



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		- 8 NOV, 1979

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
940.005	6 de septiembre de 1978	NORTEAMERICA
064.399	8 de agosto de 1979	NORTEAMERICA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29C 17/14	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA EXTRUIR POLIMEROS ETILENICOS.

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, New York - New York 10017, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

JOHN CLARK MILLER; ARCHIBALD LOUIS BURNETT.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. IGNACIO GOMEZ-ACEBO Y DUQUE DE ESTRADA

La presente invención se refiere a un procedimiento que comprende la formación de un extrudado, preferiblemente en forma de película, de polímero etilénico que, en una extrusora, se funde rápidamente y experimenta un adelgazamiento de corte
5 lento, por la extrusión en fusión de dicho polímero a través de una extrusora con un tornillo de extrusión en la misma que tiene una relación de longitud de diámetro entre aproximadamente 15:1 y 21:1.

La mayoría de los polietilenos comerciales de baja
10 densidad son polimerizados en autoclaves o reactores tubulares de paredes gruesas a presiones de hasta 3.500 kg/cm² y temperaturas de hasta 300°C. La estructura molecular del polietileno de baja densidad a elevada presión es altamente compleja. Las permutaciones en la disposición de sus bloques constructivos
15 simples son esencialmente infinitas. Las resinas a alta presión se caracterizan por una arquitectura molecular de cadena ramificada larga. Estas ramificaciones de cadena larga tienen un efecto espectacular sobre la reología en fusión de las resinas. Las resinas polietilénicas de baja densidad y alta presión poseen también un espectro de ramificaciones de cadena
20 corta generalmente con longitud de 1 a 6 átomos de carbono que controlan la cristalinidad (densidad) de la resina. La distribución en frecuencia de estas ramificaciones de cadena corta es tal que, en promedio, la mayoría de las cadenas poseen el mismo número promedio de ramificaciones. La distribución de las
25 ramificaciones de cadena corta que caracteriza al polietileno de baja densidad y alta presión se puede considerar estrecha.

El polietileno de baja densidad puede presentar una
30 multitud de propiedades convenientes. Es flexible y tiene un buen equilibrio de las propiedades mecánicas tales como resis-

tencia a la tracción, resistencia al impacto, resistencia al estallido y resistencia al desgarramiento. Además, retiene su resistencia hasta temperaturas relativamente bajas. Algunas de estas resinas no se vuelven frágiles a temperaturas tan bajas como los -70°C . El polietileno de baja densidad tiene buena resistencia química, y es relativamente inerte a los ácidos, álcalis y soluciones inorgánicas. Sin embargo, es sensible a los hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y a los aceites y grasas. El polietileno de baja densidad tiene excelente resistencia dieléctrica.

Más del 50 % de todo el polietileno de baja densidad es procesado para fabricar películas. Esta película se utiliza principalmente para aplicaciones de envasado por ejemplo para carne, productos agrícolas, alimentos congelados, bolsas para hielo, bolsas para hervir, textiles y productos de papel, mercadería para estantes, revestimientos industriales, bolsas para transporte, recubrimiento de plataformas y envolturas contraíbles. Se usan grandes cantidades de película de gran espesor en la construcción y la agricultura.

La mayor parte de la película de polietileno de baja densidad se produce por el procedimiento de extrusión de película tubular por soplado. Los productos de película soplada comprenden desde tubos de película que tienen aproximadamente cinco (5) centímetros de diámetro y que se usan como manguitos o bolsitas, hasta enormes burbujas que proporcionan un ancho de aproximadamente seis (6) metros al ser extendidas en forma plana y cuando son cortadas a lo largo de un borde y abiertas, llegan a medir doce (12) metros de ancho.

El polietileno también se puede producir a presiones de bajas a medianas por homopolimerización de etileno o copoli

merización de etileno con diversas alfa-olefinas usando catalizadores heterogéneos basados en compuestos de metal de transición de valencia variable. Estas resinas generalmente poseen una ramificación de cadena larga escasa, si la tienen, y la única ramificación propiamente dicha es la ramificación de cadena corta. La longitud de cadena es controlada por el tipo de comonomero. La frecuencia de la ramificación es controlada por la concentración del o los comonomeros usados durante la copolimerización. La distribución de frecuencia de las ramificaciones está influida por la naturaleza del catalizador de metal de transición usado durante el procedimiento de copolimerización. La distribución de las ramificaciones de cadena corta que caracteriza al polietileno de baja densidad catalizado por metal de transición puede ser muy amplia.

La solicitud de patente USA No. 892.325, presentado el 21 de marzo de 1978, y presentada nuevamente el 27 de febrero de 1979 con el No. 014.414, a nombre de F.J. Karol et al, con el título "Preparation of Ethylene Copolymers In Fluid Bed Reactor (Preparación de Copolímeros Etilénicos en Reactores de Lecho Fluido)", revela que los copolímeros de etileno, con una densidad de 0,91 a 0,96, una relación de flujo en fusión de ≥ 22 a ≤ 32 y un contenido de catalizador residual relativamente bajo se pueden producir en forma granulada, a productividades relativamente altas si el o los monómeros son polimerizados en un procedimiento en fase gaseosa a baja presión con catalizador complejo que contiene Mg-Ti de elevada actividad específica que se mezcla con un material portador inerte.

La solicitud de patente USA No. 892.322, presentada el 31 de marzo de 1978, y nuevamente el 16 de febrero de 1979 con el No. 012.720, a nombre de G.L. Goeke et al, y con el tí-

tulo "Impregnated Polymerization Catalyst, Process for Preparing and Use for Ethylene Copolymerization" (Catalizador de Polimerización Impregnado, Procedimiento de Preparación, y Uso de Copolimerización de Etileno), revela que los copolímeros de etileno, con una densidad de 0,91 a 0,96, una relación de flujo en fusión de ≥ 22 a ≤ 32 y un contenido de catalizador residual relativamente bajo se pueden producir en forma granulada a productividades relativamente altas si el o los monómeros son polimerizados en un procedimiento en fase gaseosa a baja presión con un catalizador complejo que contiene Mg-Ti de alta actividad específica que está impregnado en un material portador inerte poroso.

La solicitud de patente USA No. 892.037, presentada el 31 de marzo de 1978, y presentada nuevamente el 27 de febrero de 1979 con el No. 014.412 a nombre de B.E. Wagner et al, con el título "Polymerization Catalyst, Process for Preparing And Use For Ethylene Homopolymerization" (Catalizador de Polimerización, Procedimiento de Preparación y Uso de la Homopolimerización de Etileno), revela que los homopolímeros de etileno que tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,958$ a $\leq 0,972$ y una relación de flujo en fusión de aproximadamente ≥ 22 a aproximadamente ≤ 32 que tienen un contenido relativamente bajo de catalizador residual se pueden fabricar a productividades relativamente altas para fines comerciales mediante un procedimiento en fase gaseosa a baja presión si el etileno es homopolimerizado en presencia de un catalizador complejo que contiene Mg-Ti de alta actividad que es mezclado con un material portador inerte. Los polímeros granulados así producidos son útiles para una variedad de aplicaciones finales.

Los polímeros producidos en dichas patentes, denomi-

nadas en adelante patentes anteriores, cuando se usan en una extrusora, se funden rápidamente y experimentan un adelgazamiento por corte lento.

5 Los polímeros producidos mediante el procedimiento de dichas patentes anteriores usando el catalizador complejo que contiene Mg-Ti poseen una estrecha distribución de peso molecular, M_w/H_n , de aproximadamente $\geq 2,7$ a $\leq 3,6$ y preferiblemente de aproximadamente $\geq 2,6$ a $\leq 3,4$.

10 La reología del material polimérico depende en gran medida del peso molecular y de la distribución del peso molecular.

15 En la extrusión de la película, son importantes dos aspectos del comportamiento reológico: el corte y la extensión. Dentro de una extrusora de película y una matriz de extrusión, una masa fundida polimérica sufre una severa deformación por corte. Al bombear el tornillo de extrusión a la masa fundida y a través de la matriz para la película, la masa fundida experimenta una amplia gama de regímenes de corte. La mayoría de los procedimientos de extrusión de película se piensa que 20 exponen a la masa fundida a cortes a regímenes dentro del margen de $100-500 \text{ seg}^{-1}$. Es sabido que las masas fundidas poliméricas exhiben lo que comúnmente se denomina comportamiento de adelgazamiento por corte, es decir un comportamiento no Newtoniano del flujo. Al aumentar el régimen de corte, la viscosidad (la relación de esfuerzo de corte, $\dot{\gamma}$, a régimen de corte, γ) disminuye. El grado de disminución de la viscosidad depende del peso molecular, su distribución, y la conformación molecular, es decir, una ramificación de cadena larga del material polimérico. La ramificación de cadena corta tiene poco 25 efecto sobre la viscosidad de corte. En general los polietile-

30

nos de baja densidad a alta presión tienen una amplia distribución de peso molecular y presentan un comportamiento acrecentado de adelgazamiento por corte en el margen de régimen de corte común a la extrusión de película. Las resinas de estrecha distribución de peso molecular de la presente invención exhiben un reducido comportamiento de adelgazamiento por corte a regímenes de corte de calidad para extrusión. Las consecuencias de estas diferencias son de que las presentes resinas de estrecha distribución requieren más energía y desarrollan presiones más altas durante la extrusión que las resinas de polietileno de baja densidad a alta presión de amplia distribución de peso molecular y de equivalente peso promedio.

La reología de los materiales poliméricos habitualmente se estudia en la deformación de corte. En la acción de corte pura la resina en deformación tiene un gradiente de velocidad que es perpendicular a la dirección del flujo. La modalidad de deformación es experimentalmente conveniente pero no transmite la información esencial para comprender la respuesta del material en los procedimientos de fabricación de película. Como se puede definir una viscosidad de corte en términos de esfuerzo de corte y régimen de corte, es decir:

$$\eta_{\text{corte}} = \tau_{12} / \dot{\gamma}$$

donde η_{corte} = viscosidad de corte (poise)

τ_{12} = esfuerzo de corte (dinas/cm²)

$\dot{\gamma}$ = régimen de corte (seg⁻¹)

una viscosidad extensional se puede definir en términos de esfuerzo normal y grado de deformación, es decir:

$$\eta_{\text{ext}} = G'' / \dot{\epsilon}$$

η_{ext} = viscosidad extensional (poise)

G'' = esfuerzo normal (dinas/cm²)

$\dot{\epsilon}$ = grado de deformación (seg^{-1}).

En el flujo extensional puro, a diferencia del flujo de corte, el gradiente de velocidad es paralelo a la dirección del flujo. Los procedimientos de extrusión comerciales comprenden deformaciones de corte y extensionales. En la extrusión de película (soplada tubular y fundida por ranura) las características de reología extensional de una resina son extraordinariamente importantes. En efecto, pueden dominar el procedimiento.

La viscosidad extensional se puede medir por un número de técnicas experimentales (véase por ejemplo, J. L. White, Informe No. 104 del Polymer Science and Engineering Dept., Univ. de Tenn., Knoxville). El procedimiento empleado en esta memoria es un método de grado de deformación constante. En breve, el método emplea un aparato de prueba de tracción Instron servo-controlado. Los extremos de un aro en fusión de polímero, sumergido en un baño de aceite siliconado, se separan a un régimen en aceleración de acuerdo con la siguiente relación.

$$L(t) = L_0 \exp(\dot{\epsilon} t) \quad - (3)$$

donde $L(t)$ = separación de mandíbulas en momento t ,
 L_0 = separación inicial de mandíbulas,
 $\dot{\epsilon}$ = grado de deformación (seg^{-1}), una constante,
 t = tiempo.

Una carga medida por transductor de fuerza durante la deformación. La viscosidad extensional es calculada dividiendo el esfuerzo por el grado de deformación y se determina como una función del desplazamiento o del tiempo durante la deformación (Temp. $\sim 150^\circ\text{C}$).

Cuando las masas fundidas de polietileno de alta presión y baja densidad se deforman de acuerdo con la ecuación (3),

la viscosidad extensivar se observa que aumenta a un régimen en aceleración con log tiempo. Este comportamiento se ilustra en la figura 1 para polietileno de baja densidad polimerizado a alta presión que tiene un índice de fusión de 0,65 y una densidad de 0,922. La masa fundida se dice que se endurece por de-
5 formación. Este endurecimiento por deformación se intensifica al aumentar el grado o régimen de deformación. En algunos casos la masa fundida puede exhibir un crecimiento de esfuerzo ilimitado.

10 Los polímeros etilénicos, según se describe en las Solicitudes USA mencionadas anteriormente, en general, muestran un crecimiento de esfuerzo ilimitado. Determinadas resinas de amplia distribución de peso molecular se endurecen bajo de-
15 formación, pero su viscosidad extensional parece aumentar linealmente con el log tiempo (véase figura 2). Las resinas de estrecha distribución de peso molecular descritas en las Solicitudes USA anteriores, por ejemplo, demuestran poco endurecimien-
20 to por deformación cuando los regímenes de deformación son bajos. La figura 3 demuestra que el endurecimiento por deforma-
ción se intensifica a grados de deformación más altos pero no hasta el grado observado en los copolímeros de polietileno o de etileno hidrocarburo a alta presión y baja densidad que tie-
nen una amplia distribución de peso molecular.

25 El polietileno de alta presión y baja densidad se puede considerar "blando" en corte y "rígido" en extensión cuando se compara con copolímeros de etileno hidrocarburo de distribu-
ción estrecha del peso molecular. Los copolímeros de etileno hidrocarburo con una estrecha distribución de peso molecular exhiben la reología opuesta. Son "rígidos" en corte y "blandos"
30 en extensión. Los términos "blando" y "rígido", tal como se em

plean en esta memoria, se refieren a la magnitud relativa de viscosidad en corte y extensional cuando se compara la reología de polietileno de alta presión y baja densidad y los polímeros de estrecha distribución de peso molecular de la presente inversión.

