

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el tenido de la invención.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	19	A1
		21	479.101		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			30.3.79		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
	892.037		31 de marzo de 1.978		NORTEAMERICA
	014.412		27 de febrero de 1.979		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F 4/64		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION CATALITICA A BASE DE TITANIO Y MAGNESIO.

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)
	BURKHARD ERIC WAGNER, FREDERICK JOHN KAROL, GEORGE LEONARD GOEKE, NILS FRIIS, Ing. ROBERT JAMES JORGENSEN.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con la homopolimerización catalítica de etileno empleando catalizadores complejos de alta actividad que contienen magnesio y titanio, en un proceso en fase gaseosa, para producir polímeros de etileno que tienen una densidad $\geq 0,958$ a $\leq 0,972$ y una relación de flujo en fundido de ≥ 22 a ≤ 32 .

Los homopolímeros de etileno que tienen una densidad de $\geq 0,96$ y un índice de fusión del orden de 5 a 50 aproximadamente, son útiles para moldeo por inyección de artículos que requieren excelentes propiedades de resistencia al impacto, siempre y cuando tengan una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Los polímeros de etileno que tienen una densidad de $\geq 0,96$ y un índice de fusión ≤ 20 , pueden prepararse con los catalizadores y con los procesos en fase gaseosa a baja presión que se describen en las patentes USA números 3.023.203, 4.003.712 y 3.709.853. Sin embargo, los polímeros preparados con los catalizadores soportados de óxido de cromo, cromato de sililo y cromoceno, respectivamente, de estas patentes, tienen una distribución de peso molecular relativamente amplia, tal y como se evidencia por valores de la relación de flujo en fundido de ≥ 35 . Por tanto, los polímeros de estas patentes tienen un uso relativamente limitado en las aplicaciones de moldeo por inyección que requieren excelentes propiedades de resistencia al impacto. En consecuencia, es deseable proporcionar catalizadores que permitan la fácil preparación, en un proceso en fase gaseosa, de polímeros de etileno con una distribución de peso molecular relativamente estrecha.

Para que sea de utilidad comercial en un proceso en fase gaseosa, tal como el proceso en lecho fluidificado de las Patentes USA números 3.709.853, 4.003.712 y 4.011.382 y Paten-

te Canadiense No. 991.798 y Patente Belga No. 839.380, el catalizador empleado debe ser un catalizador de alta actividad, es decir, puede tener un nivel de productividad igual o superior a 50.000 y con preferencia igual o superior a 100.000 kg de polímero por kg de metal primario en el catalizador. Esto se debe a que dichos procesos en fase gaseosa no utilizan normalmente ningún procedimiento de separación de residuos catalíticos. De este modo, el residuo catalítico en el polímero debe ser tan pequeño que pueda estar en el polímero sin causar problemas indebidos a las manos del fabricante de la resina y/o del consumidor final. Cuando se utiliza con éxito un catalizador de alta actividad en tales procesos de lecho fluidificado, el contenido en metal pesado de la resina es del orden de 20 partes por millón (ppm) o menos de metal primario para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 kg y del orden de 10 ppm o menos para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 kg y del orden de 3 ppm o menos para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 kg. Los bajos contenidos en residuos catalíticos son también importantes cuando el catalizador se prepara con materiales que contienen cloro, tales como los cloruros de titanio, magnesio y/o aluminio utilizados en algunos de los catalizadores denominados Ziegler ó Ziegler-Natta. La presencia de altos contenidos en cloro residual en la resina de moldeo causará picaduras y corrosión sobre las superficies metálicas de los dispositivos de moldeo. Los residuos de cloro del orden de 200 ppm o más no son comercialmente útiles.

La Patente USA No. 3.989.881 describe el empleo de un catalizador de alta actividad para la producción, bajo condiciones de polimerización en lechada, de polímeros de etileno

que tienen una distribución del peso molecular relativamente estrecha (M_w/M_n) de 2,7 a 3,1 aproximadamente. Se realizaron intentos para utilizar catalizadores similares a los descritos en la Patente USA No. 3.989.881 para la producción de polietileno de distribución de peso molecular estrecha, mediante poli-
5 merización de etileno solamente o con propileno en fase gaseosa, en un proceso de lecho fluidificado, empleando los aparatos y condiciones similares a los usados en la Patente USA No. 4.011.383 y Patente Belga No. 839.380. Estos intentos no tuvieron éxito. Al objeto de evitar el empleo de los disolventes en los sistemas catalíticos en lechada de la Patente USA No. 3.989.881, fueron secados los componentes conteniendo tita-
10 nio y magnesio. Sin embargo, el material seco, una composición pirofórica, gomosa y viscosa, no pudo alimentarse fácilmente al reactor debido a que no se encontraba en una forma de libre fluencia. Incluso cuando se mezcla con sílice, para mejorar sus propiedades de libre fluencia antes de su adición al reactor, los resultados fueron comercialmente inaceptables. La pro-
15 ductividad del catalizador fué pobre o el catalizador era pirofórico y difícil de manejar, o bien el producto polimérico se obtuvo en forma de agujas que eran difíciles de fluidificar y que exhibía propiedades de flujo muy pobres.

