquina</u>	<u>Impco</u>	<u>Moslo</u>
Presión inyección, kg/cm <sup>2</sup>	98	57,75
Temp. cilindro, °C		
Boquilla	260	260-288
Frontal	260	—
Centro	260	260-288
Trasero	232	246-274
Temp. molde, °C		
Movable	27	11
Estacionario	24	11
Ciclo, seg.		
Inyección	12	2-3
Mordaza (tiempo cierre molde)	44	15
Impulsor	4	1,5
Precarga	4	2
Demora orificio	12	—
Orificio a orificio	72	18

5 Cada una de las resinas de los ejemplos 1 y 2 son ensayadas con respecto al módulo secante de elasticidad de acuerdo con ASTM D638. También, en la tabla II se ofrecen el índice de fusión, densidad y relación de flujo en fundido de estas resinas.

10 Las tapas son ensayadas en relación con la resistencia a la fisuración por tensión en aceite Crisco. Las tapas son dobladas de manera que las mismas encaren hacia el exterior y se toquen los bordes opuestos sujetándose entre sí. La sección doblada opuesta a los bordes sujetados se sumerge luego

en aceite Crisco hasta observar la fisuración. Los resultados se ofrecen en la tabla II.

5 La resistencia al impacto a baja temperatura de los platos se mide a  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $-51^{\circ}\text{C}$  haciendo caer un dardo cilíndrico de 4,5 kg, con una cabeza semiesférica de 25,4 mm de diámetro, sobre el área de mazarota del plato, desde alturas cada vez mayores en incrementos de 76,2 mm hasta que el plato se rompe o se astilla. La altura a la cual se presenta el fallo se multiplica por el peso del dardo y el resultado se registra en kg-cm. El grado de alabeo y brillo se determina por observaciones visuales en comparación con la misma parte moldeada bajo las mismas condiciones a partir de la resina de polietileno de alta presión de idénticos índice de fusión y densidad.

15 Los datos indican que los artículos moldeados a partir del copolímero de etileno-hidrocarburo de la presente invención tienen una mayor rigidez como se ilustra por el módulo secante, excelentes resistencia a la fisuración por tensión, resistencia al impacto y resistencia al alabeo, en comparación con artículos moldeados a partir de resina de polietileno de alta presión.

20

TABLA II

<u>Propiedades Resina</u>	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>
Indice de fusión	20	20
Densidad	0,925	0,924
Relación de flujo en fundido	25	35
<u>Propiedades Artículos</u>		
Módulo secante, kg/cm <sup>2</sup>	2.870	1.960
Resistencia a la fisuración por tensión, tiempo para el fallo	21 días	3 minutos
Resistencia al impacto a -51°C	280,8	67,5
Kg-cm	(astilla)	(rompe)
Resistencia al alabeo	Excelente	muy buena

EJEMPLOS 4 A 7

Se preparan copolímeros según el procedimiento del ejemplo 1. En la tabla III se indica el comonomero que se hace reaccionar con etileno para producir el copolímero, el índice de fusión, la densidad y la relación de flujo en fundido de los copolímeros obtenidos.

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Comonomero</u>	<u>Indice de fusión</u>	<u>Densidad</u>	<u>Relación de flujo en fundido</u>
4	buteno-1	17,8	0,928	29
5	propileno	19,2	0,928	25,5
6	buteno-1	29	0,925	23
7	propileno/ buteno(50/ 50)	29	0,927	23

EJEMPLOS 8 A 11

Cada uno de los polímeros de los ejemplos 4 a 7 se

5

10

moldea a platos en una máquina de moldeo Impco de 240 gramos como se describe en el ejemplo 3, con una temperatura de cilindro y una presión relativa de aproximadamente 7 kg/cm<sup>2</sup> por encima de la presión mínima para llenar el molde, como se indica en la tabla IV. La resistencia al impacto a baja temperatura de los platos se mide a -40°C y -51°C según el procedimiento del ejemplo 3. Los resultados se ofrecen en la tabla IV.

Los datos demuestran que los artículos, tales como platos, moldeados a partir de los copolímeros de esta invención tienen una excelente resistencia al impacto.

