



ESPAÑA

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

10 ES	11 21	484077	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		11 SET, 1979	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO		32 FECHA	33 PAIS
892.322 012.720		31 de marzo de 1978 16 de febrero de 1979	EE. UU. de A. EE. UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 4/64, 10/02		62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PRODUCCION DE UN COPOLIMERO DE ETILENO.			
71 SOLICITANTE (S) UNION CARBIDE CORPORATION			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 270 Park Avenue, New York, State of New York, 10017, EE. UU. de A.			
72 INVENTOR (ES) GEORGE LEONARD GOEKE, BURKHARD ERIC WAGNER, FREDERICK JOHN KAROL.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.			

BAD ORIGINAL

Esta invención se relaciona con la copolimerización catalítica de etileno empleando catalizadores complejos de alta actividad que contienen magnesio y titanio, en un proceso en fase gaseosa, para producir copolímeros de etileno que tienen una densidad  $\geq 0,91$  a  $\leq 0,94$  y una relación de flujo en fundido de  $\geq 22$  a  $\leq 32$ .

Hasta hace poco tiempo, el polietileno de baja densidad ( $\leq 0,940$ ) ha sido obtenido comercialmente, en su mayor parte, mediante la homopolimerización a elevada presión ( $\geq 1.050$  kg/cm<sup>2</sup>) de etileno en fase gaseosa, en reactores tubulares agitados y alargados, en ausencia de disolventes, empleando iniciadores de radicales libres. A escala mundial, la cantidad de polietileno de baja densidad así obtenido, anualmente, asciende a mas de 58,5 billones de kilogramos.

Tal y como se describe recientemente en la Patente USA No 4.011.382 y en la Patente Belga No 839.380, se ha encontrado que el polietileno de baja densidad puede obtenerse comercialmente a presiones inferiores a 70 kg/cm<sup>2</sup> en una reacción en fase gaseosa, en ausencia de disolventes, empleando catalizadores seleccionados que contienen cromo y titanio (y, opcionalmente, fluor) bajo condiciones operativas específicas, en un proceso de lecho fluidificado.

Los productos obtenidos por el proceso de la Patente USA No 4.011.382 y de la Patente Belga No 839.380 tienen sin embargo una distribución de peso molecular relativamente amplia ( $M_w/M_n$ ) de  $\geq 6$  a  $\leq 20$ . Por este motivo, y aunque son de utilidad para un gran número de aplicaciones en los campos del aislamiento de hilos y cables y tuberías moldeadas, dichos productos no son de utilidad relativamente en los campos de las aplicaciones de moldeo por inyección. Igualmente, no se utilizan am-

pliamente en el campo de las aplicaciones de película debido a las pobres propiedades ópticas y mecánicas de las películas preparadas a partir de tales resinas.

5 Para que sea de utilidad comercial en un proceso en fase gaseosa, tal como el proceso en lecho fluidificado de las Patentes USA Nos 3.709.853; 4.003.712 y 4.011.382 y Patente Canadiense No 991.798 y Patente Belga No 839.380, el catalizador empleado debe ser un catalizador de alta actividad, es decir, puede tener un nivel de productividad igual o superior a 50.000  
10 y con preferencia igual o superior a 100.000 kg de polímero por kg de metal primario en el catalizador. Esto se debe a que dichos procesos en fase gaseosa no utilizan normalmente ningún procedimiento de separación de residuos catalíticos. De este modo, el residuo catalítico en el polímero debe ser tan pequeño  
15 que pueda estar en el polímero sin causar problemas indebidos a las manos del fabricante de la resina y/o del consumidor final. Cuando se utiliza con éxito un catalizador de alta actividad en tales procesos de lecho fluidificado, el contenido en metal pesado de la resina es del orden de 20 partes por millón (ppm) o menos de metal primario para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 kg y del orden de 10 ppm o menos para un  
20 nivel de productividad igual o superior a 100.000 kg y del orden de 3 ppm o menos para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 kg. Los bajos contenidos en residuos catalíticos son también importantes cuando el catalizador se prepara con mate-  
25 riales que contienen cloro, tales como los cloruros de titanio, magnesio y/o aluminio utilizados en algunos de los catalizadores denominados Ziegler ó Ziegler-Natta. La presencia de altos contenidos en cloro residual en la resina de moldeo causará picaduras y corrosión sobre las superficies metálicas de los dispo-  
30

sitivos de moldeo. Los residuos de cloro del orden de 200 ppm o más no son comercialmente útiles.