5

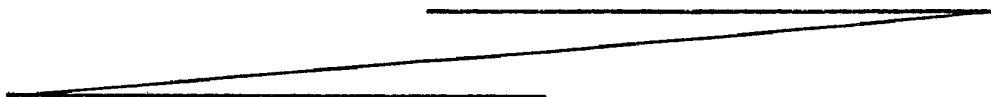
El polietileno de alta presión y baja densidad generalmente se forma en una película por extrusión de masa en fusión del polietileno, en una extrusora que tiene un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro mayor de 21:1. En una operación comercial para la formación de película a partir de polietileno de alta presión y baja densidad, el tornillo de extrusión tiene una relación de longitud a diámetro de 24:1 o más. Estos tornillos de extrusión largos usan dispositivos de mezclado para obtener regímenes de salida máximos y una calidad aceptable de la película (homogeneidad de la temperatura de la masa fundida). Si se emplea un tornillo de extrusión, con relaciones de longitud a diámetro entre 15:1 y 21:1 para extruir en fusión polietileno de alta presión y baja densidad, la calidad de la película es inaceptable debido a falta de uniformidad de la temperatura. La calidad de la película se puede mejorar usando un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro entre 15:1 y 21:1 si el tornillo de extrusión es enfriado. Sin embargo, el enfriamiento del tornillo de extrusión no es comercialmente factible dado que reduce drásticamente los regímenes de salida y aumenta el consumo de energía por libra (0,454 kg) de peso. Esto se puede resumir en la tabla siguiente (para extrusión de película soplada):

10

15

20

25

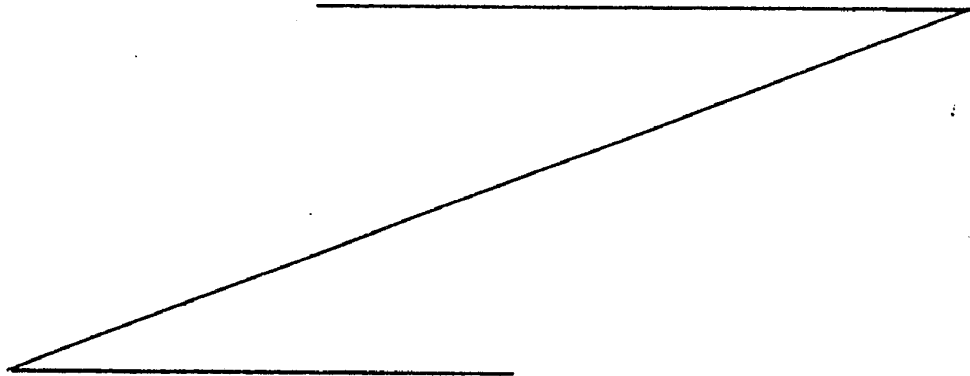


T A B L A

Tornillo de extrusión (L/D)	Calidad de la película(a)	Régimen Máximo Extrusora a RPM tot.	Consumo Energía	Consumo energía por libra (454 g.)	Régimen enfriamiento limitado	Poliétileno de tipo de baja densidad
20:1 > 20:1	+	1,0	1,0	1,00	1,0	Alta presión
15:1 - 21:1	-	0,80	0,70	0,88	1,1	Alta presión
15:1 - 21:1 (Enfriado)	+	0,50	0,20	1,60	1,0	Alta presión
15:1 - 21:1 ^(b)	+	0,96	1,0	1,00	1,0	Baja presión

(a) - La calidad de película con indicación (-) carece de uniformidad en la temperatura.

(b) - Para las resinas de baja densidad descritas en esta memoria, un tornillo de extrusión de aproximadamente 15:1-21:1 proporciona una satisfactoria calidad de masa en fusión, definida por las variaciones de presión en la cabeza de la extrusora.



El comportamiento reológico singular de las resinas de estrecha distribución de peso molecular producidas según las Solicitudes USA citadas, por ejemplo, se manifiesta en diversas maneras al formar la película en el procedimiento de extrusión de película soplada tubular. Si estas resinas son procesadas en un equipo disponible comercialmente, es decir, extrusoras en las cuales el tornillo de extrusión tiene una relación de longitud a diámetro $>21:1$, particularmente $24:1$, el consumo de energía es elevado y las temperaturas de la masa fundida son altas, haciendo la anergia de la extrusora o el enfriamiento de las burbujas límite el régimen de salida por debajo del experimentado con resinas polietilénicas de alta presión y baja densidad.

Sin embargo, el uso de un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro entre $15:1$ y $21:1$ en una extrusora usada para extruir en fusión estos polímeros etilénicos de estrecho peso molecular en película reduce el consumo de energía y la temperatura de la masa fundida y produce película de buena calidad.

Las películas adecuadas para aplicaciones de envasado deben poseer un equilibrio de propiedades claves a fin de satisfacer los requisitos de rendimiento esenciales para una amplia utilidad en el uso final y una amplia aceptación comercial. Estas propiedades incluyen calidad óptica de la película por ejemplo, nubosidad, brillo, y características de transparencia. Son importantes las propiedades de resistencia mecánica tales como resistencia a la perforación, resistencia a la tracción, resistencia al impacto, rigidez y resistencia al desgarramiento. Las características de transmisión de vapor y permeabilidad a los gases son consideraciones importantes en

el envasado de artículos perecederos. El rendimiento en los equipos de conversión de película y envasado está influido por las propiedades de la película tales como coeficiente de fricción, bloqueo, sellabilidad térmica, y resistencia a la flexión.

5 El polietileno de alta presión y baja densidad tiene una amplia gama de utilidades, por ejemplo en el envasado de alimentos y en aplicaciones que no son dicho envasado. Las bolsas, producidas comúnmente con polietileno de baja densidad, incluyen las bolsas para transporte, bolsas textiles, de lavandería y limpieza a seco, y las bolsas para desperdicios. La película de polietileno de baja densidad se puede usar como revestimiento de tambores para una gran cantidad de productos químicos líquidos y sólidos y como envoltura protectora dentro de cajones de madera. La película de polietileno de baja densidad se puede
10 usar en una variedad de aplicaciones agrícolas y hortícolas, tales como la protección de plantas y cultivos, como el empajado estercolado de suelos, para almacenar frutas y hortalizas. Además, la película de polietileno de baja densidad se puede
15 usar en aplicaciones de construcción como una barrera contra la humedad o el vapor húmedo. Además, la película de polietileno de baja densidad se puede recubrir e imprimir para usarla en diarios, libros, etc..
20

Al poseer una combinación singular de las propiedades descritas precedentemente, el polietileno de alta presión y baja densidad es la más importante de las películas termoplásticas para envasado. Abarca el 50 % del consumo total de dicha película para envasado. Las películas fabricadas con los polímeros de la presente invención, preferiblemente los copolímeros de etileno-hidrocarburo, ofrecen una mejorada combinación
25 de propiedades de uso final y están adecuadas especialmente pa-
30

ra muchas de las aplicaciones ya atendidas por el polietileno de alta presión y baja densidad.

5 Una mejora en cualquiera de las propiedades de una película o una mejora en las características de extrusión de la resina o una mejora en el procedimiento de extrusión de la película en sí mismo es de la mayor importancia con respecto a la aceptación de esta película como sustituto del polietileno de alta presión y baja densidad en muchas aplicaciones de uso final.

10 Las figuras 1, 2 y 3 representan trazados de viscosidad extensional-log tiempo para tres tipos de polietileno de baja densidad.

15 La figura 4 ilustra un reactor de lecho fluidizado en el cual se pueden preparar polímeros etilénicos de baja presión.

La figura 5 presenta una ilustración esquemática de un cilindro de extrusora que contiene un tornillo de extrusión de acuerdo con la presente invención.

20 Las figuras 6 y 7 ilustran el adelgazamiento por corte lento de los dos polímeros etilénicos a baja presión usados en el procedimiento de la presente invención, en comparación con dos resinas polietilénicas de alta presión de densidad y de índice de fusión comparables.

25 Se ha encontrado que un procedimiento que comprende la formación de un extrudado, preferiblemente en forma de película, a partir de polímero etilénico que, en una extrusora, se funde rápidamente y experimenta un adelgazamiento por corte lento extruyendo dicho polímero a través de una extrusora que tiene un tornillo de extrusión en la misma con una relación de longitud a diámetro entre aproximadamente 15:1 y 21:1, reduce
30

el consumo de energía y las temperaturas de la masa fundida del polímero en comparación con la formación de un extrudado con el uso de un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro mayor que 21:1.

5 Además, el uso de un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro entre aproximadamente 15:1 y 21:1 para extruir en fusión dichos polímeros etilénicos dé por resultado una eficiencia de máquina superior en comparación con la utilización de un tornillo de extrusión de relación de longitud a diámetro mayor que 21:1. Adicionalmente, se logra
10 una aceptable uniformidad en la temperatura usando un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro entre aproximadamente 15:1 y 21:1.

Descripción de la Modalidad Preferida de Realización.

15 Los Polímeros Etilénicos

Los polímeros etilénicos que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención son homopolímeros de etileno o copolímeros de un porcentaje molar mayor ($\geq 90\%$) de etileno, y un porcentaje molar menor ($\leq 10\%$) de una o más
20 alfa-olefinas C_3 a C_8 . Las alfa-olefinas C_3 a C_8 no deben contener ramificaciones en ninguno de sus átomos de carbono que esté más próximo que el cuarto átomo de carbono. Las alfa-olefinas preferidas C_3 a C_8 son el propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1.

25 Los polímeros etilénicos tienen una relación de flujo en fusión de ≥ 18 a ≤ 32 , y preferiblemente de ≥ 22 a ≤ 32 . El valor de relación de flujo en fusión es otro medio de indicar la distribución del peso molecular de un polímero. La gama o margen de relación de flujo en fusión (MFR) de ≥ 22
30 a ≤ 32 corresponde así a un margen de valor MW/Mn de aproxima

damente 2,7 a 4,1. Los polímeros de esta memoria incluyen un valor M_w/M_n dentro del margen de aproximadamente 2,2 a 4,1.

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

Los copolímeros tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,91$ a $\leq 0,96$ y preferiblemente de $\geq 0,917$ a $\leq 0,955$ y con la mayor preferencia de aproximadamente $\geq 0,917$ a $\leq 0,935$. La densidad del copolímero, a un nivel dado de índice de fusión para el copolímero, es regulado principalmente por la cantidad del comonomero C_3 a C_8 que es copolimerizado con el etileno. En ausencia del comonomero, el etileno se homopolimerizaría con el catalizador de la presente invención para proveer homopolímeros que tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,96$. Así, la adición de cantidades progresivamente superiores de los comonomeros a los copolímeros da por resultado un descenso progresivo de la densidad del copolímero. La cantidad de cada uno de los diversos comonomeros C_3 a C_8 necesitada para lograr el mismo resultado variará de monómero a monómero, bajo las mismas condiciones de reacción.

Así, para lograr los mismos resultados, en los copolímeros, en términos de una densidad dada, a un nivel dado de índice de fusión, se necesitarían cantidades molares superiores de los diferentes comonomeros en el orden de $C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 > C_8$.

El índice de fusión de un homopolímero o copolímero es un reflejo de su peso molecular. Los polímeros con un peso molecular relativamente alto tienen índice de fusión relativamente bajo. Los polímeros etilénicos de peso molecular ultraelevado tienen un índice de fusión de carga alta (HIMI) de

aproximadamente 0,0 y los polímeros etilénicos de peso molecular muy alto tienen un índice de fusión de carga alta (HIMI) de aproximadamente 0,0 a aproximadamente 1,0. Los polímeros de la presente invención tienen un índice de fusión de carga normal de $\geq 0,0$ a aproximadamente 50, y preferiblemente de 0,5 a 35, y un índice de fusión de alta carga (HIMI) de aproximadamente 11 a aproximadamente 950. El índice de fusión de los polímeros que se usan en el procedimiento de la presente invención está en función de una combinación de la temperatura de polimerización de la reacción, la densidad del copolímero y la relación hidrógeno/monómero en el sistema de reacción. De este modo, 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.

Los polímeros etilénicos de la presente invención tienen un contenido de grupo insaturado de ≤ 1 , y generalmente $\geq 0,1$ a \leq , $C=C/1000$ átomos de carbono, y un contenido de extribles de ciclohexano inferior a aproximadamente 3, preferiblemente inferior a aproximadamente 2, por ciento ponderal.

Los polímeros etilénicos de la presente invención tienen un contenido residual de catalizador, en términos de partes por millón de titanio metálico, del orden de ≤ 20 partes por millón, (ppm) a un nivel de productividad de ≥ 50.000 , y del orden de ≤ 10 ppm a un nivel de productividad de ≥ 100.000 y del orden de ≤ 3 partes por millón a un nivel de productividad de ≥ 300.000 . Cuando los polímeros se preparan con catalizadores que contienen halógeno, en donde el halógeno es cloro, los polímeros tienen un contenido residual de Cl de ≤ 140 ppm a una productividad de ≥ 50.000 , un contenido de Cl de ≤ 70 ppm a una productividad de ≥ 100.000 , y un contenido de Cl de ≤ 21

ppm a una productividad de ≥ 300.000 . Los polímeros etilénicos se producen fácilmente a productividades de hasta aproximadamente 300.000.

5 Los polímeros de acuerdo con la presente invención se producen como materiales graduados que tienen un tamaño promedio de partícula del orden de aproximadamente 127 micrones a aproximadamente 1524 micrones y preferiblemente de aproximadamente 508 a aproximadamente 1016 micrones de diámetro. El tamaño de partícula es importante para la finalidad de fluidizar
10 fácilmente las partículas de polímero en el reactor de lecho fluidizado, según se describe más adelante. Los polímeros de acuerdo con la presente invención tienen una densidad en masa estabilizada de aproximadamente 230 a 512 gramos/litro.

15 Los homopolímeros y copolímeros de acuerdo con la presente invención son útiles para la fabricación de películas.

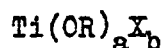
Para los fines de fabricación de películas, los copolímeros preferidos de acuerdo con la presente invención son aquellos que tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,917$ a $\leq 0,924$; una distribución de peso molecular (M/M_n) de $\geq 2,7$ a $\leq 3,6$, y preferiblemente de aproximadamente $\geq 2,8$ a $3,1$; y un índice de fusión estándar de $\geq 0,5$ a $\leq 5,0$ y preferiblemente de aproximadamente $\geq 1,0$ a $\leq 4,0$. Las películas tienen un espesor de > 0 a ≤ 127 micrones.

Catalizador de alta actividad

25 Los compuestos usados para formar el catalizador de alta actividad usado para fabricar los polímeros de la presente invención comprenden por lo menos un compuesto de titanio, por lo menos un compuesto de magnesio, y por lo menos un compuesto dador de electrones, por lo menos un compuesto activador y por
30 lo menos un material portador interte, según lo definido más

adelante.

El compuesto de titanio tiene la estructura



5 en la cual R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄, o COR' en la cual R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄; X es Cl, Br ó I, a es 0 ó 1, b es 2 a 4 inclusive y a + b = 3 ó 4.

10 Los compuestos de titanio se pueden usar individualmente o en combinaciones de los mismos, e incluirían TiCl₃, TiCl₄, Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OCH₂CH₃)Cl₃, Ti(OCOCH₃)Cl₃ y Ti(OCOC₆H₅)Cl₃.

El compuesto de magnesio tiene la estructura



15 en la cual X es Cl, Br o I. Dichos compuestos de magnesio se pueden usar individualmente o en combinaciones de los mismos o incluirían MgCl₂, MgBr₂ y MgI₂. El compuesto de magnesio particularmente preferido es el MgCl₂.

20 Se usaron aproximadamente 0,5 a 56, y preferiblemente aproximadamente 1 a 10 moles del compuesto de magnesio por cada mol del compuesto de titanio para preparar los catalizadores empleados para producir los polímeros de la presente invención.