La Patente USA No. 4.124.532 describe la polimerización de etileno y propileno con catalizadores de alta activi-
25 dad. Estos catalizadores comprenden complejos que pueden contener magnesio y titanio. Estos complejos se preparan por reacción del haluro MX_2 (en donde M puede ser magnesio) con un compuesto $M'Y$ (en donde M' puede ser titanio e Y es halógeno o un radical orgánico) en un compuesto donador de electrones. Es-
30 tos complejos son entonces aislados por cristalización, evapo-

ración del disolvente o por precipitación.

La polimerización se efectúa con estos complejos catalíticos y con un compuesto de alquilaluminio.

5 Sin embargo, la Patente USA No. 4.124.532 no describe técnicas o métodos especiales para la preparación del catalizador al objeto de conseguir los resultados deseables descritos en la presente invención. El empleo de los catalizadores descritos en la Patente USA No. 4.124.532, sin estos métodos especiales, no conduciría a un proceso en lecho fluidificado comercial para la producción de polietilenos a escala comercial.

10 Las Patentes USA Nos. 3.922.322 y 4.035.560 describen el empleo de varios catalizadores conteniendo titanio y magnesio para la producción de polímeros de etileno granulados en un proceso en lecho fluidificado, en fase gaseosa, bajo una presión inferior a 70 kg/cm^2 . El empleo de estos catalizadores en dichos procesos, tiene sin embargo desventajas importantes. El catalizador de la Patente USA No. 3.922.322 proporciona polímeros que tienen un contenido en residuo catalítico muy elevado, es decir, aproximadamente 100 ppm de titanio y más de aproximadamente 300 ppm de cloro, de acuerdo con el ejemplo de trabajo de esta Patente. Asimismo, y como se describe en el ejemplo de trabajo de la Patente USA No. 3.922.322, el catalizador se usa en forma de un prepolímero y deben alimentarse al reactor volúmenes muy elevados de la composición catalítica con respecto al volumen de polímero hecho en el reactor. La preparación y uso de este catalizador requiere así el empleo de una instalación de un tamaño relativamente grande para la producción, almacenamiento y transporte del catalizador.

25 30 Los catalizadores de la Patente USA No. 4.035.560

proporcionan aparentemente polímeros que tienen residuos catalíticos elevados y aparentemente las composiciones catalíticas son pirofóricas a causa de los tipos y cantidades de agentes reductores empleados en tales catalizadores.

5 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que pueden obtenerse, con productividades relativamente altas, y para fines comerciales, homopolímeros de etileno que tienen una amplia gama de densidades de 0,96 a 0,97 y una relación de flujo en fundido de ≥ 22 a ≤ 32 y que tienen un contenido en catalizador residual relativamente bajo, mediante un proceso en fase gaseosa, en el caso de que el etileno se homopolimerice en presencia de un catalizador complejo de alta actividad, de magnesio-titanio, preparado como más abajo se describe, bajo condiciones de activación específicas, con un compuesto de organo-
10 aluminio y un material soporte inerte.

 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar, con productividades relativamente altas y en un proceso en fase gaseosa a baja presión, homopolímeros de etileno que tienen una densidad de 0,96 a 0,97
20 aproximadamente, una relación de flujo en fundido de ≥ 22 a ≤ 32 aproximadamente y un contenido en catalizador residual relativamente bajo.

 Un objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento en el cual pueden prepararse fácilmente
25 homopolímeros de etileno que son de utilidad para diversas aplicaciones finales.

 Todavía, otro objeto de la presente invención es proporcionar una variedad de nuevos homopolímeros de etileno y de artículos moldeados preparados a partir de los mismos.

30 El dibujo adjunto muestra un sistema reactor en le-

cho fluidificado, en fase gaseosa, en donde puede emplearse el sistema catalítico de la presente invención.

Se ha encontrado ahora que pueden prepararse fácilmente, con productividades relativamente elevadas, y en un proceso de reacción en lecho fluidificado, en fase gaseosa, a baja presión, homopolímeros de etileno que tienen una relación de flujo en fundido baja, si la carga monomérica se polimeriza bajo un juego específico de condiciones operativas, como más abajo se detalla, y en presencia de un catalizador específico de alta actividad que más abajo se detalla igualmente.

Los homopolímeros tienen una relación de flujo en fundido de ≥ 22 a ≤ 32 y con preferencia de ≥ 25 a ≤ 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 ≥ 22 a ≤ 32 corresponde así a un valor M_w/M_n de 2,7 a 4,1 aproximadamente y la gama MFR de ≥ 25 a ≤ 30 corresponde a una gama M_w/M_n de 2,8 a 3,5 aproximadamente.

Los homopolímeros tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,958$ a $\leq 0,972$ y preferiblemente $\geq 0,961$ a $\leq 0,968$.