5 La Patente USA No 3.989.881 describe el empleo de un catalizador de alta actividad para la producción, bajo condiciones de polimerización en lechada, de polímeros de etileno que tienen una distribución del peso molecular relativamente estrecha. ( $M_w/M_n$ ) de 2,7 a 3,1 aproximadamente. Se realizaron intentos para utilizar catalizadores similares a los descritos en la Patente USA No 3.989.881 para la producción de polietileno de distribución de peso molecular estrecha, mediante polimerización de etileno solamente o con propileno en fase gaseosa, en un proceso de lecho fluidificado, empleando los aparatos y condiciones similares a los usados en la Patente USA No 4.011.382 y Patente Belga No 839.380. Estos intentos no tuvieron éxito. Al objeto de evitar el empleo de los disolventes en los sistemas catalíticos en lechada de la Patente USA No 3.989.881, fueron secados los componentes conteniendo titanio y magnesio. Sin embargo, el material seco, una composición pirofórica, gomosa y viscosa, no pudo alimentarse fácilmente al reactor debido a que no se encontraba en una forma de libre fluencia. Incluso cuando se mezcla con sílice, para mejorar sus propiedades de libre fluencia antes de su adición al reactor, los resultados fueron comercialmente inaceptables. La productividad del catalizador fue pobre o el catalizador era pirofórico y difícil de manejar, o bien el producto polimérico tenía una baja densidad aparente, es decir, del orden de  $\leq 96$  g/litro.

10

15

20

25

Los polímeros de dicha baja densidad aparente no fueron comercialmente deseables debido a que presentaban un carácter esponjoso. En el caso de que el polímero tuviera que al-

30

macenarse o venderse en forma granulada, se requeriria cantidades significativamente grandes de espacio de almacenamiento y transporte en la manipulaci3n de estos materiales. Incluso si el pol3mero granulado tuviera que ser pelletizado antes del transporte, el procesado de una cantidad determinada del material de baja densidad aparente, por medio de las instalaciones de pelletizaci3n, requeriria tiempos de procesado significativamente m3s largos que cuando se utilizara la misma cantidad de materiales de alta densidad aparente, empleando el mismo equipo de extrusi3n.

La Patente USA No 4.124.532 describe la polimerizaci3n de etileno y propileno con catalizadores de alta actividad. Estos catalizadores comprenden complejos que pueden contener magnesio y titanio. Estos complejos se preparan por reacci3n del haluro  $MX_2$  (en donde M puede ser magnesio) con un compuesto  $M'Y$  (en donde M' puede ser titanio e Y es hal3geno o un radical org3nico) en un compuesto donador de electrones. Estos complejos son entonces aislados por cristalizaci3n, evaporaci3n del disolvente o por precipitaci3n.

La polimerizaci3n se efectua con estos complejos catal3ticos y con un compuesto de alquilaluminio.

Sin embargo, la Patente USA No 4.124.532 no describe t3cnicas o m3todos especiales para la preparaci3n del catalizador al objeto de conseguir los resultados deseables descritos en la presente invenci3n. El empleo de los catalizadores descritos en la Patente USA No 4.124.532, sin estos m3todos especiales, no conducir3a a un proceso en lecho fluidificado comercial para la producci3n de polietilenos a escala comercial. Por otra parte, los ejemplos en fase gaseosa no describen un proceso pr3ctico para la copolimerizaci3n al ob-

jeto de obtener copolímeros especiales de baja densidad con la morfología polimérica atractiva que se describe en esta invención.