TABLA IV

Ejem- plo	Resina (ejemplo)	Temp. ci- lindro (°C)	Presión mínima pa- ra llenar el molde (Kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia al impacto Kg/cm	
				-40°C	-51°C
8	4	260	87,50	-	270 (se astilla)
9	5	260	87,50	-	247,05 (1)
10	6	204	77,0	337,5 (se astilla)	280,8 (se astilla)
11	7	204	73,5	292,9 (se astilla)	257,8 (se astilla)

(1) 2 a 6 rompen

EJEMPLOS 12 a 15

Cada uno de los polímeros de los ejemplos 4 a 7 se moldean a tapas en una máquina de inyección Moslo de 90 gramos, como se describe en el ejemplo 3, con una temperatura de cilindro y una presión relativa de aproximadamente 8,4 kg/cm<sup>2</sup> por encima de la presión mínima para llenar el molde, como se indica en la tabla V. Las tapas son ensayadas con respecto a

la resistencia a la fisuración por tensión en aceite Crisco según el procedimiento del ejemplo 3. Los resultados se ofrecen en la tabla V.

5 Los datos demuestran que los artículos, tales como tapas, producidos a partir del copolímero de esta invención tienen una excelente resistencia a la fisuración por tensión.

TABLA V

Condiciones de moldeo

<u>Ejem- plo</u>	<u>Resina ejemplo</u>	<u>Temp. cilin- dro (°C)</u>	<u>Presión mínima pa- ra llenar el mol- de, kg/cm<sup>2</sup></u>	<u>Resistencia a la fisuración por tensión</u>
12	4	260	57,75	> 21 días
13	5	260	57,75	> 21 días
14	6	260	38,50	> 21 días
15	7	260	38,50	> 21 días

EJEMPLOS 16 a 23

10 Según el procedimiento del ejemplo 1 se preparan copolímeros de buteno-1 de los ejemplos 16 a 20. El comonomero que reacciona para dar el polímero, densidad, índice de fusión y módulo secante de los copolímeros producidos, se indican en la tabla VI.

15 Las resinas de polietileno de alta presión de los ejemplos 21 a 23 se encuentran en el comercio con la designación PEP 231, 530 y 440 (Union Carbide Corporation).

TABLA VI

<u>Ejemplo</u>	<u>Comonómero</u>	<u>Densidad</u>	<u>Índice de fusión</u>	<u>Módulo secante, kg/cm<sup>2</sup></u>
16	buteno-1	0,918	7,0	2.247
17	buteno-1	0,926	12,0	2.877
18	buteno-1	0,928	18,0	3.402
19	buteno-1	0,928	30,0	3.409
20	buteno-1	0,937	7,0	4.950
21	-	0,919	10,0	1.330
22	-	0,924	9,5	1.750
23	-	0,926	28,0	2,030

EJEMPLOS 24 a 31

Las resinas preparadas en los ejemplos 16 a 23 se rotomoldean a conductos de calentadores. Estas resinas se muelen a un polvo que pasa a través de un tamiza de malla 35 USA y se evalúa en un molde para conductos de calentadores de 45,16 cm<sup>2</sup>, 609,6 mm de longitud y con un espesor medio de pared de 3,175 mm. La temperatura del horno es de 454°C, el ciclo del horno es de 12 minutos (excepto en los ejemplos 18 y 19 en donde el ciclo es de 8 minutos) y el molde se enfría pulverizándolo con agua fría durante 3 minutos.

Se determina la capacidad de moldeo de cada una de las resinas evaluadas. Igualmente, se mide el impacto por dardo de cada una de las muestras a -40°C usando un dardo cilíndrico de 4,5 kg con una cabeza semiesférica de 25,4 mm de diámetro, cayendo desde 60 cm. El porcentaje de muestras que fallan se ofrece en la tabla VI. En varias de las muestras rotomoldeadas se mide también la vida de flexión, determinada en un aparato de ensayo de flexión Ross, con una flexión de 90° a 120 ciclos por minuto. La resistencia a la fisuración

por tensión ambiental se mide de acuerdo con ASTM D 1693 (ensayo de flexión en bandas) usando muestras ranuradas de Igepal al 100% y una temperatura de 50°C. Este dato se ofrece en la tabla VII.

5

Los datos demuestran que para un módulo e índice de fusión comparables, las resinas de copolímero de baja presión forman partes rotomoldeadas que son sustancialmente mejores que las resinas de alta presión en resistencia al impacto a baja temperatura, vida de flexión y resistencia a la fisuración por tensión.