El índice de fusión de un homopolímero 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 (HIMI) de aproximadamente 0 y los polímeros de etileno de peso molecular muy elevado tienen un índice de fusión de alta carga (HIMI) 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 50, y con preferencia de 0,5 a 35 aproximadamente, y un índice de fusión con elevada carga (HIMI) de 11 a 950 aproximadamente. El índice de fusión de los homopolímeros que se preparan en el proceso de esta invención, es una función de la combinación de la temperatura de polimerización de la reacción, y relación hidrógeno/monómero en el sistema de reacción. Por tanto, el índice de fusión se eleva aumentando la temperatura de polimerización y/o aumentando la relación hidrógeno/monómero.

Los homopolímeros 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, y un contenido extractable en ciclohexano inferior a 3 aproximadamente y con preferencia inferior a 2 % en peso aproximadamente.

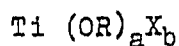
Los homopolímeros de la presente invención tienen un contenido en catalizador residual, en términos de partes por millón de titanio metálico, del orden de > 0 a ≤ 20 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 Kg, y del orden de > 0 a ≤ 10 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 Kg y del orden de > 0 a ≤ 3 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 Kg. En términos de residuos de cloro, bromo o yodo, los homopolímeros 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 produc-

tividad basado solamente en el residuo de titanio. Para muchos de los homopolímeros 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 ≤ 140 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 Kg, un contenido en cloro de > 0 a ≤ 70 para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 Kg y un contenido en cloro de > 0 a ≤ 21 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 kg. Los homopolímeros se obtienen fácilmente en el proceso de la presente invención a niveles de productividad de hasta 300.000 kg aproximadamente.

Los homopolímeros de la presente invención son materiales granulados que tienen un tamaño medio de partícula del orden de 0,127 a 1,524 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 homopolímeros de esta invención tienen una densidad aparente de aproximadamente 288 a 512 g/litro, con preferencia de 400 a 512 g/litro.

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 más abajo se define.

El compuesto de titanio tiene la estructura:



en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_n

a C₁₄, o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄, 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.

5 Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en combinación de los mismos, e incluyen TiCl₃, TiCl₄, Ti(OC₆H₅)Cl₃, Ti(OCOCH₃)Cl₃ y Ti(OCOC₆H₅)Cl₃.

El compuesto de magnesio tiene la estructura:



10 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 MgCl₂, MgBr₂ y MgI₂. El cloruro de magnesio anhidro es el compuesto
15 de magnesio particularmente preferido.

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.

20 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 completamente solubles el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio. Los compuestos donadores de electrones son conocidos como tales o como bases de Lewis.

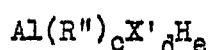
30 Los compuestos donadores de electrones incluyen compuestos tales como ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos

alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas. Entre estos compuestos donadores de electrones los preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados C₁ a C₄; ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos aromáticos C₇ a C₈; éteres alifáticos C₂ a C₈ y con preferencia C₃ a C₄; éteres cíclicos C₃ a C₄ y preferiblemente mono- o di-éter cíclico C₄; cetonas alifáticas C₃ a C₆ y preferiblemente C₃ a C₄. Los compuestos donadores de electrones más preferidos incluyen formato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, éter hexílico, tetrahidrofurano, dioxano, acetona y metilisobutilcetona.

Los compuestos donadores de electrones pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos.

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

El compuesto activador tiene la estructura:



en donde X' es Cl ó OR''', R'' y R''' son iguales o diferentes y representan radicales hidrocarburo saturado C₁ a C₄; d es de 0 a 1,5; e es 1 ó 0; y c + d + e = 3.

Dichos compuestos activadores pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos, e incluyen -----
Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₃, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, -----
Al(i-C₄H₉)₂H, Al(C₆H₁₃)₃, Al(C₈H₁₇)₃, Al(C₂H₅)₂H y -----
Al(C₂H₅)₂(OC₂H₅).

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 mol del compuesto de titanio.

Los materiales soporte son materiales sólidos, particulados, que son inertes a los otros componentes de la composición catalítica y también a los otros componentes activos del sistema de reacción. Estos materiales soporte incluyen materiales inorgánicos tales como óxidos de silicio y aluminio y también moléculares, así como materiales orgánicos tales como polímeros olefínicos, por ejemplo, polietileno. Los materiales soporte se emplean en forma de polvos secos que tienen un tamaño medio de partículas de 10 a 250 micras aproximadamente y con preferencia de 50 a 150 micras aproximadamente. Estos materiales son también preferiblemente porosos y tienen un área superficial igual o superior a 3 y con preferencia igual o superior a 50 m²/g. El material soporte deberá estar seco, es decir, libre de agua absorbida. El secado del material soporte se efectúa calentándolo a una temperatura igual o superior a 600 °C. Alternativamente, el material soporte secado a una temperatura igual o superior a 200°C, puede tratarse con aproximadamente 1 a 8 % en peso de uno o más de los compuestos de alquil-aluminio descritos anteriormente. Esta modificación del soporte por los compuestos de alquil-aluminio dota a la composición catalítica de una mayor actividad y mejora también la morfología de las partículas de polímero de los polímeros de etileno resultantes.