25 El compuesto de titanio y el compuesto de magnesio se deben usar en tal forma que facilite su disolución en el compuesto dador de electrones, según se describe más adelante.

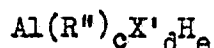
30 El compuesto dador de electrones es un compuesto orgánico que es líquido a 25°C y en el cual el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio son solubles parcial o totalmente. Los compuestos dadores de electrones son conocidos, como tales o como bases de Lewis.

Los compuestos dadores de electrones incluirían compuestos tales como alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas. Entre estos compuestos dadores de electrones los preferibles son los alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados C₁ a C₄; alquilésteres de ácidos carboxílicos aromáticos C₇ a C₈; éteres alifáticos C₂ a C₈ y preferiblemente 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. Entre estos compuestos dadores de electrones los de mayor preferencia incluirían al formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, éter hexílico, tetrahidrofurano, dioxano, acetona y metilisobutilcetona.

Los compuestos dadores de electrones pueden ser usados individualmente o en combinaciones de los mismos.

Se usan aproximadamente 2 a 85, y preferiblemente alrededor de 3 a 10 moles del compuesto dador de electrones por cada mol de Ti.

El compuesto activador tiene la estructura



en la cual X' es Cl o OR''', R'' y R''' son iguales o diferentes y consisten en radicales hidrocarburo saturados C₁ a C₁₄, d es 0 a 1,5, e es 1 ó 0 y C + d + e = 3.

Dichos compuestos activadores se pueden usar individualmente o en combinaciones de los mismos e incluirían -----
Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₃, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, Al(i-C₄-H₉)₂H, Al(C₆H₁₃)₃, Al(C₂H₅)₂H y Al(C₂H₅)₂(OC₂H₅).

Se usan aproximadamente 10 a 400, y preferiblemente alrededor de 10 a 100, moles del compuesto activador por cada

mol del compuesto de titanio para activar el catalizador empleado para producir los polímeros de la presente invención.

5 Los materiales portadores consisten en materiales sólidos en partículas que son inertes a los demás componentes de la composición catalizadora, y a los demás componentes activos del sistema de reacción. Estos materiales portadores incluirían materiales inorgánicos tales como óxidos de silicio alu-
10 minio y tamices moleculares, y materiales orgánicos tales como polímeros de olefina, por ejemplo polietileno. Los materiales portadores se usan en forma de polvos secos que tienen un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a 250, y preferiblemente de alrededor de 50 a 150 micrones. Estos materiales también son porosos, preferiblemente, y tienen un
15 área superficial de ≥ 3 , y preferiblemente ≤ 50 metros cuadrados por gramo. El material portador debe estar seco, es decir, libre de agua absorbida. Esto se realiza normalmente calentando o pre-secando el material portador con un gas inerte seco antes de usarlo. El portador inorgánico también se puede
20 tratar con aproximadamente 1 a 8 por ciento ponderal de uno o más compuestos de aluminio y alquilo descritos precedentemente para activar ulteriormente al portador.

Preparación del catalizador

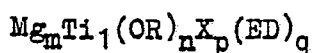
25 El catalizador usado para producir los polímeros de la presente invención se prepara preparando primeramente una composición precursora del compuesto de titanio, el compuesto de magnesio y el compuesto dador de electrones, según se describe más adelante. El material portador puede ser impregnado entonces con composición precursora y luego ser tratado con el compuesto activador en uno o más pasos, según se describe más
30 adelante. Alternativamente, la composición precursora puede

ser tratada con el material portador y el compuesto activador en uno o más pasos que se describen más adelante.

La composición precursora se forma disolviendo el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio en el compuesto dador de electrones a una temperatura de aproximadamente 20°C hasta el punto de ebullición del compuesto dador de electrones antes o después del agregado del compuesto de magnesio o concurrentemente con el mismo. La disolución del compuesto de titanio y el compuesto de magnesio se pueden facilitar por agitación, y en algunos casos refluendo estos dos compuestos en el compuesto dador de electrones. Una vez disueltos el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio, la composición precursora puede ser aislada por cristalización o por precipitación con un hidrocarburo alifático o aromático C₅ a C₈ como hexano, isopentano o benceno.

La composición precursora cristalizada o precipitada se puede aislar, en forma de partículas finas de libre fluidez con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 a 100 micrones y una densidad en masa estabilizada de aproximadamente 290 a 530 gramos por litro.

Cuando se realiza de la manera descrita precedentemente, la composición precursora tiene la fórmula



en la cual ED es el compuesto dador de electrones; m es $\geq 0,5$ a ≤ 56 , y preferiblemente $\geq 1,5$ a ≤ 5 ; n es 0, 1 ó 2; p es ≥ 2 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 C₁ a C₁₄, o COR' donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄; y X es Cl, Br o I, o mezclas de los mismos.

La composición precursora puede ser impregnada entonces en una relación ponderal de aproximadamente 0,033 a 1, y preferiblemente alrededor de 0,1 a 0,33 partes de la composición precursora en una parte ponderal del material portador.

5 La impregnación del soporte seco (activado) con la composición precursora se puede realizar disolviendo la composición precursora en el compuesto dador de electrones, y luego mezclando el soporte con la composición precursora disuelto de modo que permite que la composición precursora impregne al soporte. El solvente es luego eliminado por secado a temperaturas de $\leq 70^{\circ}\text{C}$.

10 El soporte también se puede impregnar con la composición precursora agregando el soporte a una solución de las materias primas químicas usadas para formar la composición precursora en el compuesto dador de electrones, sin aislar la composición precursora de dicha solución. El exceso de compuesto dador de electrones es entonces eliminado por secado a temperaturas de $\leq 70^{\circ}\text{C}$.

15 Alternativamente, la composición precursora se puede diluir con el material portador. La dilución de la composición precursora se puede realizar antes que la composición precursora sea parcial o completamente activada según se describe más adelante, o junto con dicha activación. La dilución de la composición precursora se realiza mezclando mecánicamente aproximadamente 0,033 a 1, y preferiblemente alrededor de 0,1 a 0,23 partes de la composición precursora con una parte ponderal del material portador.

Activación de la Composición Precursora

20 A fin de usarla en el procedimiento de lecho fluidizado descrito en esta memoria la composición precursora debe es-

tar completamente activada, es decir, debe ser tratada con suficiente compuesto activador para transformar los átomos de Ti de la composición precursora a un estado activo.

5 Se ha encontrado que, a fin de preparar un catalizador útil es necesario realizar la activación de modo tal que, por lo menos, la etapa de activación final se efectúe en ausencia de solvente para evitar la necesidad de secar el catalizador totalmente activo para eliminar solvente del mismo. El procedimiento de activación es descrito a continuación respecto a la composición precursora impregnada (A) y en respecto a la dilución de la composición precursora con el material portador (B).

10 A. Activación de Composición precursora impregnada

15 La activación es realizada en por lo menos dos etapas. En la primera etapa la composición precursora, impregnada en la sílice, se hace reaccionar con, y se reduce parcialmente mediante suficiente compuesto activador como para proveer una composición precursora parcialmente activada que tiene una relación molar compuesto activador/Ti de aproximadamente 0 a 20 10:1 y preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 8:1. Esta reacción de reducción parcial es llevada a cabo preferiblemente en una suspensión en solvente hidrocarburo seguida por secado de la mezcla resultante, para eliminar el solvente, a temperaturas entre 20 y 80, y preferiblemente de 50 a 25 70°C. En este procedimiento de activación parcial el compuesto activador puede ser usado mientras es absorbido sobre el material portador empleado como soporte para la composición precursora. El producto resultante es un material sólido en partículas de libre fluidez que puede ser alimentado fácilmente 30 al reactor de polimerización. Sin embargo, la composición pre

cursora parcialmente activada e impregnada es, cuando más, débilmente activa, como catalizador de polimerización en el procedimiento de polimerización descrito en esta memoria. A fin de convertir a la composición precursora parcialmente activada e impregnada en activa para los fines de la polimerización de etileno, también se debe agregar compuesto activador adicional al reactor de polimerización para completar, en el reactor, la activación de la composición precursora. El compuesto activador adicional y la composición precursora parcialmente activada impregnada son alimentados preferiblemente al reactor a través de líneas de alimentación separadas. El compuesto activador adicional se puede pulverizar dentro del reactor bajo la forma de una solución del mismo en un solvente hidrocarburo como el isopentano, hexano o aceite mineral. Esta solución contiene generalmente alrededor del 2 al 30 por ciento ponderal del compuesto activador. El compuesto activador adicional se agrega al reactor en cantidades tales como para proveer, en el reactor, con las cantidades del compuesto activador y compuesto de titanio alimentadas con la composición precursora parcialmente activada e impregnada, una relación molar Al/Ti total de ≥ 10 a 400 y preferiblemente de aproximadamente 15 a 60. Las cantidades adicionales de compuesto activador agregadas al reactor, reaccionan con, y completan la activación del compuesto de titanio en el reactor.

B. Activación donde se diluye el Precursor con Material Portador.

Se han desarrollado dos procedimientos para obtener este resultado. En un procedimiento, la composición precursora es activada completamente, fuera del reactor, en ausencia de solvente, por mezclado en seco de la composición precursor-

ra con el compuesto activador. En este procedimiento de mez-
clado el compuesto activador es usado preferiblemente mientras
está absorbido sobre un material portador. Este procedimiento
tiene la desventaja, sin embargo, de que el catalizador seco,
5 totalmente activado resultante es pirofórico cuando contiene
> 10 por ciento ponderal del compuesto activador.

En el segundo, y preferido de dichos procedimientos
de activación de catalizador, la composición precursora es par-
cialmente activada fuera del reactor de polimerización con com-
puesto activador en una suspensión de hidrocarburo, el solvente
10 hidrocarburo es eliminado por secado y la composición precursora
parcialmente activada es alimentada al reactor de polimeriza-
ción donde la activación es completada con compuesto activador
adicional.

15 Así, en el procedimiento en que se fabrica cataliza-
dor por mezclado en seco, la composición precursora sólida en
partículas es agregada y mezclada uniformemente con partículas
sólidas de material portador poroso en donde el compuesto acti-
vador es absorbido. El compuesto activador es absorbido sobre
20 el material portador, a partir de una solución de solvente hi-
drocarburo del compuesto activador, de modo que proporciona una
carga de aproximadamente 10 a 50 por ciento ponderal de compues-
to activador sobre 90 a 50 por ciento ponderal de material por-
tador. Las cantidades de la composición precursora, el compues-
25 to activador y el material portador que se emplean son tales
como para proporcionar las deseadas relaciones molares Al/Ti y
para proporcionar una composición final con una relación ponde-
ral de composición precursora a material portador inferior a
aproximadamente 0,50 y preferiblemente inferior a aproximadamen-
30 te 0,33. Esta cantidad de material portador proporciona así la

dilución necesaria con el mismo del catalizador activado para que proporcione el control deseado de la actividad de polimerización del catalizador en el reactor. Cuando las composiciones finales contienen aproximadamente ≥ 10 por ciento ponderal del compuesto activador, serán periféricas. Durante La operación de mezclado en seco, que se puede realizar a temperatura ambiente (25°C) o inferiores, la mezcla seca se agita bien para evitar toda acumulación de calor durante la siguiente reacción de reducción que inicialmente es exotérmica. El catalizador resultante es así reducido completamente y activado y puede ser alimentado a, y usado como tal en, el reactor de polimerización. Es un material en partículas de libre fluidez.

En el segundo, y preferido procedimiento de activación del catalizador, la activación se realiza en por lo menos dos etapas. En la primera etapa la composición precursora sólida en partículas, diluida con material portador, se hace reaccionar con, y se reduce parcialmente mediante suficiente compuesto activador para proveer una composición precursora parcialmente activada que tiene una relación molar compuesto activador/Ti de aproximadamente 1 a 10:1 y preferiblemente de alrededor de 4 a 8:1. Esta reacción de reducción parcial es llevada a cabo preferiblemente en una suspensión de solvente hidrocarburo seguida por secado de la mezcla resultante para eliminar el solvente, a temperaturas entre 20 y 80, y preferiblemente de 50 a 70°C. En este procedimiento de activación parcial el compuesto activador se puede usar mientras está absorbido sobre el material portador usado para diluir el compuesto activador. El producto resultante es un material sólido en partículas de libre fluidez que se puede alimentar fácilmente al reactor de polimerización. La composición precursora

parcialmente activada, sin embargo, cuando más, es débilmente activa como catalizador de polimerización en el procedimiento de polimerización descrito en esta memoria. A fin de que la composición precursora parcialmente activada sea convertida en activa para fines de polimerización de etileno, también se debe agregar compuesto activador adicional al reactor de polimerización para completar, en el reactor, la activación de la composición precursora. El compuesto activador adicional y la composición precursora parcialmente activada son alimentados preferiblemente al reactor por las cañerías de alimentación separadas. El compuesto activador adicional se puede pulverizar en el reactor bajo la forma de una solución del mismo en un solvente hidrocarburo como isopentano, hexano o aceite mineral. Esta solución generalmente contiene aproximadamente 2 a 30 por ciento ponderal del compuesto activador. El compuesto activador también se puede agregar al reactor en forma sólida, absorbiéndolo sobre un material portador. El material portador generalmente contiene de 10 a 50 por ciento ponderal del activador para esta finalidad. El compuesto activador adicional se agrega al reactor en cantidades tales como para proveer, en el reactor, con las cantidades de compuesto activador y compuesto de titanio alimentadas con la composición precursora parcialmente activada, una relación molar total Al/Ti de aproximadamente 10 a 400 y preferiblemente de aproximadamente 15 a 60. Las cantidades adicionales de compuesto activador agregadas al reactor reaccionan con, y completan la activación del, compuesto de titanio en el reactor.

En un procedimiento en fase gaseosa continuo, como en el procedimiento de lecho fluidizado descrito a continuación, porciones discretas de la composición precursora parcial o com-

pletamente motivada o porciones discretas de la composición precursora parcialmente activada sobre el soporte son alimentadas continuamente al reactor, con porciones discretas de cualquier activador adicional de la composición precursora parcialmente activada durante el procedimiento de polimerización continuada a fin de reemplazar sitios de catalizador activo que se agotan durante el curso de la reacción.

La reacción de polimerización

La reacción de polimerización se realiza poniendo en contacto una corriente del o de los monómeros, en un procedimiento en fase gaseosa, tal como en el procedimiento en lecho fluidizado descrito a continuación, y sustancialmente en ausencia de venenos de catalizadores tales como la humedad, oxígeno, CO, CO₂ y acetileno con una cantidad catalíticamente eficaz de la composición precursora completamente activada (el catalizador) que puede ser impregnada sobre un soporte a una temperatura y a una presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización.

A fin de lograr los márgenes de densidad deseados en los copolímeros es necesario copolimerizar suficientemente comonómeros C₃ con etileno para lograr un nivel de 0 a aproximadamente 10 por ciento molar del comonómero C₃ a C₈ en el copolímero. La cantidad de comonómero necesaria para lograr este resultado dependerá del o de los comonómeros particulares empleados.