10

TABLA VII

	<u>Resinas de baja presión</u>					<u>Resinas de alta presión</u>		
Ejemplos	24	25	26	27	28	29	30	31
Resina (ejemplos)	16	17	18	19	20	21	22	23
Capacidad moldeo	Exc.	Exc.	Exc.	Exc.	Exc.	Exc.	Exc.	Exc.
% pasa 270 kg-cm a 40°C	100	100	100	100	100	100	0	0
Vida flexión, ciclos para un 50% fallos	150.000	5.000	-	-	-	-	3.000	-
Resistencia a la fisuración por tensión, horas para un 100% fallos.	504	-	15	1	25	4	1	1

EJEMPLO 2

15

Las resinas de copolímero de buteno-1 de los ejemplos 16 a 20 se moldean por inyección a tapas y se someten luego al ensayo de resistencia a la fisuración por tensión en aceite Crisco como ya se ha descrito. No se observa fisuración alguna en la sección doblada después de 21 días de inmersión en el aceite Crisco. Bajo condiciones similares, la resina de alta presión del ejemplo 3 se fisura después de 3 minutos.

EJEMPLO 33

Las resinas de copolímero de buteno-1 de los ejemplos 17 a 19 se moldean por inyección a platos bajo las condiciones previamente descritas y se ensayan luego con respecto a la resistencia al impacto a  $-51^{\circ}\text{C}$  según el procedimiento anteriormente descrito. No se rompe ninguno de los platos. Las picaduras de los platos se presentan en los valores de kg-cm indicados en la tabla VIII. Los platos moldeados a partir de la resina de control de alta presión del ejemplo 3 se rompieron a 67,5 kg-cm. Los datos se muestran en la tabla VIII.

TABLA VIII

<u>Resina (ejemplo)</u>	<u>Resistencia al impacto (kg-cm)</u>
17	348,3 (se astilla)
18	270 (se astilla)
19	280,8 (se astilla)
3	67,5 (se rompe)

EJEMPLOS 34 a 36

Se prepara un copolímero de buteno-1 según el procedimiento del ejemplo 1. Como control se usa un polietileno de alta presión disponible en el comercio, designado como DNDA 0180 (Union Carbide Corporation). También se incluye con fines comparativos la resina de baja presión del ejemplo 16 la cual tenía mayor índice de fusión que el copolímero de buteno-1 o que el polietileno.

Las resinas se moldean por compresión a muestras de ensayo de 3,175 mm de espesor de acuerdo con ASTM D 1928 y se ensayan con respecto a la resistencia a la fisuración por tensión en 100% Igepal según el procedimiento del ensayo de flexión en banda ASTM D 1593. Se determina a  $50^{\circ}\text{C}$  el tiempo para que rompa el 50% de 20 muestras moldeadas. Los resultados se indi-

can en la tabla IX.

TABLA IX

<u>Ejemplos</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	<u>36</u>
Tipo de resina	copolímero buteno-1	polietileno de alta presión	copolímero buteno-1 (Ej. 16)
Índice de fusión	1,0	2,0	7,0
Densidad	0,921	0,921	0,913
Módulo secante, kg/cm <sup>2</sup>	2.681	1.610	2.247
Resistencia a la fisuración por tensión (hrs. para F <sub>50</sub> )	> 504	200	> 504

Los resultados demuestran que incluso aunque las resinas de baja presión son de un módulo 50% mayor que la resina de alta presión y por tanto, bajo mayor tensión en el ensayo de flexión en banda, son sustancialmente mejores en resistencia a la fisuración por tensión que una resina de alta presión en reactor agitado que se considera una de las resinas de polietileno comerciales mas resistentes a la fisuración por tensión. Incluso cuando el índice de fusión de la resina de baja presión se aumenta a 7,0, como en el ejemplo 36, la resina de baja presión es sustancialmente mas resistente a la fisuración por tensión que la resina de alta presión que tiene un índice de fusión de 2,0. Un incremento en el índice de fusión reduce normalmente la resistencia a la fisuración por tensión.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento para la producción de artículos moldeados de copolímeros de etileno de baja densidad, caracterizado porque en una primera etapa se copolimeriza etileno con un hidrocarburo, para preparar un copolímero de etileno hidrocarburo de baja densidad y que tiene una relación Mw/Mn de 2,7 a 4,1 aproximadamente, un contenido total en grupos insaturados de 0,1 a 0,3 C=C/1.000 átomos de carbono aproximadamente y una densidad de  $\rangle 0,91$  a  $\langle 0,94$  aproximadamente y en una segunda etapa, se moldea el copolímero resultante.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero tiene una relación de flujo en fundido de  $\rangle 22$  a  $\langle 32$  aproximadamente.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero se moldea a un artículo que tiene un módulo secante de  $\langle 5.600$  kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el copolímero se moldea en forma de una tapa.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el copolímero se moldea en forma de una bisagra.