Preparación del catalizador

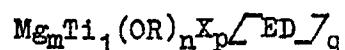
El catalizador usado en esta invención se prepara obteniendo en primer lugar una composición precursora a partir del compuesto de titanio, compuesto de magnesio y compuesto donador de electrones, como más abajo se describe, y tratando entonces la composición precursora con el material soporte y con

el compuesto activador en una o más etapas 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 C₅ a C₈, tal como hexano, isopentano o benceno.

La composición precursora cristalizada o precipitada puede aislarse, en forma de partículas finas de libre fluencia que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a 100 micras y una densidad aparente de aproximadamente 288 a 528 g/litro. Se prefieren los tamaños de partícula ≤ 100 micras para usarse en un proceso de lecho fluido. El tamaño de partícula del precursor puede controlarse por la velocidad de cristalización o precipitación.

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



en donde ED es el compuesto donador de electrones, m es $\geq 0,5$ a $\leq 5,6$, y preferiblemente $\geq 1,5$ a ≤ 5 , n es 0 ó 1, p es ≥ 6

a ≤ 116 y preferiblemente ≥ 6 a ≤ 14 , q es ≥ 2 a ≤ 85 y preferiblemente ≥ 4 a ≤ 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.

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.

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.

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

composición precursora en una lechada de hidrocarburo, seguido por secado de la lechada a temperaturas de ≥ 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 3 a 6:1 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. En este proceso de activación parcial, el compuesto activador puede usarse mientras está absorbido sobre el material soporte usado para diluir el compuesto activador. 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 en 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.

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.

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

La reacción de polimerización se efectúa poniendo en contacto una corriente de etileno, en un proceso en fase gaseosa, tal 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 catalizador) a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización

5 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.

10 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 reciclo a través de la zona de reacción. Para mantener
15 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
20 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).

25 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 natu-
30

raleza 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.

5 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 argón.

10 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
15 en un posible flujo libre de vértice 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 área en sección transversal. De este modo, depende de la geometría del reactor.

20 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 del gas de reposición se determina mediante un analizador de gases 16 situado por encima del lecho. El analizador de gases determina la composición del
25 gas a reciclar y la composición del gas de reposición se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa esencialmente constante dentro de la zona de reacción.

30 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 es-

te punto existe una placa de distribución de gas 20 por encima del punto de reciclo para facilitar la fluidificación del lecho.

5 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 partículas arrastradas tienen la oportunidad de caer de nuevo al lecho. El retorno de partículas puede facilitarse mediante un 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 velocidades de flujo gaseoso, al objeto de evitar que el polvo entre en contacto con las superficies de transferencia térmica y con las paletas del compresor.

15 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 lecho. Mediante la separación constante del calor de reacción, parece no existir ningún gradiente de temperatura notable dentro de la porción superior del lecho. Se presentará un gradiente de temperatura en la parte inferior del lecho en una capa de aproximadamente 15,24 a 30,48 cm, entre la temperatura del gas de entrada y la temperatura del resto del lecho. De este modo, se ha observado que el lecho actúa para ajustar casi inmediatamente la temperatura del gas de reciclo por encima de esta capa inferior de la zona del lecho, para conformarla a la temperatura del resto del lecho, manteniéndose así a una temperatura esencialmente constante bajo condiciones tam

bién constantes. El reciclo se devuelve entonces al reactor en su base 18 y al lecho fluidificado a través de la placa de distribución 20. El compresor 25 puede colocarse también aguas arriba del intercambiador de calor 26.

5 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 15 20 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 25 pueden utilizarse para descargar cualquier partícula polimérica atrapada en la placa o sobre ésta.

30 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.

Los compuestos de la estructura $Zn(R_a)(R_b)$, en donde R_a y R_b son los mismos o distintos radicales hidrocarburo alifáticos 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 fusión 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 compuesto de zinc deberá introducirse en el reactor preferiblemente en forma de una solución diluida (2 a 30 % en peso) en un disolvente hidrocarbonado o absorbido sobre un material diluyente sólido, tal como sílice, en cantidades de 10 a 50 % en peso aproximadamente. Estas composiciones tienden a ser pirofóricas. El compuesto de zinc puede añadirse solo o con cualquier porción adicional del compuesto activador que se añade al reactor desde un alimentador, no mostrado, y que alimentaría el compuesto a la porción más caliente del sistema de reciclo gaseoso, tal como en la posición adyacente al alimentador 27 aquí descrito.

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 prefiere la adición a la línea de reciclo aguas abajo del intercambiador de calor, tal como desde el distribuidor 27 a través de la línea 27A.

Es esencial operar el reactor del lecho fluidificado a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización de las partículas poliméricas. Para asegurar que dicha sinterización no se presenta, son convenientes las temperaturas operativas situadas por debajo de la temperatura de sinterización. Para la producción de homopolímeros de etileno en el proceso de esta invención, se prefiere una temperatura operativa de 30 a 115°C aproximadamente y más preferiblemente se usa una temperatura de 90 a 105°C aproximadamente para preparar productos que tienen una densidad de 0,961 a 0,968 aproximadamente.

El reactor de lecho fluidificado se hace funcionar a presiones de hasta 70 kg/cm² aproximadamente y con preferencia de 10,5 a 24,5 kg/cm² 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 puede traducirse en la formación de

"manchas calientes".