A continuación se proporciona una enumeración de las cantidades en moles, de diversos comonómeros que son copolimerizados con etileno a fin de proveer polímeros que tienen el margen de densidad deseado en cualquier índice de fusión dado. El listado también indica la concentración molar relativa, de

dichos comonómeros a etileno, que deben estar presentes en la corriente de gas reciclado de monómeros bajo condiciones de equilibrio de reacción en el reactor.

5	Comonómero C_x	Relación molar C_x/C_2 en fase gaseosa en equilibrio	Relación molar C_x/C_2 en polímero
	propileno	0,2 a 0,9	0,01 a 0,09
	buteno-1	0,1 a 0,5	0,006 a 0,08
	penteno-1	0,05 a 0,2	0,005 a 0,07
10	hexeno-1	0,02 a 0,15	0,004 a 0,06
	4-metil-penteno-1	0,02 a 0,15	0,004 a 0,06
	hepteno-1	0,017 a 0,10	0,003 a 0,04
	octeno-1	0,015 a 0,08	0,003 a 0,04

15 Se alimentan relaciones gaseosas superiores a las necesarias en la fase gaseosa al reactor para mantener dichas relaciones durante la reacción.

20 Un dispositivo de reacción de lecho fluidizado que se puede usar para producir los polímeros usados en el procedimiento de la presente invención se ilustra en la figura 4. Con referencia al mismo el reactor 10 consiste en una zona de reacción 12 y una zona de reducción de velocidad 14.

25 La zona de reacción 12 comprende un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y en modificación en forma de alimentación de relleno y gas de reciclado a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluidizado viable, el caudal de gas de masa a través del lecho debe estar por sobre el flujo mínimo requerido para fluidificación, y preferiblemente debe ser de aproximadamente 1,5 a

30

aproximadamente 10 veces G_{mf} y más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 veces G_{mf} . Se emplea G_{mf} en la forma aceptada como abreviatura del flujo mínimo de gas de masa necesario para lograr la fluidización, 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 impedir la formación de "puntos calientes" localizados y para atrapar y distribuir el catalizador en partículas en toda la zona de reacción. Al comienzo, la zona de reacción generalmente está cargada con una base de partículas poliméricas antes que se inicie el flujo de gas. Dichas partículas pueden ser de naturaleza idéntica al polímero así formado o diferente del mismo. Cuando es diferente son extraídas con las partículas poliméricas formadas deseadas como el primer producto. Eventualmente, un lecho fluidizado de las partículas poliméricas deseadas suplanta al lecho inicial.

El compuesto precursor activado parcialmente o completamente (el catalizador) usado en el lecho fluidizado es almacenado preferiblemente para servicio en un depósito bajo un manto de un gas que es inerte al material almacenado, por ejemplo nitrógeno y argón.

La fluidización se logra por un alto régimen de reciclado de gas hacia y a través del lecho, típicamente del orden de aproximadamente 50 veces el régimen de alimentación de gas de relleno. El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas viables en posible flujo desprovisto de remolinos según es creado por el filtrado del gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual a, o ligeramente mayor que, la masa del lecho dividida por el

área de la sección transversal. Depende así de la forma geométrica del reactor.

5 El gas de relleno es alimentado al lecho a un régimen igual al régimen en el cual el producto polimérico en partículas es retirado. La composición del gas de relleno es determinada por un analizador de gas 16 posicionado por sobre el lecho. El analizador de gas determina la composición del gas que es reciclado y la composición del gas de relleno es ajustada correspondientemente para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estable dentro de la zona de reacción.

10 Para asegurar una completa fluidización, el gas de reciclado, cuando se lo desea junto con parte del gas de relleno, son devueltos al reactor en el punto 18 debajo del lecho. Allí existe una placa de distribución de gas 20 por sobre el punto de retorno para ayudar a fluidizar el lecho.

15 La porción de la corriente gaseosa que no reacciona en el lecho constituye el gas de reciclado que es extraído de la zona de polimerización, preferiblemente haciéndolo pasar dentro de una zona de reducción de la velocidad 14 por sobre el lecho donde se les da oportunidad a las partículas arrastradas de que vuelvan a caer en el lecho. El retorno de las partículas puede ser auxiliado mediante un ciclón 22 que puede ser parte de la zona de reducción de velocidad o estar fuera de la misma. Cuando se lo desea, el gas de reciclado puede hacerse pasar entonces a través de un filtro 24 diseñado para extraer pequeñas partículas a altos caudales de gas para impedir que el polvo se ponga en contacto con superficies de transferencia de calor y paletas de compresor.

20 El gas de reciclado es entonces comprimido en un compresor 25 y luego pasado a través de un intercambiador de

30

calor 26 en donde es despojado de calor de reacción antes de devolverlo al lecho. Extrayendo constantemente calor de reacción, no parece existir un gradiente de temperatura perceptible dentro de la porción superior del lecho. Existirá un gradiente de temperatura en la base del lecho, en una capa de aproximadamente 15 a 30 centímetros, entre la temperatura del gas de entrada y la temperatura del resto del lecho. Así, se ha observado que el lecho actúa para ajustar casi inmediatamente la temperatura del gas de reciclado por sobre esta capa de base de la zona del lecho para conformarla a la temperatura del resto del lecho manteniéndose con esto a una temperatura esencialmente constante bajo condiciones de estado estable. El reciclado es entonces devuelto al reactor en su base 18 y al lecho fluidizado a través de la placa de distribución 20. El compresor 25 también se puede colocar corriente arriba del intercambiador de calor 26.

Los monómeros son alimentados al reactor a través de la entrada de gas 18. Para evitar la condensación de los comonómeros C₅-C₈, en particular, en el dispositivo de reacción, es conveniente, cuando dichos comonómeros C₅-C₈ se usan en la mezcla de gas, para mantener la temperatura de la mezcla de gas en el dispositivo de reacción por sobre el punto de rocío de dicha mezcla. Esto se realiza principalmente manteniendo la temperatura de la mezcla de gas por lo menos aproximadamente 3 a 10°C por sobre el punto de rocío de la mezcla de gas. Esto se puede realizar ajustando la temperatura del medio refrigerante en el intercambiador de calor 25. Cualquiera de los comonómeros C₅ a C₈ en particular que se puede condensar sobre las superficies de enfriamiento del intercambiador de calor 26 se vuelve a evaporar fácilmente por contacto con una porción o

toda la corriente de gas de reciclado que se mantiene a una temperatura superior al punto de rocío.

La placa de distribución 20 desempeña un papel importante en el funcionamiento del reactor. El lecho fluidizado contiene partículas de polímero formadas, así como partículas de catalizador. Como las partículas de polímero están calientes y posiblemente son activas, se debe impedir que se asienten, porque si se permite que exista una masa en reposo, cualquier catalizador activo contenido en la misma puede continuar reaccionando y causar fusión. El gas de reciclado difundido a través del lecho a un régimen suficiente para mantener la fluidización en la base del lecho, tiene, por consiguiente, importancia. La placa de distribución 20 sirve a este fin y puede ser una tela metálica, una placa ranurada, una placa perforada, una placa del tipo de burbuja, y lo similar. Los elementos de la placa pueden ser todos fijos o la placa puede ser del tipo móvil revelado en la patente estadounidense 3.298.792. Cualquiera sea su diseño, debe difundir el gas de reciclado a través de las partículas en la base del lecho para mantenerlas en un estado fluidizado, y también sirven para sostener un lecho en reposo de partículas de resina cuando el reactor no está en funcionamiento. Los elementos móviles respecto a la placa se pueden usar para desalojar cualesquiera partículas de polímeros atrapadas en la placa o sobre ella.

Se puede usar hidrógeno como un agente de transferencia de cadena en la reacción de polimerización descrita. La relación de hidrógeno/etileno empleada variará entre aproximadamente 0 a aproximadamente 2,0 moles de hidrógeno por cada mol del monómero en la corriente gaseosa.

Cualquier gas inerte al catalizador y a los reactivos

también puede estar presente en la corriente gaseosa. El compuesto activador se agrega preferiblemente al sistema de reacción en la porción más caliente del gas, lo que habitualmente es corriente abajo del intercambiador de calor 26. Así, el activador puede ser alimentado en el sistema de reciclado de gas desde el surtidor 27 por medio de la cañería 27A.

Los compuestos de estructura $Zn(R_a)(R_b)$, en los cuales R_a y R_b son radicales hidrocarburo alifáticos o aromáticos C_1 a C_{14} iguales o diferentes, se pueden usar en conjunto con hidrógeno, con los catalizadores Ti-Mg de acuerdo con las Soli-
citudes USA anteriores como agentes de control del peso molecu-
lar o de transferencia de cadena, es decir, para aumentar los valores del índice en fusión de los copolímeros que se produ-
cen. Serían usados aproximadamente 0 a 50, y preferiblemente
alrededor de 20 a 30, moles del compuesto Zn (como Zn) en la corriente gaseosa en el reactor por cada mol de compuesto de titanio (como Ti) en el reactor. El compuesto de zinc sería introducido en el reactor preferiblemente en forma de una so-
lución diluida (2 a 30 por ciento ponderal) en solvente hidrocarburo o absorbido sobre un material diluyente sólido, como la sílice, de los tipos descritos precedentemente, en cantida-
des de aproximadamente 10 a 50 por ciento ponderal. Estas com-
posiciones tienden a ser pirofóricas. El compuesto de zinc se puede agregar solo, o con cualquier porción adicional del com-
puesto activador que se debe agregar al reactor desde un ali-
mentador, no representado, que podría estar posicionado junto al surtidor 27, próximo a la porción más caliente del dispositi-
vo de reciclado del gas.

Es esencial que el reactor de lecho fluidizado funciona a una temperatura por debajo de la temperatura de sinte-

rización de las partículas poliméricas. Para asegurarse de que no se produce la sinterización, las temperaturas operativas por debajo de la temperatura de sinterización son las convenientes. Para la producción de polímeros etilénicos en el procedimiento de polimerización revelado en esta memoria se prefiere una temperatura operativa de aproximadamente 30 a 115°C, y la más preferida es una temperatura de aproximadamente 75 a 95°C. Se usan temperaturas de aproximadamente 75 a 95°C para preparar productos que tienen una densidad de aproximadamente 0,91 a 0,92, y se usan temperaturas de aproximadamente 80 a 100°C para preparar productos que tienen una densidad de aproximadamente >0,92 a 0,94, y se usan temperaturas de aproximadamente 90 a 115°C para preparar productos que tienen una densidad de >0,94.

El reactor de lecho fluidizado se hace funcionar a presiones de hasta aproximadamente 70 kg/cm³, y se hace funcionar preferiblemente a una presión de aproximadamente 10,5 a 24,5 kg/cm², favoreciendo el funcionamiento a presiones más altas la transferencia de calor dado que un aumento de la presión aumenta la capacidad de calor por unidad de volumen del gas.

La composición precursora activada parcial o completamente es inyectada en el lecho a un régimen igual a su consumo en un punto 30 que está por sobre la placa de distribución. Preferiblemente, el catalizador es inyectado en un punto ubicado 1/4 a 3/4 de altura del lado del lecho. La inyección del catalizador en un punto por sobre la placa de distribución es una característica importante de este procedimiento. Puesto que los catalizadores revelados en esta memoria son altamente activos, la inyección del catalizador totalmente activado en el área por debajo de la placa de distribución puede hacer que la polimerización comience allí y eventualmente cause taponamiento.

de la placa de distribución. La inyección en el lecho viable, en cambio, ayuda a distribuir el catalizador en todo el lecho y tiende a impedir la formación de puntos localizados de alta concentración de catalizador, lo que puede resultar en la formación de "puntos calientes".

Un gas que es inerte al catalizador, como el nitrógeno o el argón, se usa para llevar la composición precursora reducida parcialmente o completamente, y cualquier compuesto activador adicional o agente de transferencia de cadena no gaseoso que sea necesario, hacia el lecho.

El régimen de producción del lecho es controlado por el régimen de inyección de catalizador. El régimen de producción se puede aumentar simplemente aumentando el régimen de inyección de catalizador y se puede disminuir reduciendo el régimen de inyección del catalizador.

Dado que cualquier cambio en el régimen de inyección del catalizador cambiará el régimen de generación del calor de reacción, la temperatura del gas de reciclado se ajusta en ascenso o descenso para atender el cambio en el régimen de generación del calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Por supuesto, es necesaria una instrumentación completa del lecho fluidizado y del dispositivo de enfriamiento del gas de reciclado para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para permitir que el operador realice un ajuste apropiado en la temperatura del gas de reciclado.

Bajo un conjunto dado de condiciones operativas, el lecho fluidizado se mantiene esencialmente a altura constante extrayendo una porción del lecho como producto a un régimen igual al régimen de formación del producto polimérico en par-

tículas. Dado que el régimen de generación de calor está relacionado directamente con la formación del producto, una medición del ascenso de la temperatura del gas a través del reactor (diferencia entre la temperatura del gas de entrada y la temperatura del gas de salida) es determinante del régimen de formación de polímero en partículas a una velocidad constante del gas.

El producto polimérico en partículas es extraído, preferiblemente, en forma continua en un punto 34 en, o próximo, a la placa de distribución 20 y en suspensión con una porción de la corriente de gas que es descargada antes de que las partículas se asienten para impedir una ulterior polimerización y sinterización cuando las partículas llegan a su zona de recolección final. El gas de suspensión también se puede usar para conducir el producto de un reactor a otro reactor.

El producto polimérico en partículas es extraído convenientemente y preferiblemente por medio de la operación secuencial de un par de válvulas sincronizadas 36 y 38 que definen una zona de segregación 40. Cuando la válvula 38 está cerrada, la válvula 36 está abierta para emitir un tapón o tarugo de gas y producto hacia la zona 40 entre la misma y la válvula 36, que entonces es cerrada. Luego se abre la válvula 38 para entregar el producto a una zona de recuperación externa. La válvula 38 es entonces cerrada para esperar la siguiente operación de recuperación de producto.

Finalmente, el reactor de lecho fluidizado es equipado con un dispositivo de ventilación apropiado para permitir la ventilación del lecho durante el arranque y el cierre. El reactor no requiere el uso de medios de agitación y/o medios de raspado de paredes.

Los sistemas de catalizadores revelados en esta memoria parecen rendir un producto de lecho fluidizado que tiene un tamaño promedio de partícula entre aproximadamente 127 y aproximadamente 1524 micrones y preferiblemente entre aproximadamente 508 y 1016 micrones.

La corriente de alimentación de monómero gaseoso, con diluyentes gaseosos inertes o sin ellos, se alimenta en el reactor en rendimiento espacio tiempo de aproximadamente 32 a 160 gramos/hora/litro de volumen de lecho.

El término resina o polímero virgen, tal como se emplea en esta memoria significa polímero, en forma granulada, tal como se recupera del reactor de polimerización.