6.- Procedimiento para la producción de artículos moldeados de copolímeros de etileno de baja densidad, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

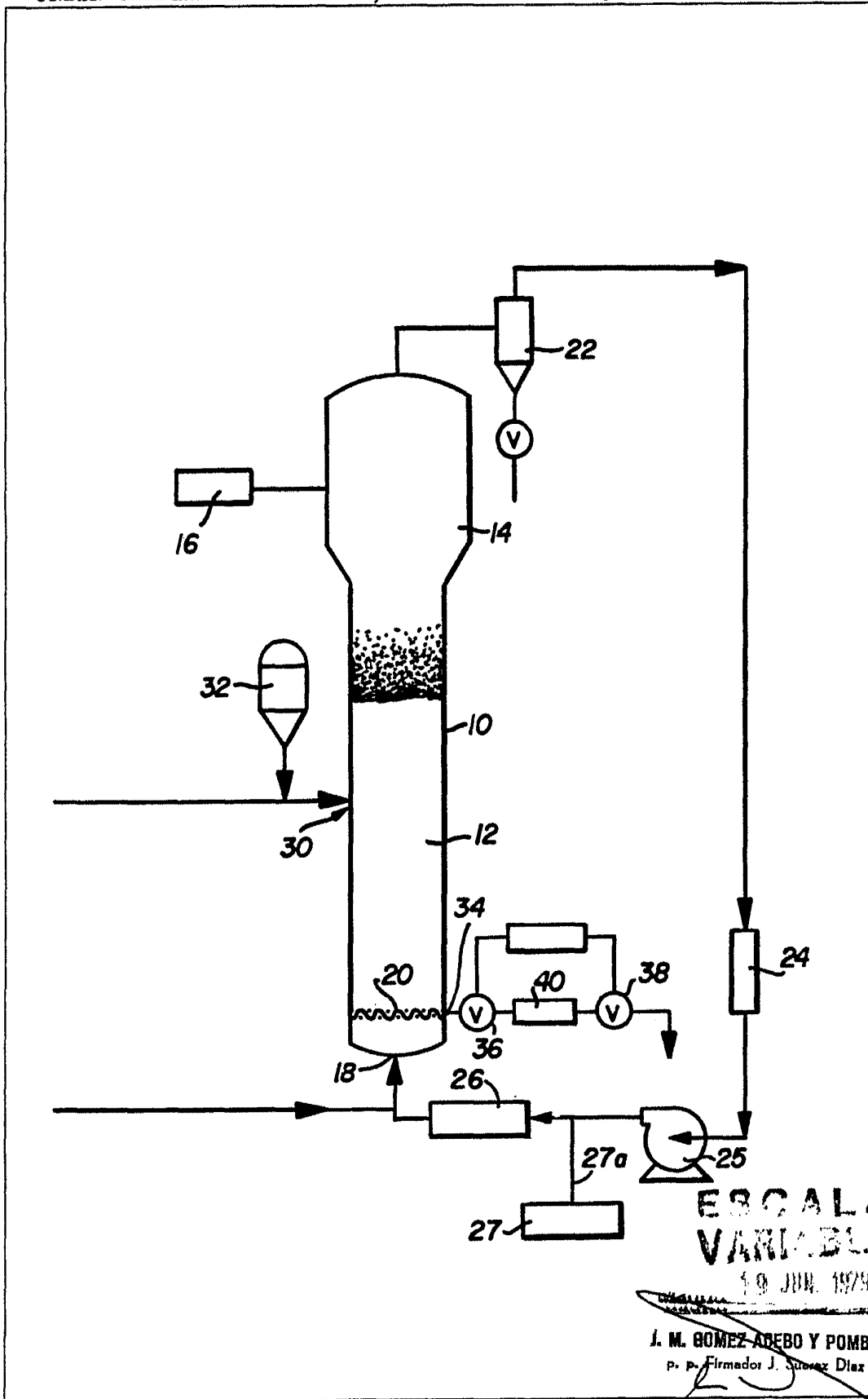
25 Esta Memoria consta de 48 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN. 1979

UNION CARBIDE CORPORATION.

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y POMBO  
P. p. Firmado: J. Suarez Diaz





ESCALA  
VARIABLE

19 JUN. 1979

J. M. GOMEZ ADEBO Y POMBO  
P. P. Firmados J. Suarez Diaz

*[Handwritten signature]*