5 Se emplea un gas que sea inerte al catalizador, tal como nitrógeno o argon, para transportar la composición precursora parcial o completamente reducida y cualquier compuesto activador adicional o agente de transferencia de cadenas no gaseoso que sea necesario, hasta el lecho.

10 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.

15 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
20 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.

25 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
30

entrada y la temperatura del gas de salida) es determinativa del grado de formación de polímero particulado para una velocidad gaseosa constante.

5 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 sedimenten para evitar la ulterior polimerización y sinterización cuando las partículas alcancen su última zona de recogida. 10 Igualmente, el gas de suspensión puede utilizarse, como antes se ha mencionado, para suministrar el producto desde un reactor a otro.

15 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 20 una zona de recuperación externa. La válvula 38 se cierra luego para esperar la siguiente operación de recuperación de producto.

25 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.

30 El sistema catalítico soportado altamente activo de esta invención proporcionará un producto de lecho fluidificado que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre apro-

ximadamente 0,127 a 1,524 mm y preferiblemente de 0,508 a 1,016 mm, y en donde el residuo catalítico es desusualmente bajo.

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

El término "resina o polímero virgen" tal y como aquí se utiliza, significa un polímero, en forma granulada, tal y como se recupera del reactor de polimerización.

10 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 producidos en los ejemplos, fueron determinadas por los siguientes métodos de ensayo:
15

Densidad: Se prepara una placa y se acondiciona durante una hora a 120°C, para alcanzar la cristanilidad de equilibrio y se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Se lleva a cabo entonces la medición de la densidad en una columna de
20 gradiente de densidad.

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

Velocidad de flujo (MIIM): ASTM D-1238- Condición F- medida a 10 veces el peso usado en el ensayo anterior del índice de fusión.
25

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

Productividad: Se convierte en cenizas una muestra del producto de resina y se determina el porcentaje en peso de cenizas; puesto que las cenizas están esencialmente compuestas
30 del catalizador, la productividad se mide entonces en kg de

polímero producido por kg de catalizador total consumido. La cantidad de titanio, magnesio y cloro en las cenizas se determina por análisis elemental.

5 Extractables en ciclohexano: Una muestra de resina se extrae con ciclohexano hirviendo (a presión atmosférica) durante \geq 18 horas.

10 Densidad aparente: La resina se vierte, por medio de un embudo de 9,5 mm de diámetro, en un cilindro graduado en 100 ml hasta la línea de 100 ml, sin agitar el cilindro, y se determina entonces el peso por diferencia.

15 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 Å); el disolvente es orto-diclorobenceno a 135°C. Detección: infra-rojo en 3,45 micras.

20 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 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 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 la Composición Precursora

En un matraz de 5 litros equipado con un agitador mecánico, se mezclan 16 g (0,168 moles) de $MgCl_2$ anhidro con 850 ml de tetrahidrofurano puro bajo nitrógeno. La mezcla se agita a temperatura ambiente (unos $25^{\circ}C$) mientras se añaden
5 gota a gota 13,05 g (0,069 moles) de $TiCl_4$. Terminada la adición, el contenido del matraz se calienta a reflujo durante 30 a 60 minutos para disolver los sólidos. El sistema se enfría a temperatura ambiente y se añaden 3 litros de n-hexano puro lentamente durante un periodo de 15 minutos. Precipita un
10 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 seca en un evaporador rotativo a $40-60^{\circ}C$, para dar 55 g de composición precursora sólida.

La composición precursora puede analizarse en este
15 momento con respecto al contenido en Mg y Ti, puesto que parte del compuesto de Mg y/o Ti puede haberse perdido durante el aislamiento de la composición precursora. Las fórmulas empíricas aquí usadas a la hora de indicar estas composiciones precursoras se derivan suponiendo que el Mg y el Ti existen aún
20 en forma de los compuestos en que se añadieron primeramente al compuesto donador de electrones y que la totalidad del otro peso residual en la composición precursora se debe al compuesto donador de electrones.

El análisis del sólido demuestra lo siguiente:
25 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
30 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.

5 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 su-
10 ficientes 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
15 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.

20 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
25 composición precursora parcialmente reducida de >0 a $<10:1$ y preferiblemente de 3 a 6:1. 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
30 (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.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 por gramo 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,
30

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 ≥ 10 a 400:1 y con preferencia de ≥ 10 a 100:1.

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

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 absorbido sobre un material soporte inerte.

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 de sílice que previamente ha sido deshidratada (a 80°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 (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 forma de partículas de libre fluencia que tienen el tamaño del material soporte.

5 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 recipiente mezclador se añade también el peso deseado de composición precursora (80-135 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 argon. 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 argon antes de inyectarse en el reactor.

25 Ejemplos 1-3

Se homopolimeriza etileno en cada uno de estos tres ejemplos con el catalizador formado en la forma anteriormente descrita y activado por el procedimiento de activación A. La composición precursora diluida con sílice contiene 18,4 ± 1% en peso de composición precursora. En cada caso, la composición

30

5 activada parcialmente tiene una relación molar aluminio/ti-
tanio de $4,52 \pm 0,03$. El completamiento de la activación de la
composición precursora en el reactor de polimerización se efec-
tua con trietilaluminio absorbido sobre sílice (50/50% en peso
de los dos materiales) para proporcionar un catalizador total-
mente activado en el reactor con una relación molar aluminio/
titanio de 30.