Película

La película producida por el método de la presente invención tiene un espesor mayor de aproximadamente 2,54 micrones a aproximadamente 508 micrones, preferiblemente más de aproximadamente 2,54 micrones a 254 micrones, y con la mayor preferencia más de aproximadamente 2,54 micrones a 101,6 micrones. La película de 2,54 a 101,6 micrones se caracteriza por las siguientes propiedades: un valor de resistencia a la perforación superior a aproximadamente 0,79 julios/25,4 micrones; un alargamiento final superior a aproximadamente 400 %; una contracción térmica inferior al 3 % después de calentarla a 105-110°C y enfriarla a temperatura normal de interior; una resiliencia traccional superior a aproximadamente 8200 a aproximadamente 32800 julios/16,4 cm³ y resistencia a la tracción superior a aproximadamente 140 a aproximadamente 490 kg/cm².

Se pueden incorporar diversos aditivos convencionales tales como agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, y antioxidantes, en la película de acuerdo con la práctica conven

cional.

Extrusión de película soplada

Las películas de la presente memoria se pueden extru-
5 truir por extrusión de película soplada tubular. En este pro-
cedimiento un polímero de estrecha distribución de peso mole-
cular se extruye en fusión a través de una extrusora que tiene
un tornillo de extrusión en la misma con una relación de longi-
tud a diámetro entre 15:1 y 21:1, preferiblemente, 15:1 a 18:1
y con la mayor preferencia 18:1. Este tornillo de extrusión
10 contiene una sección de alimentación, una de transición y una
de dosificación. Optativamente, el tornillo de extrusión pue-
de contener una sección de mezclado como la descrita en las pa-
tentes estadounidenses 3.486.192, 3.730,492 y 3.756.574, cu-
yas descripciones se incorporan en esta memoria como referen-
15 cia. Preferiblemente la sección de mezclado es colocada en la
punta del tornillo.

La extrusora que se puede usar en este caso es una
extrusora Egan 24/1. Convencionalmente esta extrusora contie-
ne un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diá-
20 metro de 24:1. El tornillo de extrusión de la presente inven-
ción se puede sustituir directamente en lugar del tornillo de
extrusión de 24/1 longitud a diámetro. Alternativamente, cuan-
do, por ejemplo, se utiliza un tornillo de extrusión de una re-
lación de longitud a diámetro de 18/1 en lugar del tornillo de
25 extrusión 24/1, el espacio restante en el cilindro de extrusión
se puede llenar parcialmente con diversos tipos de tarugos, tor-
pedos, o mezcladores estáticos para reducir el tiempo de perma-
nencia de la masa fundida de polímero. Además, el cilindro de
la extrusora puede ser tal como para alojar el tornillo de ex-
30 trusión de longitud de diámetro 18/1 directamente.

La figura 5 representa una ilustración esquemática de un cilindro de extrusora que contiene un tornillo de extrusión que puede ser utilizado en el procedimiento de la presente invención. El cilindro 2 de la extrusora contiene un tornillo de extrusión 3, y tiene una cabeza mezcladora 4. Este tornillo de extrusión tiene una longitud A y un diámetro B. La relación de longitud a diámetro de este tornillo de extrusión está entre aproximadamente 15:1 a 21:1. El tapón 7 en el cilindro de la extrusora contiene un mezclador estático 5. La tolva 1 y la placa de respiración 6 también son conocidas.

El polímero en fusión se puede extruir a través de una matriz anular que tiene un huelgo de matriz superior a los 1270 micrones, aproximadamente, a menos de 3048 micrones, según lo descrito en la Solicitud de Patente USA No. 892.324, presentada el 31 de marzo de 1978, y presentada nuevamente el 16 de febrero de 1979, con el No. 012.795, a nombre de W.A. Fraser et al, y con el título "A Process For Making Film From Low Density Ethylene Hydrocarbon Copolymer" (Procedimiento para la Fabricación de Copolímero de Etileno-Hidrocarburo).

El polímero es extruido a una temperatura de aproximadamente 162 a 260°C. El polímero es extruido en dirección vertical ascendente en forma de un tubo aunque se puede extruir hacia abajo o también lateralmente. Una vez extruido el polímero en fusión a través de una matriz anular, la película tubular es expandida a la medida deseada, es enfriada o se deja enfriar y se aplanar. La película tubular es aplanada haciendo pasar la película por un bastidor hundidor y un conjunto de rodillos de apriete. Estos rodillos de apriete son propulsados, proveyendo con ello medios para retirar la película tubular de la matriz anular.

Una presión positiva de gas, por ejemplo, aire o nitrógeno, se mantiene dentro de la burbuja tubular. Como es conocido en la operación de los procedimientos convencionales para películas, la presión del gas es controlada para dar el grado de expresión deseado de la película tubular. El grado de expansión, medido por la relación de la circunferencia del tubo completamente expandido a la circunferencia del anillo de la matriz, está dentro del margen de 1/1 a 6/1 y preferiblemente de 1/1 a 4/1. El extrudado tubular es enfriado por técnicas convencionales tales como por enfriamiento por aire, enfriamiento rápido por agua o mandril.

Las características de estiramiento de los polímeros son excelentes. El estiramiento, definido como la relación del huelgo de la matriz al espesor del producto de película y relación de soplado, se mantiene superior a aproximadamente 2 a menos de aproximadamente 250 y preferiblemente más de aproximadamente 25 a menos de aproximadamente 150. Se pueden producir películas de espesor muy delgado a un alto estiramiento a partir de esta clase de polímero aunque el mismo esté altamente contaminado con partículas extrañas y/o gel. Las partículas de espesor delgado de más de aproximadamente 6,35 micrones se pueden procesar para que exhiban alargamientos finales MD superiores a aproximadamente 400 % hasta aproximadamente 700 % y TD superior a aproximadamente 500 % a aproximadamente 700 %. Además, estas partículas no se considera que se "parten". El "partirse" es un término cualitativo que describe la respuesta de desgarramiento con muescas de una película a altos regímenes de deformación. "Partirse" refleja un régimen de propagación de fisuras. Es una característica de uso final de ciertos tipos de película y no se conoce bien desde una perspectiva

de lo fundamental.

Al salir de polímero de la matriz anular, el extrudado se enfría y su temperatura desciende por debajo del punto de fusión y se solidifica. Las propiedades ópticas del extrudado cambian al producirse la cristalización y se forma una línea de escarcha. La posición de esta línea de escarcha por sobre la matriz anular es una medida del régimen de enfriamiento de la película. Este régimen de enfriamiento tiene un efecto muy notable sobre las propiedades ópticas de la película producida según esta memoria.

Extrusión de película en fusión por ranura

Las películas de acuerdo con la presente invención se pueden extruir mediante extrusión de película en fusión por ranura. Este método de extrusión es bien conocido en el arte y comprende extruir una lámina de polímero en fusión a través de una matriz de ranura y luego enfriar rápidamente el extrudado utilizando, por ejemplo, un rodillo distribuidor enfriado o un baño de agua. En el procedimiento de rodillo enfriado, la película se puede extruir horizontalmente y tenderla sobre el rodillo enfriado o puede ser extruida hacia abajo y estirada bajo el rodillo enfriado. Los regímenes de enfriamiento del extrudado en el procedimiento de fusión por ranura son muy elevados. El enfriado rápido por rodillo enfriado o baño de agua es tan rápido que el extrudado se enfría por debajo de su punto de fusión, los cristalitas se nuclean muy rápidamente, las estructuras supramoleculares tienen poco tiempo de crecer y los esferulitos se mantienen a un tamaño muy pequeño. Las propiedades ópticas de la película en fusión por ranura son bastante mejoradas sobre aquellas películas caracterizantes que usan el procedimiento de extrusión de película soplada,

de régimen de enfriamiento más lento. Las temperaturas del compuesto en el procedimiento de extrusión de película en fusión por ranura generalmente llegan a niveles mucho más altos que los que tipifican el procedimiento de película soplada tubular. La resistencia en fusión no es una limitación al procedimiento en este método de extrusión de película. La viscosidad de corte y la viscosidad extensional se hacen descender. La película puede ser extruida generalmente a un régimen de salida más alto que el practicado en el procedimiento de película soplada. Las temperaturas más elevadas reducen los esfuerzos de corte en la matriz y elevan el umbral de salida para la fractura en fusión.

En la extrusión por ranura de masa fundida de película de polietileno de alta presión y baja densidad, el carácter de endurecimiento por deformación de la masa fundida de polietileno de alta presión y baja densidad causa el desarrollo de mucha orientación molecular en la película cuando es extruida a un alto estiramiento. Las películas de polietileno de alta presión y baja densidad de fusión por ranura pueden exhibir propiedades mecánicas altamente desequilibradas. Los copolímeros de etileno o hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular empleados en esta invención, según lo explicado precedentemente, exhiben un reducido comportamiento de endurecimiento por deformación en la masa fundida. Como en el procedimiento de película soplada, estos materiales se pueden extruir a un alto estiramiento, sin la acumulación de excesiva orientación molecular. El equilibrio de las propiedades mecánicas de estas películas no cambia significativamente al aumentar el estiramiento.

Las propiedades de los polímeros producidos en los

ejemplos se determinaron por los siguientes métodos de ensayo:

Densidad.- Para materiales que tienen una densidad $< 0,940$, se emplea el procedimiento ASTM-1505 y la placa es acondicionada durante una hora a 100°C para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio. Para materiales que tienen una densidad de $\geq 0,940$, se usa un procedimiento modificado en el cual la placa de prueba se acondiciona por una hora a 120°C para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio y es luego enfriada rápidamente a temperatura normal de interior. Todos los valores de densidad se dan como $\text{gramos}/\text{cm}^3$. Todas las mediciones de densidad se realizan en una columna de gradiente de densidad.

Indice de Fusión (MI).- ASTM D-1238 - condición E - Medido a 190°C - informado como gramos por cada 10 minutos.

Indice de flujo o caudal (HLMI) ASTM D-1238 - Condición F - Medido a 10 veces el peso usado en el ensayo de índice de fusión precedente.

$$\text{Relación de flujo en fusión (MFR)} = \frac{\text{Indice de flujo}}{\text{Indice de fusión}}$$

Productividad.- Se reduce a cenizas una muestra del producto de resina, y se determina el % ponderal de cenizas; dado que la ceniza está compuesta esencialmente de catalizador, la productividad es así las unidades de peso de polímero producidas por unidad de peso del total de catalizador consumido. Se determina la cantidad de Ti, Mg y haluro en la ceniza por análisis elemental.

Extraíbles de n-hexano (Ensayo FDA usado para película de polietileno destinada a aplicaciones de contacto con alimentos). Una muestra de 1290 cm^2 de película de 38,1 micrones de espesor se corta en tiras que miden $2,54 \times 15,2 \text{ cm}$ y se pesan al 0,1 mg más próximo. Las tiras se colocan en un recipiente

te y se extraen con 300 ml de n-hexano a $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. El extracto es luego decantado en platos de cultivo tarados. Después de secar el extracto en desecador al vacío, el plato de cultivo se pesa al 0,1 mg más próximo. Los extraíbles, normalizados con respecto al peso de la muestra original, se informan entonces como la fracción ponderal de extraíbles de n-hexano.

Densidad en masa.- La resina es vertida por medio de un embudo de 9,52 mm de diámetro en un cilindro graduado de 100 ml hasta la línea de 100 ml sin agitar el cilindro y se pesa la diferencia.

Distribución de peso molecular (M_w/M_n).- Cromatografía de permeación del Gel. Para resinas con densidad $< 0,94$: Relleno de Styrogel: (Secuencia de tamaño de poros es 10^7 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 60 \AA). El solvente es percloroetileno a 117°C . Para resinas con densidad $0,94$: Relleno Styrogel: (secuencia de tamaño de poro es 10^7 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 60 \AA). El solvente es ortodichlorobenceno a 135°C . Detención para todas las resinas: Infrarrojo a $3,45 \mu$.

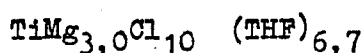
Los siguientes ejemplos se han ideado para ilustrar el procedimiento de la presente invención y no están destinados a limitar el alcance de la misma.

I. Preparación de precursor impregnado

En un matraz de 12 litros equipado con un agitador mecánico se colocan 41,8 g (0,439 mol) de MgCl_2 anhidro y 2,5 litros de tetrahidrofurano (THF). A esta mezcla se agregan por gotas 27,7 g (0,184 mol) de TiCl_4 durante media hora. Puede ser necesario calentar la mezcla a 60°C durante aproximadamente media hora a fin de disolver completamente el material.

Se agregan 500 g de sílice porosa y la mezcla se agi

ta durante un cuarto de hora. La mezcla se seca con una purga de N_2 a $60^\circ C$ durante aproximadamente 3 - 6 horas para dar un polvo de libre fluidez en seco que tiene el tamaño de partícula de la sílice. La composición precursora absorbida tiene la fórmula:



Ib. Preparación de precursor impregnado a partir de composición precursora preformada

En un matraz de 12 litros equipado con un agitador mecánico se disuelven 146 g de composición precursora en 2,5 litros de THF seco. La solución se puede calentar a $60^\circ C$ a fin de facilitar la disolución. Se agregan 500 g de sílice pcosa y la mezcla se agita durante 15 minutos. La mezcla se seca con una purga de N_2 a $\leq 60^\circ C$ durante aproximadamente 3 - 5 horas para dar un polvo de libre fluidez seco que tiene el tamaño de partícula de la sílice.

La composición precursora empleada en este procedimiento Ib se forma como en el procedimiento Ia, excepto que se recupera de la solución de la misma en THF por cristalización o precipitación.

La composición precursora puede ser analizada en este punto respecto al contenido de Mg y Ti dado que parte del compuesto de Mg y/o Ti puede haberse perdido durante el aislamiento de la composición precursora. Las fórmulas empíricas usadas en esta memoria para indicar las composiciones precursoras se derivan suponiendo que el Mg y el Ti siguen existiendo en forma de los compuestos que se agregan primeramente al compuesto dador de electrones. La cantidad de dador de electrones es determinada por cromatografía.

II. Procedimiento de activación

Los pesos deseados de composición precursora impregnada y compuesto activador se agregan a un tanque de mezclado con cantidades suficientes de diluyente hidrocarburo alifático anhidro como el isopentano para dar un sistema de suspensión.

El compuesto activador y el compuesto precursor se usan en cantidades que dan una composición precursora parcialmente activada que tiene una relación Al/Ti de >0 a $\leq 10:1$ y preferiblemente de 4 a 8:1.