10 Cada una de las reacciones de polimerización se efec-
tua continuamente durante un periodo superior a una hora des-
pués de alcanzarse el equilibrio y bajo una presión de unos 21
kgr/cm² relativos y con una velocidad gaseosa de 3 a 4 veces
G_{mf} en un sistema reactor del lecho fluido, bajo un rendimien-
to espacial horario de aproximadamente 48 a 96 gr/hora/litro
de espacio de lecho. El sistema de reacción es como el descri-
15 to en el dibujo adjunto. Tiene una sección inferior de 3 metros
de altura y de 343 mm de diámetro (interno) y una sección su-
perior con una altura de 4,8 metros y un diámetro interno de
597 mm.

20 La siguiente Tabla I ofrece la relación molar hidró-
geno/etileno y el porcentaje en volumen de etileno en el reac-
tor así como la temperatura de polimerización usada en cada
uno de los ejemplos 1-3 y las diversas propiedades de las resi-
nas virgen granuladas preparadas en tales ejemplos.

TABLA I

Condiciones de reacción y propiedades de la resina en los Ejemplos 1 a 3.

<u>Ejemplo</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>Condiciones operativas</u>			
Relación H_2/C_2	0,201	0,411	0,418
Temperatura, °C	90	110	104
% en volumen de C_2 en el reactor	74,8	53,8	58,6
Productividad del catalizador (kg resina/kg Ti)	210.000	74.000	142.000
<u>Propiedades de la resina</u>			
Densidad	0,9626	0,9708	0,9701
Índice de fusión	0,63	14,6	7,38
Relación de flujo en fundido	29,2	27,0	27,9
Extractables en ciclohexano	0,16	0,74	0,43
Genizas, % en peso	0,054	0,196	0,068
Contenido en Ti, ppm	4,8	13,5	7,0
Contenido en Cl, ppm (estimado)	32	89	46
Contenido en Cl, ppm (por análisis)	-	56-62	39-45
Densidad aparente, g/l	290	420 ₀	400
Tamaño medio de partícula, mm	0,935	0,487	0,655
Finos, % en peso (< 100 malla)	7,9	20,0	5,0

Ejemplos 4 a 16

Se homopolimeriza etileno en cada uno de estos trece ejemplos con el catalizador formado en la forma anteriormente descrita y activado por el procedimiento de activación A. En
5 cada caso, la composición precursora parcialmente activada tiene una relación molar aluminio/titanio de $4,71 \pm 0,01$. El completamiento de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización, se efectua con trietilaluminio como una solución al 2,6 ó 5% en peso en isopentano para proporcionar el catalizador completamente activado en el reactor con
10 una relación molar aluminio/titanio de 13 a 62 aproximadamente.

Cada una de las reacciones se efectua como en los Ejemplos 1 a 3. La siguiente Tabla II ofrece, para los Ejemplos 4 a 16, las condiciones operativas también registradas en la
15 Tabla I, así como la relación molar aluminio/titanio mantenida en el reactor y el porcentaje en peso de composición precursora en la mezcla de sílice diluida/composición precursora. La siguiente Tabla III ofrece para los Ejemplos 4 a 16, las diversas propiedades de los polímeros preparados en tales Ejemplos.

Al reactor se añade dietil-cinc como una solución al
20 2,6% en peso en isopentano, para mantener una relación cinc/titanio de 30 en el reactor en cada uno de los Ejemplos 5, 6 y 9. En tales Ejemplos, el compuesto activador se añade también al reactor como una solución al 2,6% en peso en isopentano.

TABLA II
Condiciones de reacción para los ejemplos 4 a 16

<u>Ejem- plo</u>	<u>% en peso precursor</u>	<u>Relación Al/Ti en reactor</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>% Vol. C₂ en reactor</u>	<u>Relación molar H₂/C₂</u>	<u>Productividad del cataliza- dor</u>
4	17,7	30	100	62,9	0,421	333.000
5	17,7	30	110	71,9	0,263	333.000
6	18,2	24,1	100	69,3	0,198	200.000
7	18,0	12,7	110	63,0	0,226	143.000
8	18,8	22,1	99,9	57,2	0,405	125.000
9	17,0	51,0	104	55,5	0,400	105.000
10	17,0	48,0	104	54,9	0,390	91.000
11	17,4	62,3	104	52,5	0,393	80.000
12	17,2	43,7	104	55,9	0,400	100.000
13	17,2	23,4	104	54,7	0,403	83.000
14	17,6	38,1	104	58,6	0,399	77.000
15	17,5	46,9	104	55,2	0,390	125.000
16	17,5	49,9	104	57,2	0,406	105.000