Los contenidos del sistema de suspensión se mezclan entonces a fondo a temperatura normal de interior y a presión atmosférica durante aproximadamente 15 a 30 minutos. La suspensión resultante es entonces secada bajo una purga de gas inerte seco como nitrógeno o argón, a presión atmosférica y a una temperatura de $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$ para eliminar el diluyente hidrocarburo. Este procedimiento requiere habitualmente alrededor de 3 a 5 horas. El catalizador resultante está bajo la forma de una composición precursora parcialmente activada que es impregnada dentro de los poros de la sílice. El material es un material en partículas de libre fluidez que tiene el tamaño y la forma de la sílice. No es pirofórico a menos que el contenido de aluminio-alquilo exceda una carga del 10 por ciento. Es almacenado bajo un gas inerte seco como nitrógeno o argón antes del uso futuro. Ahora está listo para usarlo inyectándolo, y activándolo completamente, dentro del reactor de polimerización.

Cuando se alimenta compuesto activador adicional al reactor de polimerización con la finalidad de completar la activación de la composición precursora, se lo hace dentro del reactor como una solución diluida en un solvente hidrocarburo

como el isopentano. Estas soluciones diluidas contienen aproximadamente 5 a 30 % volumétrico del compuesto activador.

El compuesto activador se agrega al reactor de polimerización de manera que se mantiene la relación Al/Ti en el reactor a un nivel de aproximadamente ≥ 10 a 400:1 y preferiblemente de 15 a 60:1.

III. Preparación de la composición precursora

En un matraz de 5 litros equipado con un agitador mecánico, se mezclan 16,0 g (0,168 mol) de $MgCl_2$ anhidro con 850 ml de tetrahidrofurano puro bajo nitrógeno. La mezcla se agitó a temperatura normal de interior ($\sim 25^\circ C$) mientras que se agregaba por gotas 13,05 g (0,069 mol) de $TiCl_4$. Después de completar el agregado, el contenido del matraz se calentó a reflujo durante aproximadamente media a una hora para disolver los sólidos. El sistema se enfrió a temperatura normal de interior y se agregaron lentamente tres litros de n-hexano puro durante un período de 15 minutos. Se precipitó un sólido amarillo. El líquido supernatante fue decantado y los sólidos se lavaron tres veces con un litro de n-hexano cada vez. Los sólidos fueron filtrados y secados en un matraz evaporador rotativo a $40-60^\circ C$ para dar 55 g de composición precursora sólida.

La composición precursora se puede analizar en este punto respecto al contenido de Mg y Ti dado que parte del compuesto de Mg y/o Ti puede haberse perdido durante el aislamiento de la composición precursora. Las fórmulas empíricas usadas en esta memoria para informar sobre estas composiciones precursoras se derivan por la suposición que el Mg y el Ti existen todavía bajo la forma de los compuestos en los cuales se agregaron primeramente al compuesto dador de electrones y que todo el otro peso residual en la composición precursora es

debido al compuesto dador de electrones.

El análisis del sólido demostró lo siguiente: Mg : 6,1 %; Ti : 4,9 %; que corresponde a $TiMg_{2,45}Cl_{8,9}(THF)_{7,0}$. THF significa tetrahidrofurano.

5 IV. Procedimientos de activación

Procedimiento A - Este procedimiento se refiere a una activación de pasos múltiples de la composición precursora. En este procedimiento la activación es llevada a cabo de manera tal que la composición precursora es reducida sólo parcialmente antes de la introducción de la misma en el reactor de polimerización, y luego el resto del procedimiento de reducción se completa dentro de dicho reactor.

10 El peso deseado de material portador inerte seco se carga en un recipiente o tanque de mezclado. Para los ejemplos descritos en esta memoria la cantidad de portador inerte es de aproximadamente 500 gramos para la sílice y aproximadamente 1000 gramos para un portador de polietileno. El material portador inerte es entonces mezclado con suficientes cantidades de diluyente hidrocarburo alifático anhidro como el isopentano para proveer un sistema en suspensión. Esto generalmente requiere aproximadamente 4 a 7 ml de diluyente por gramo de portador inerte. El peso deseado de la composición precursora entonces se carga en el recipiente de mezclado y se mezcla a fondo con la composición de suspensión. La cantidad de composición precursora usada en este procedimiento para preparar los catalizadores en estos ejemplos es de aproximadamente 80 a 135 gramos, teniendo dicha composición precursora un contenido de titanio elemental de $1 \pm 0,1$ milimol de Ti por gramo de composición precursora.

25 30 La cantidad deseada de compuesto activador necesaria

para activar parcialmente la composición precursora se agrega al contenido del recipiente de mezclado de manera que active parcialmente la composición precursora. La cantidad de compuesto activador usado a este respecto provee 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 agrega al tanque de mezclado en forma de una solución que contiene aproximadamente 20 por ciento ponderal del compuesto activador (trietil aluminio en estos ejemplos) en un solvente hidrocarburo alifático inerte (hexano en estos ejemplos). La activación se lleva a cabo mezclando a fondo y poniendo el compuesto activador en contacto con la composición precursora. Todas estas operaciones descritas precedentemente se llevan a cabo a temperatura normal de interior, y a presión atmosférica a una atmósfera inerte.

La suspensión resultante es entonces secada bajo una purga de gas inerte seco como nitrógeno o argón, a presión atmosférica a una temperatura de $\leq 60^{\circ}\text{C}$ para eliminar el diluyente hidrocarburo. Este procedimiento generalmente requiere aproximadamente 3 a 5 horas. El producto resultante está bajo la forma de un material en partículas seco de libre fluidez en el cual la composición precursora activada está mezclada uniformemente con el portador inerte. El producto no piróforico seco es almacenado bajo un gas inerte.

Cuando se alimenta el compuesto activador adicional al reactor de polimerización en este Procedimiento A para los fines de completar la activación de la composición precursora, puede ser absorbido primeramente sobre un material portador inerte como sílice o polietileno, o, con la mayor preferencia, puede inyectarse en la zona de reacción como una solución di-

luida en un solvente hidrocarburo como isopentano.

5 Cuando el compuesto activador se debe absorber sobre un soporte de sílice, los dos materiales se mezclan en un recipiente que contiene aproximadamente 4 ml de isopentano por gramo de material portador. La suspensión resultante es seca-
da entonces durante alrededor de 3 a 5 horas bajo una purga de nitrógeno a presión atmosférica a una temperatura de $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$ para eliminar el diluyente hidrocarburo.

10 Cuando el compuesto activador se debe inyectar en el sistema de reacción de polimerización como solución diluida se prefieren concentraciones de aproximadamente 5 a 10 % ponderal.

15 Prescindiendo del método empleado para introducir el compuesto activador en el reactor de polimerización para los fines de completar la activación de la composición precursora, se agrega a un régimen tal que se mantiene la relación Al/Ti en el reactor de polimerización a un nivel de ≥ 10 a 400:1 y preferiblemente ≥ 10 a 100:1.

Antes de ser usadas, las sílices son secadas a $\geq 600^{\circ}\text{C}$ durante ≥ 4 horas.

20 Procedimiento B - En este procedimiento se lleva a cabo una activación completa de la composición precursora mezclando la composición precursora con, y con ello poniéndola en contacto con, el compuesto activador que es absorbido sobre un material portador inerte.

25 El compuesto activador es absorbido sobre el material portador inerte suspendiéndole con el material portador en un solvente hidrocarburo inerte y luego secando la suspensión para eliminar el solvente y con esto proveer una composición que contiene aproximadamente 10 a 50 por ciento de compues-
30 to activador. Así, se cargan 500 gramos de sílice que ha sido

5 previamente deshidratada (a 800°C durante 4 horas) a un recipiente de mezclado. La cantidad deseada de compuesto activador, como una solución al 20 por ciento ponderal en solvente hidrocarburo, por ejemplo hexano, es entonces agregada al recipiente de mezclado y se mezcla (suspende) con el portador inerte a temperatura normal de interior y presión atmosférica. El solvente es entonces eliminado secando la suspensión resultante a $65 \pm 10^\circ\text{C}$ durante alrededor de 3 a 5 horas a presión atmosférica bajo una corriente fluyente de gas inerte como el nitrógeno. La composición seca está bajo la forma de partículas de libre fluidez que tienen el tamaño del material portador.

15 Se agregan entonces aproximadamente 500 gramos de compuesto activador sostenido en sílice seca (50/50 por ciento ponderal de sílice/compuesto activador) a un recipiente de mezclado. El peso deseado de la porción precursora (80-100 gramos) también se agrega al recipiente de mezclado. Los materiales se mezclan a fondo entonces durante alrededor de 1 a 3 horas a temperatura normal de interior a presión atmosférica bajo un gas inerte seco como nitrógeno o argón. La composición resultante está bajo la forma de una mezcla física de partículas secas de libre fluidez que tienen un tamaño del orden de 10 a 150 micrones. Durante la operación de mezclado el compuesto activador soportado se pone en contacto con la composición precursora y la activa completamente. Durante la reacción exotérmica resultante la temperatura de la composición catalizadora no se debe permitir que exceda los 50°C para evitar toda desactivación significativa del catalizador. La composición activada resultante tiene una relación Al/Ti de aproximadamente 10 a 50 y puede ser pirofórica cuando contiene >10 por

ciento ponderal del compuesto activador. Se almacena bajo un gas inerte seco como nitrógeno o argón antes de inyectarla en el reactor.

Ejemplo 1

Preparación de Copolímero

5

10

15

20

25

30

Se copolimerizó etileno con propileno o buteno-1 (propileno en las pasadas 1 y 2 y buteno-1 en las pasadas 3 a 14) en cada una de estas series con catalizador formado como se describió precedentemente y según se activó por el procedimiento de activación A para producir polímeros con una densidad de $\leq 0,940$. En cada caso, la composición precursora parcialmente activada tenía una relación molar Al/Ti de 4,4 a 5,8. Se completó la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización con trietilaluminio (como una solución al 5 % ponderal en isopentano en las pasadas 1 a 3 y 4 a 14), y absorbido sobre sílice, 50/50 % ponderal, en las pasadas 4 y 5 para proveer el catalizador completamente activado en el reactor con una relación molar Al/Ti de aproximadamente 29 a 140.

Cada una de las reacciones de polimerización fué realizada continuamente durante > 1 hora después de haber alcanzado el equilibrio y bajo una presión de aproximadamente 21 kg/cm² y una velocidad de gas de aproximadamente 5 a 6 veces G_{mf} en un dispositivo reactor de lecho fluidizado a un rendimiento espacio tiempo de aproximadamente 48 a 96 gramos/hora/litro de espacio de lecho. El dispositivo de reacción fué según se describe en el dibujo precedente. Tiene una sección de 3 metros de alto y 34,3 cm de diámetro (interno), y una sección superior que tenía 4,8 metros de alto y 59,7 cm de diámetro (interno).

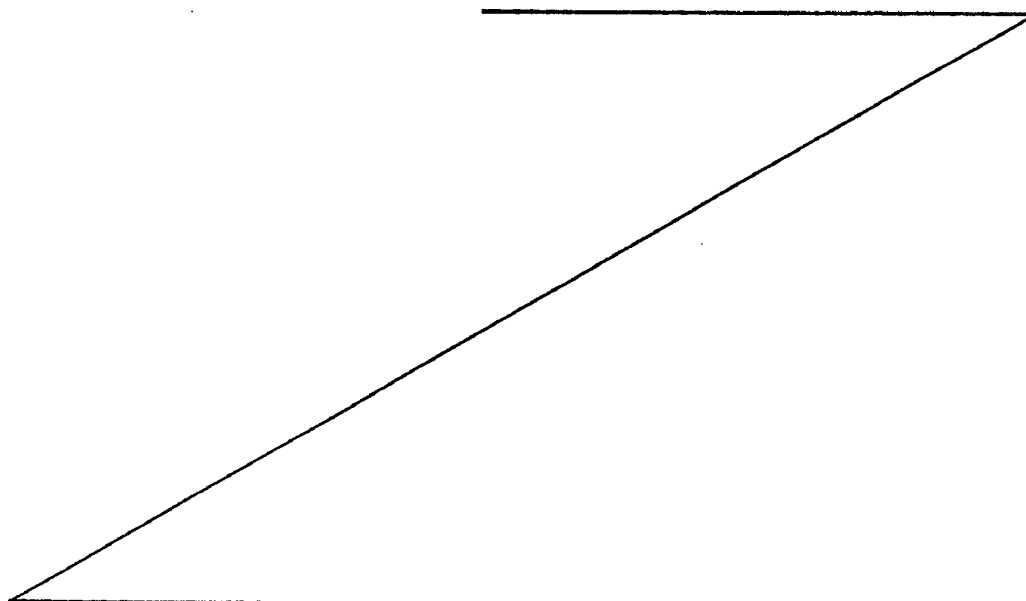
En varias pasadas se agregó zinc dietilo durante la reacción (como una solución 2,6 % ponderal en isopentano) para mantener una relación molar Zn/Ti constante donde se usó zinc dietilo, agregándose el trietil aluminio también como 2,6 por ciento ponderal en isopentano.

5

La tabla A siguiente enumera, con respecto a las pasadas 1 a 14 diversas condiciones operativas empleadas en dichos ejemplos, es decir, el porcentaje ponderal de la composición precursora en la mezcla de sílice y parcialmente activada; la relación Al/Ti mantenida en el reactor; la temperatura de polimerización; el porcentaje volumétrico de etileno en el reactor; la relación molar H_2 /etileno; la relación molar comonomero (C_x)/ C_2 en el reactor; la productividad del catalizador y la relación molar Zn/Ti. La Tabla B siguiente enumera las propiedades de las resinas vírgenes granuladas preparadas en las pasadas 1 a 14, es decir, la densidad; el índice de fusión (M.I.); la relación de flujo en fusión (MFR); el porcentaje ponderal de ceniza; el contenido de Ti (ppm), la densidad en masa y el tamaño promedio de partícula.

10

15



T A B L A A

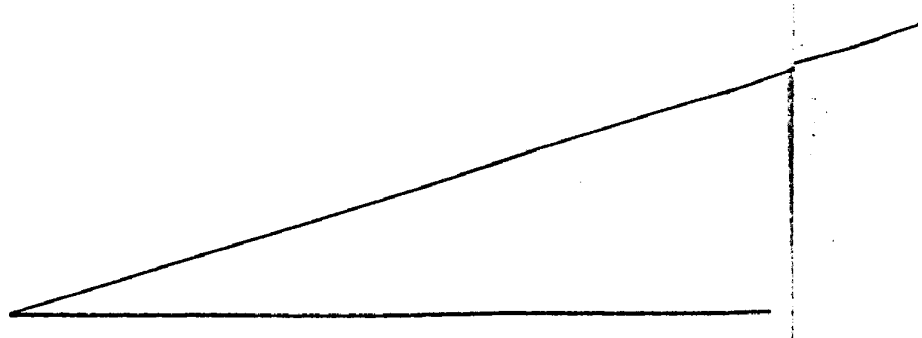
Condiciones de Reacción por pasadas 1 a 14

Pasada No.	% Ponderal precursor	Relación Al/Ti en precursor parc. act.	Relación Al/Ti en reactor	Temperatura °C	% Vol. C ₂	Relación molar H ₂ /C ₂	Relación molar C ₂ /C ₂
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
10	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
11	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
12	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
13	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
14	8,3	5,8	63,5	90	40,8	0,556	0,391

T A B L A A

Condiciones de Reacción por pasada

Pasada No.	% Ponderal precursor	Relación Al/Ti en precursor parc. act.	Relación Al/Ti en reactor	Temperatura °C	% Vol. C ₂
1	8,3	5,8	40,5	90	41,7
2	8,3	5,8	50,8	90	39,7
3	20,1	4,50	88,3	85	56,2
4	19,8	4,40	26,7	85	50,4
5	19,8	4,40	26,7	80	54,7
6	6,9	5,08	42,0	85	49,4
7	6,9	5,08	33,6	85	46,1
8	6,9	5,08	28,8	85	42,7
10	8,3	5,8	124,6	90	45,7
11	8,3	5,8	80,8	90	42,7
12	8,3	5,8	52,0	90	48,4
13	8,3	5,8	140,1	90	42,6
14	8,3	5,8	63,5	90	40,8



1 pas. pasadas 1 a 14

ora	% Vol. C ₂	Relación molar H ₂ /C ₂	Relación molar C _x /C ₂
	41,7	0,492	0,486
	39,7	0,566	0,534
	56,3	0,148	0,450
	50,2	0,350	0,350
	54,1	0,157	0,407
	49,2	0,209	0,480
	46,5	0,208	0,482
	42,1	0,206	0,515
	45,1	0,456	0,390
	42,7	0,365	0,396
	48,4	0,350	0,397
	42,6	0,518	0,393
	40,8	0,556	0,391

T A B L A B

Propiedades de Polímero preparado en Pasadas 1 a 14

Pasa da No.	Densi dad	M.I.	MFR	Densidad en masa	Tamaño de partículas promedio, mm
1	0,927	22,0	24,4	16,8	0,584
2	0,929	24,0	23,4	17,5	0,584
3	0,925	0,61	27,1	16,8	0,762
4	0,931	12,0	26,7	16,8	0,698
5	0,923	1,47	28,2	15,6	1,026
6	0,919	3,41	25,9	16,8	1,397
7	0,925	2,90	24,5	17,5	1,498
8	0,919	3,10	24,6	16,2	1,447
10	0,929	16,0	24,1	17,3	0,584
11	0,929	15,3	24,0	16,6	0,594
12	0,928	11,5	24,1	16,7	0,629
13	0,929	20,7	24,3	17,3	0,655
14	0,929	29,2	26,1	16,8	0,523

Ejemplo 2

Un copolímero de etileno-buteno preparado como en el ejemplo 1 y con una densidad de 0,920 y un índice de fusión de 2,0 se formó en una película de 1,5 de espesor, por extrusión de película soplada usando un tornillo de extrusión de 38,1 mm de diámetro, 18:1 L/D, en una extrusora 24/1. El tornillo de extrusión tenía una sección de alimentación de 31,7 cm, una sección de transición de 19 cm, una sección de medición de 50 cm, y una sección de mezclado de 12,7 cm. La sección de mezclado fué una sección de mezclado estriada con las siguientes caracte

rísticas: un diámetro de 6,35 cm; 3,0 canales; radio de canal de 13,74 mm; ancho de espacio plano de barrera de mezclado de 6,35 mm; ancho de espacio plano de barrera de limpieza de 5 mm; y una longitud de barrera de mezclado de 11,4 cm. El vacío del cilindro se llenó con un tapón de 63,39 mm de diámetro, 27,9 cm de largo que contenía un mezclador estático de 22,8 cm de largo y 1,0 pulgada de diámetro (25,4 mm).

La temperatura del cilindro de la extrusora fué de aproximadamente 176°C. También se usaron un paquete de tamiz de malla 20/60/20 y una matriz de extrusión de película soplada de 15 centímetros de diámetro de giro en espiral. La temperatura de la matriz fué de aproximadamente 176°C. El régimen de salida fué de 21,7/hora. La altura del rodillo de apriete fué de aproximadamente 4,5 m. Se realizó el enfriamiento con un anillo de aire de tipo Venturi. Todas las películas se prepararon a una relación de soplado de 2:1 (relación de circunferencia de burbuja a circunferencia de matriz). Las revoluciones por minuto (rpm) del tornillo de extrusión; los kilogramos por hora por rpm, los HP del eje, los kilojulios/gramo y la temperatura de extrudado se dan en la tabla I.

Ejemplo 3

El procedimiento del ejemplo 2 fué repetido exáctamente excepto en que el régimen de salida fué de 31,7 kg/hora. Los resultados se dan en la tabla I.

Ejemplo 4

El procedimiento del ejemplo 2 fué repetido exáctamente excepto en que el régimen de salida fué de 43,58 kg/hora. Los resultados se dan en la tabla I.

T A B L A I

Ejemplo	2	3	4
Salida (kg/hora)	21,7	31,7	43,58
RPM	30	44	60
kg/hora/RPM	0,72	0,72	0,72
HP eje	3,2	5,7	8,8
Kilojulios/gramo (eficiencia)	0,396	0,479	0,544
Temperatura °C	196	210	220

Ejemplo 5

Se repitió exactamente el ejemplo 2 excepto en que la salida fué de 70 libras (31,7 kg) por hora y se utilizó un tornillo con una relación L/D de 24:1 en lugar del tornillo de extrusión de L/D 18:1. Los resultados de la utilización de este régimen de salida y este tornillo de extrusión se comparan con el ejemplo 3 donde se utilizó un régimen de salida de 31,7 kg por hora y un tornillo de extrusión con una relación de 18:1 (L/D). Los resultados se dan en la Tabla II.

T A B L A II

Ejemplo	3	5
Relación L/D de tornillo de extr.	18:1	24:1
Salida (kg/hora)	31,7	31,7
RPM	44	41
kg/hora/RPM	0,72	0,77
HP eje	5,88	6,31
Kilojulios/gramo (eficiencia)	0,491	0,544
Temperatura (°C)	221	235

Los datos de la tabla II demuestran las ventajas del uso de un tornillo de extrusión de 18/1 L/D, es decir, menores requerimientos de energía a la misma tasa de salida, uso más eficiente de la energía) (como lo demuestra el valor más bajo de kilojulios/gramo) y temperatura de extrudado más baja.

FENOMENOS DE FUSION RAPIDA EN EXTRUSORAS

Se acepta el mecanismo de fusión por corte como el mecanismo de fusión para todo polímero termoplástico cristalino y vídrioso.

Los fenómenos de fusión por corte se pueden describir como un mecanismo de generación por calor de película delgada que funciona entre el polímero sólido no fundido y el cilindro de la extrusora. La película que se forma en el canal de la extrusora generalmente tiene 381 a 508 micrones de espesor y regímenes de corte de hasta 5000 segundos⁻¹ se pueden generar en la película delgada en fusión. Al progresar el canal hacia la salida de la extrusora la cantidad de polímero sólido en el canal disminuye debido al calentamiento y la fusión en la película delgada que sufre el corte. Con el polietileno de alta presión esta fusión se produce sobre el 50-80 % de longitud de la extrusora. Con los polímeros descritos en esta solicitud de patente no se observó el lento mecanismo de fusión de las resinas polietilénicas de alta presión en una serie de ensayos que se describen más adelante.

El mecanismo de fusión observado con los polímeros descritos en esta memoria fué mucho más rápido en el hecho de que se produjo en menos del 40 % de la longitud del tornillo (con una relación de longitud a diámetro de 15:1 a 21:1) y en solamente 2-5 diámetros de tornillo desde el comienzo de la fusión en algunos casos.

Las diferencias entre estos fenómenos de rápida fusión y los fenómenos de fusión de resinas polietilénicas de alta presión son tres:

- 1.- Fusión mucho más rápida.
- 5 2.- La fusión no se limita a una película delgada entre el polímero sólido y el cilindro.
- 3.- La masa fundida tiende a formarse sobre el borde trasero en lugar del borde delantero de las paletas del sinfín de la extrusora.

10 El mecanismo de fusión descrito en esta memoria como fenómenos de fusión rápida se ha demostrado que es operativo con "pellets" o alimentos granulados.

15 El fenómeno de fusión rápida es responsable de la posibilidad de que el tornillo corto produzca masas fundidas de calidad en longitudes cortas a elevados regímenes de extrusión en la operación de formación de película. La calidad, es decir, uniformidad de temperatura, es necesaria para la extrusión de la película. El acondicionamiento de la masa en fusión es necesario para la uniformidad de la temperatura. Este
20 acondicionamiento en el caso del tornillo corto es realizado por la rápida fusión y el acondicionamiento de la masa en fusión para el resto de la longitud.

Método para determinar el régimen de fusión

25 Se utilizó una extrusora de 6,35 cm con la posibilidad de enfriar y calentar rápidamente el cilindro, es decir, calentar a 150°C a un régimen de aproximadamente 10°C por minuto, y enfriar desde 150°C a temperatura normal de interior ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) al régimen de aproximadamente 15°C por minuto. Se regula el enfriamiento mediante un canal refrigerante empotrado
30 en el cilindro de la extrusora que se puede programar para que

haga pasar agua fría por el mismo continuamente. Se usan calefactores de gran intensidad en combinación con vapor en el canal de enfriamiento para proporcionar calentamiento rápido.

5 Se coloca un cilindro neumático grande en la parte trasera de la extrusora y se usa para aplicar grandes fuerzas al tornillo de la extrusora (aproximadamente $5,6 \text{ kg/cm}^2$ aplicados a un pistón de 30 cm que corresponde a una fuerza total de aproximadamente cuatro (4) toneladas).

10 La rapidez de la fusión se determina por congelación del polímero en fusión en el cilindro de la extrusora y expulsión de la muestra congelada así (una "expulsión").

15 El método de obtener la expulsión es hacer funcionar a la extrusora llena de polímero a las condiciones deseadas (es decir 60 rpm y 149°C de temperatura del cilindro) y luego conectar el agua de refrigeración súbitamente y disminuir la velocidad del tornillo hasta cero RPM. Después de esperar que el polímero llegue a temperatura normal de interior, lo que generalmente lleva ≥ 4 horas, se aplica calor eléctrico y vapor al cilindro para aflojar rápidamente el tapón y se aplica entonces
20 una gran fuerza al tornillo durante el calentamiento. Después de un intervalo de 3-10 minutos, el tornillo es expulsado de la extrusora con la fuerza aplicada a la parte trasera del tornillo después de fundir la menor cantidad posible de polímero en la superficie del cilindro. Al estar fuera el tornillo, el
25 tapón sólido de polímero se desenvuelve del tornillo y se secciona en función de la relación de longitud a diámetro para determinar la cantidad relativa de polímero no fundido en relación con el polímero fundido para la extrusión con las condiciones existentes en el momento del enfriamiento.

30 Entonces un polímero de fusión rápida es aquel que,

cuando se hace pasar a través de una extrusora como se indica precedentemente, se habrá fundido completamente dentro de los 2 a 5 diámetros de tornillo desde el comienzo de la fusión.

Adelgazamiento por corte lento

5 Por adelgazamiento por corte lento se quiere significar que cuando el régimen de corte del polímero bajo prueba se mide en un plastómetro capilar a 204°C dentro del margen de regímenes de corte de 1 segundo⁻¹ a 5000 segundos⁻¹, la viscosidad del polímero bajo prueba, cuando se mide en libras_F-segundos/pulgada² (lb_F-seg/pulg.²),
10 desciende constantemente en el margen de prueba pero es siempre mayor que la de un homopolímero etilénico a alta presión que tiene la misma densidad (\pm 0,05 gramos por centímetro cúbico) y valores de índice de fusión (\pm gramos por cada 10 minutos) en todo el margen de prueba.
15

 Las figuras 6 y 7 ilustran comparaciones realizadas en regímenes de corte de dos conjuntos de polímeros de esta clase. La figura 6 ilustra una comparación entre los regímenes de corte de un copolímero etileno-buteno-1 de baja presión usado en el procedimiento de la presente invención (polietileno LP) que tiene un índice de fusión de 1,0 decígramo/minuto con un homopolímero de etileno de alta presión (polietileno HP) que tiene un índice de fusión de 0,7 decigramos/minuto. Cada uno de los polímeros probados tenía una densidad de 0,92. Las curvas de las resinas son esencialmente iguales, independientemente de la densidad de los polímeros (dentro del margen de aproximadamente 0,91 a 0,96). La posición de las curvas en el gráfico cambian, sin embargo, según cambia el índice de fusión del polímero que se evalúa. Al elevarse la densidad, la posición de la curva estará más alta en el gráfico.
20
25
30

La figura 7 representa una comparación entre los regímenes de corte de un copolímero etileno-buteno-1 de baja presión usado en el procedimiento de la presente invención (polietileno LP) que tenía un índice de fusión de 2,0 decigramos/minuto con un homopolímero de etileno de alta presión (polietileno HP) que también tenía un índice de fusión de 2,0 decigramos/minuto. Los polímeros probados tenían una densidad de 0,92.

Aunque el procedimiento de extrusión revelado en esta memoria ha sido explicado con respecto al uso en el mismo de los polímeros fabricados en el arte anterior, el procedimiento de extrusión de la presente invención se puede aplicar con otros polímeros de etileno (homopolímeros y copolímeros con uno o más comonómeros C₃ a C₈) que tienen fusión rápida y que experimentan un adelgazamiento lento por corte, independientemente de la distribución de peso molecular de dichos polímeros. Por lo tanto, dichos polímeros pueden tener un margen de peso molecular relativamente amplio de aproximadamente 2 a 10, y preferiblemente de alrededor de 2 a 4.

El procedimiento de la presente invención también es útil generalmente con resinas que tienen un índice de fusión dentro del margen de aproximadamente 0,1 a 10 y preferiblemente de alrededor de 0,1 a 5 decigramos por minuto. Dichas resinas también tienen preferiblemente una densidad de aproximadamente 0,91 a 0,94 gramos/cm³.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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

1.- Procedimiento para extruir polímeros etilénicos, caracterizado porque comprende formar un extrudado de un polímero etilénico rápidamente en fusión, que experimenta un lento adelgazamiento por corte extruyendo en fusión dicho polímero a través de una extrusora que tiene un tornillo de extrusión con una relación de longitud a diámetro entre aproximadamente 15:1 a 21:1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero etilénico es un copolímero hidrocarbúrico de etileno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero etilénico tiene una densidad de aproximadamente 0,91 a 0,94 gramos por centímetro cúbico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero etilénico tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,1 a 10 gramos por cada 10 minutos.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero etilénico tiene una distribución de peso molecular de aproximadamente 2 a 10.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero etilénico tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,1 a 5,0 gramos por cada 10 minutos, una distribución de peso molecular de aproximadamente 2 a 4.

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero etilénico es un copolímero de etileno y por lo menos una alfa-olefina C_3 a C_8 .