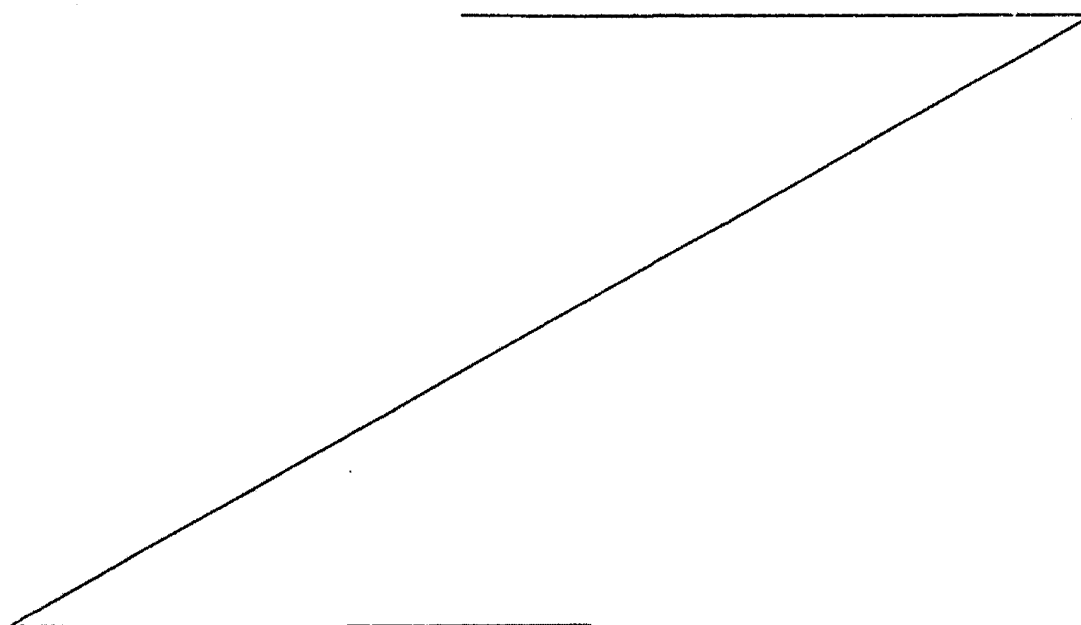


TABLA III

Propiedades de los polímeros preparados en los ejemplos 4 a 16

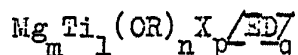
<u>Ejem- plo</u>	<u>Densi- dad</u>	<u>MI</u>	<u>MFR</u>	<u>Cenizas % en peso</u>	<u>Ti ppm</u>	<u>Densidad apa- rente g/l</u>	<u>Tamaño medio de partícula, mm</u>
4	0,9693	9,0	28,4	0,073	3,0	380	0,792
5	0,9691	7,57	28,0	0,054	3,0	370	0,777
6	0,9656	1,74	26,0	0,019	5,0	340	1,016
7	0,9635	3,08	25,1	0,074	7,0	376	0,828
8	0,9701	9,93	27,4	0,106	8,0	340	0,795
9	0,9706	6,47	27,8	0,100	9,5	380	0,543
10	0,9701	7,33	25,6	0,090	11,0	389	0,533
11	0,9706	8,12	27,7	0,110	12,5	349	0,574
12	0,9699	8,37	26,9	0,080	10,0	349	0,612
13	0,9708	7,28	27,7	0,125	12,0	359	0,657
14	0,9709	9,33	27,7	0,100	13,0	380	0,617
15	0,9707	7,33	27,4	0,117	8	269	0,454
16	0,9716	10,03	28,4	0,105	9,5	370	0,576

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

- REIVINDICACIONES -

Procedimiento para preparar una composición catalítica a base de titanio y magnesio, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (A) formar una composición de precursor de fórmula:



en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄, o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄; X se lige entre cloro, bromo, yodo y mezclas de los mismos; ED es un compuesto donador de electrones; m es ≥0,5 a ≤56; n es 0, 1 ó 2; p es ≥6 a ≤116; y q es ≥2 a ≤65; por disolución de al menos un compuesto de magnesio y al menos un compuesto de titanio en al menos un compuesto donador de electrones, de manera que se forme una solución del citado precursor en el compuesto donador de electrones, tras lo cual se recupera de dicha solución a la composición precursora;

- teniendo el compuesto de magnesio la estructura MgX₂,
- teniendo el compuesto de titanio la estructura Ti(OR)_aX_b en donde a es 0 ó 1, b es de 2 a 4 inclusive y a + b = 3 ó 4,
- siendo el compuesto donador de electrones un compuesto orgánico líquido en el cual son solubles el compuesto de magnesio y el compuesto de titanio y que se elige entre ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas,
- siendo empleados el compuesto de magnesio, el compuesto de titanio y el compuesto donador de electrones en cantidades tales que se satisfagan los valores de m, n, p y q;

30 (B) diluir la composición de precursor con 1 a 10 partes en peso aproximadamente, por parte en peso de precursor,

de al menos un material soporte inerte; y

(3) activar parcialmente o completamente la composición de precursor diluida con hasta 400 moles de compuesto activador por mol de Ti en la composición del precursor,

- teniendo el compuesto activador la fórmula $Al(R'')_c X' d H_e$ en donde X' es Cl o CR''', R'' y R''' son iguales o diferentes y representan radicales hidrocarburo saturado C_1 a C_{14} , d es de 0 a 1,5, e es 1 ó 0 y $c + d + e = 3$,

- siendo efectuada dicha activación parcial con >0 a <10 moles de compuesto activador y

- siendo efectuada dicha activación completa con ≥ 10 a unos 400 moles de compuesto activador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la activación completa se efectúa en un reactor de polimerización con ≥ 10 a unos 400 moles de dicho compuesto activador.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la activación completa se efectúa para preparar con ello una composición catalítica seca, sólida, antes de la alimentación de la misma a un reactor de polimerización, sin tener que calentar la composición catalítica por encima de $50^{\circ}C$.

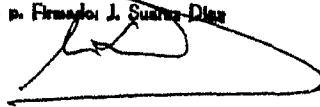
4.- Procedimiento para preparar una composición catalítica a base de titanio y magnesio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

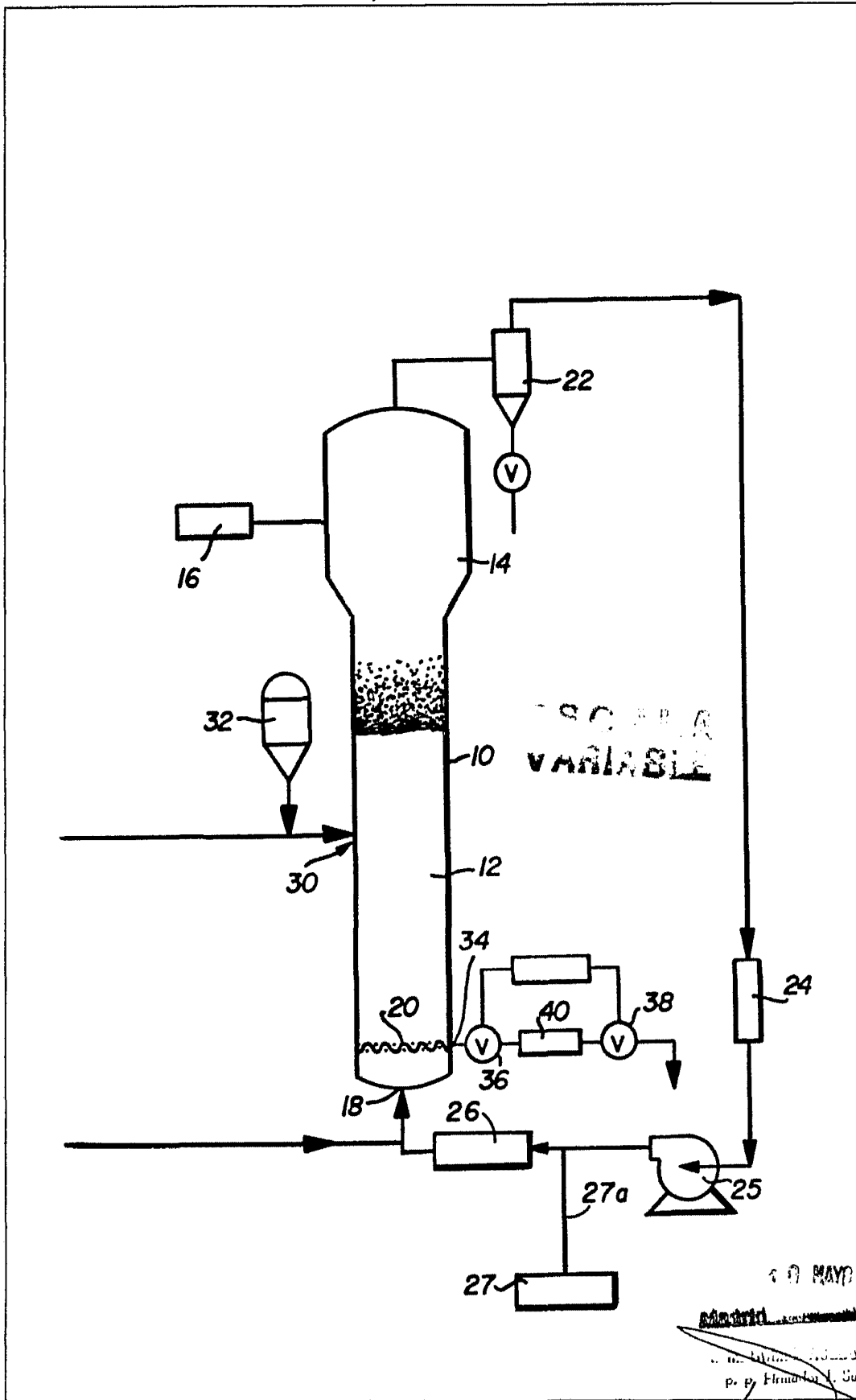
Esta Memoria consta de 41 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 ENE. 1900

UNION CARBIDE CORPORATION

~~J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO~~
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz





10 MAYO 1979

~~SECRET~~
UNION CARBIDE CORPORATION
P. O. Box 1100, Denver, Colorado 80201
U.S. Patent 4,111,111

[Handwritten signature]