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero etilénico es un copolímero de ≥ 90 por ciento molar de etileno y ≤ 10 por ciento molar de por lo

menos una alfa-olefina C₃ a C₈.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero etilénico tiene un contenido total de insaturación de aproximadamente $\geq 0,1$ a $\leq 0,3$ C=C/1000 átomos C.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el polímero etilénico tiene una relación de flujo en fusión de aproximadamente ≥ 18 a ≤ 36 .

10 11.- Procedimiento para extruir polímeros etilénicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 66 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 6 NOV. 1979

15 UNION CARBIDE CORPORATION.


IGNACIO GÓMEZ-ACEBO
P. P. Firmado: A. Hernández Covarrubias

ESCALA VARIABLE

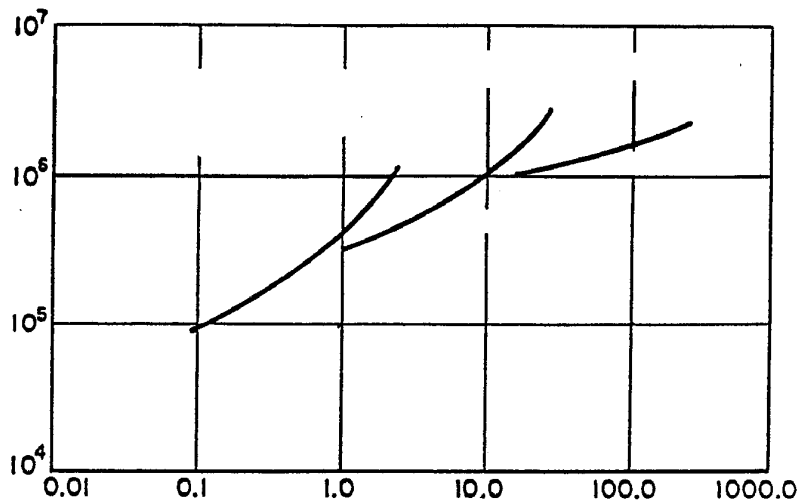


FIG.1

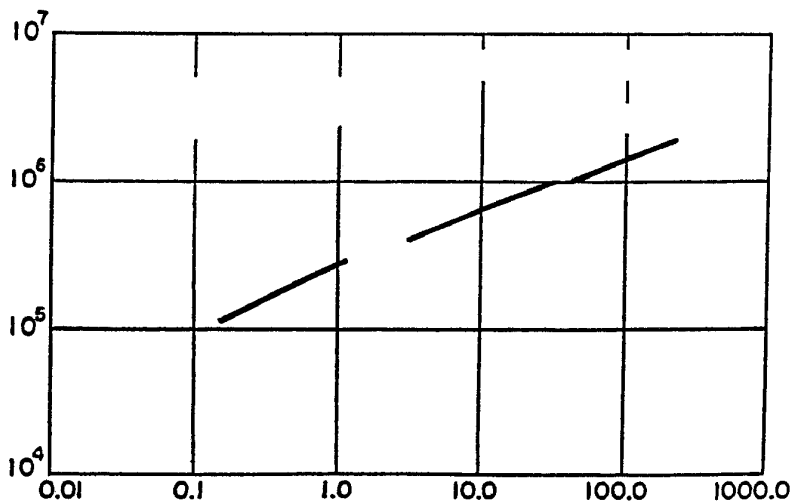


FIG.2

~~Modelo~~ - 8 NOV 1979
IGNACIO GOMEZ-ACEBO
P. p. Firmador A. Hernández Covarrubias

A. Hernández

ESCALA VARIABLE

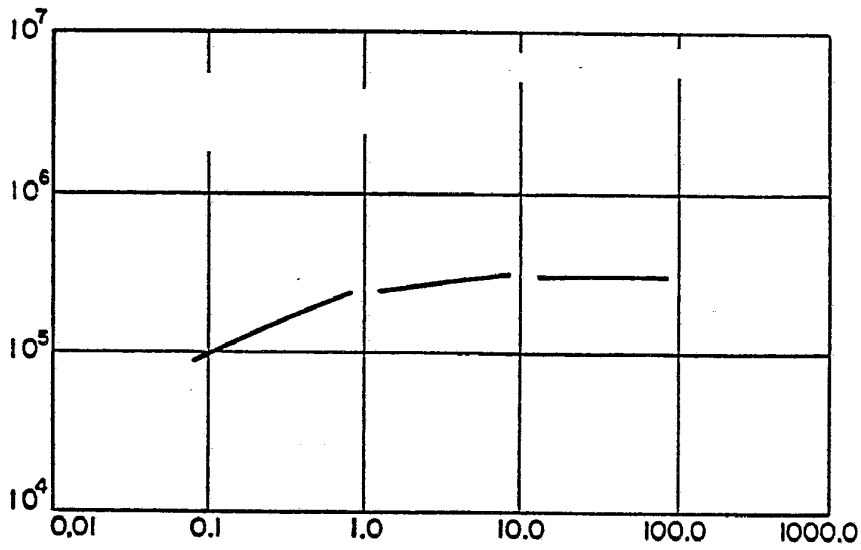
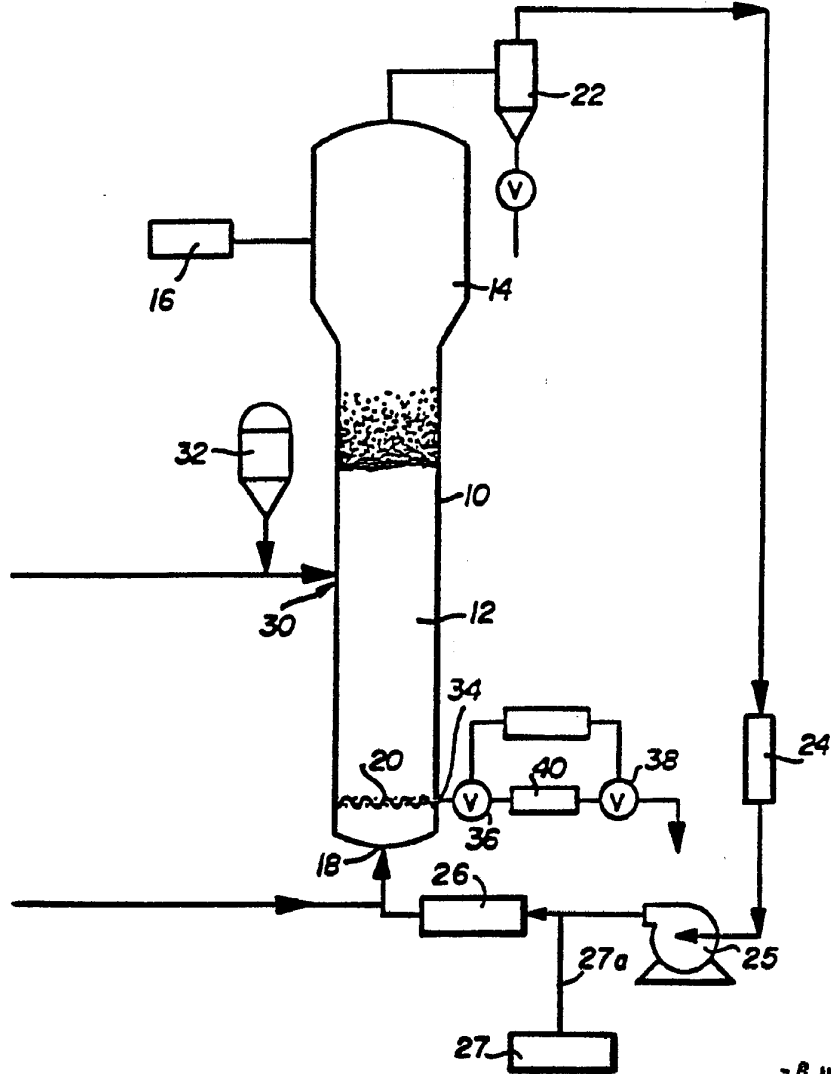


FIG.3

Madrid - 6 NOV. 1970
IGNACIO GOMEZ-ACEBO
p. p. Firmador A. Hernández Covarrubias

ESCALA VARIABLE

FIG.4



Madrid - 8 NOV. 1979

IGNACIO GOMEZ-ACEBO

p. p. Firmado: A. Hernández Covarrubias

A. Hernández

ESCALA
VARIABLE

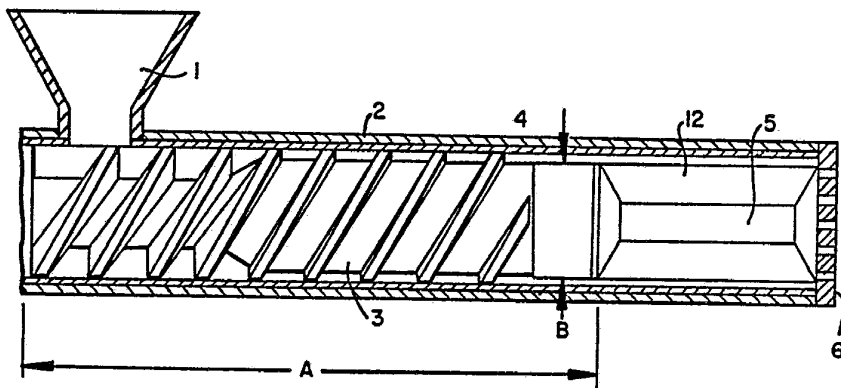


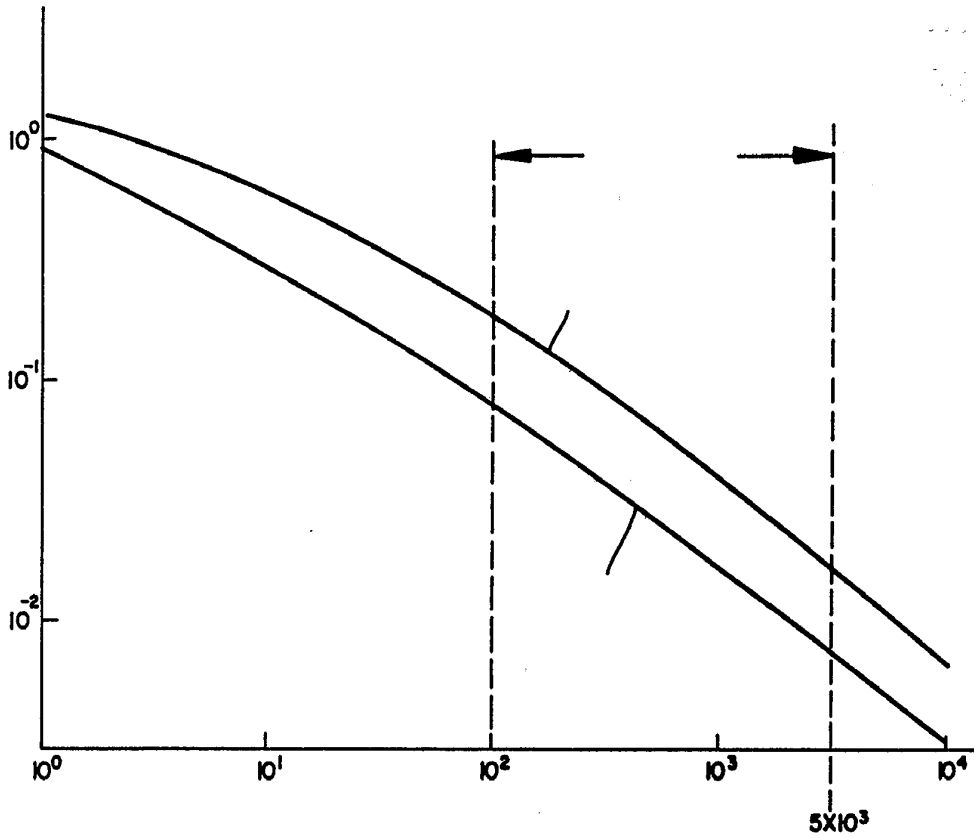
FIG. 5

- 8 NOV. 1979
IGNACIO GOMEZ-ACEBO
P. P. Firmados A. Hernández Contreras

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE

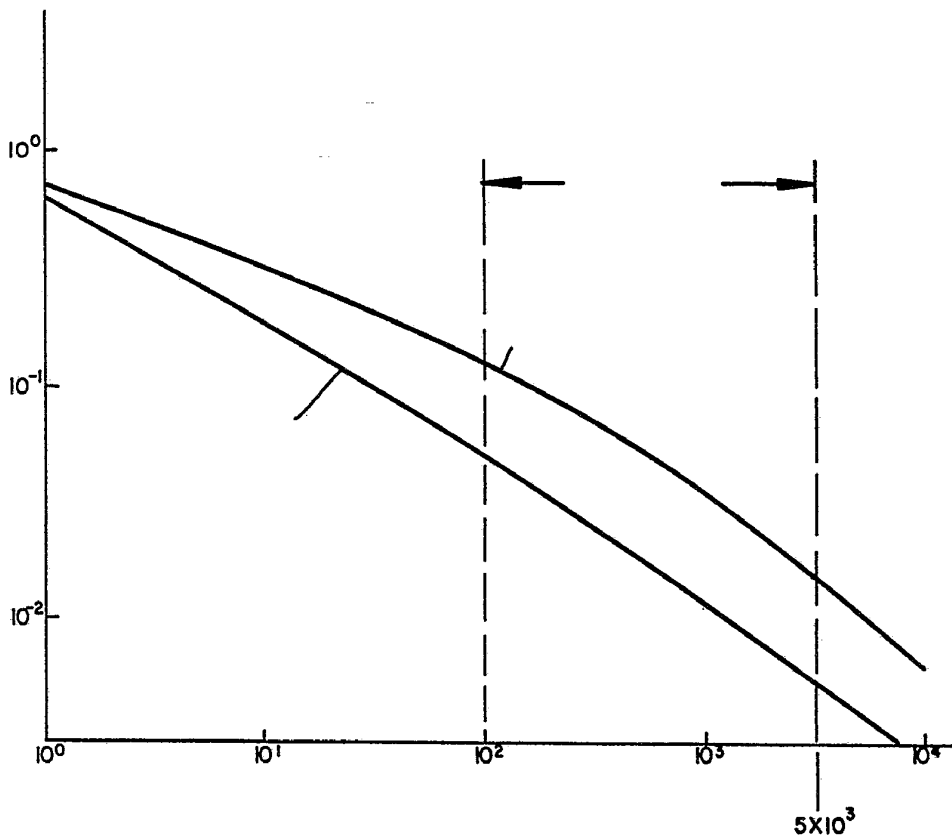
FIG. 6



~~Handwritten~~ - 9 NOV 1970
IGNACIO GOMEZ-ACEBO
p. p. Firmado: A. Hernández Cotarrubias
A. Hernandez

ESCALA VARIABLE

FIG. 7



Stamp: ~~SECRET~~ - 8 NOV 1970
IGNACIO GOMEZ-ACEBO
P. p. Firmado A. Hernández Covarrubias

A. Hernández