5 Las Patentes USA Nos 3.922.322 y 4.035.560 describen el empleo de varios catalizadores conteniendo titanio y magnesio para la producción de polímeros de etileno granulados en un proceso en lecho fluidificado, en fase gaseosa, bajo una presión inferior a  $70 \text{ kg/cm}^2$ . El empleo de estos catalizadores en dichos procesos, tiene sin embargo desventajas importantes. 10 El catalizador de la Patente USA No 3.922.322 proporciona polímeros que tienen un contenido en residuo catalítico muy elevado, es decir, aproximadamente 100 ppm de titanio y más de aproximadamente 300 ppm de cloro, de acuerdo con el ejemplo de trabajo de esta Patente. Asimismo, y como se describe en el ejemplo de trabajo de la Patente USA No 3.922.322, el catalizador se usa en forma de un prepolímero y deben alimentarse al reactor volúmenes muy elevados de la composición catalítica. La preparación y uso de este catalizador requiere así el empleo de una instalación de un tamaño relativamente grande para la producción, almacenamiento y transporte del catalizador. 15 20

Los catalizadores de la Patente USA No 4.035.560 proporcionan aparentemente polímeros que tienen residuos catalíticos elevados y aparentemente las composiciones catalíticas son pirofóricas a causa de los tipos y cantidades de agentes reductores empleados en tales catalizadores. 25

La solicitud de Patente USA No de Serie 892.325 presentada el 31 de Marzo de 1.978 a nombre de F.J. Karol et al y titulada "Preparación de copolímeros de etileno en reactor de lecho fluidificado" describe que pueden obtenerse copolímeros de etileno, con una densidad de 0,91 - 0,96, una relación de 30

flujo en fundido de  $\geq 22$  a  $\leq 32$  y un contenido en catalizador residual relativamente bajo, en forma granulada, y con productividades relativamente altas, en el caso de que el monómero o monómeros se polimericen en un proceso en fase gaseosa con un catalizador complejo específico, de alta actividad, conteniendo magnesio y titanio, que se mezcla con un material vehículo inerte. Los polímeros granulados así obtenidos tienen excelentes propiedades físicas, por lo que pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones de moldeo. Sin embargo, estos polímeros tienen varias desventajas. En primer lugar, y debido a la presencia del material soporte en el catalizador que no se separa del polímero antes del moldeo del mismo, el polímero que contiene algunos de estos materiales soporte no es demasiado útil para preparar películas claras. Estas partículas de soporte pueden impartir un pobre valor clasificatorio de la película en las películas claras preparadas a partir de tales polímeros. En segundo lugar, los polímeros, particularmente con las menores densidades de polímero, tienen también una densidad aparente relativamente baja. La manipulación de estos polímeros requiere por tanto el empleo de grandes volúmenes de equipos de transporte y almacenamiento superiores al requerido para los productos pelletizados que normalmente se manejan en la industria de moldeo. Como resultado, se necesitan grandes inversiones de capital para la instalación necesaria para manejar y almacenar estos materiales granulados de baja densidad aparente. Asimismo, la alimentación de los materiales granulados de baja densidad aparente a los equipos de moldeo y extrusión, requiere unos tiempos de alimentación superiores a los requeridos para el mismo peso de material pelletizado, debido a que están implicados grandes volúmenes de material granulado.

En tercer lugar, las partículas poliméricas formadas durante el proceso de polimerización en lecho fluidificado son de forma irregular y resultan algo difíciles de fluidificar. El producto final contiene también un nivel relativamente alto de finos, es decir, partículas que tienen un tamaño de partícula igual o inferior a 150 micras.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que pueden obtenerse, con productividades relativamente altas, y para fines comerciales, copolímeros de etileno que tienen una amplia gama de densidades de 0,91 a 0,94 y una relación de flujo en fundido de  $\geq 22$  a  $\leq 32$  y que tienen un contenido en catalizador residual relativamente bajo y una densidad aparente relativamente alta, y que proporcionan películas de buena claridad, mediante un proceso en fase gaseosa, en el caso de que el etileno se copolimerice con una o más alfa-olefinas  $C_3$  a  $C_8$ , en presencia de un catalizador complejo de alta actividad, de magnesio-titanio, preparado como más abajo se describe, bajo condiciones de activación específicas, con un compuesto de organoaluminio e impregnado en un material soporte inerte poroso. Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar, con productividades relativamente altas y en un proceso en fase gaseosa a baja presión, copolímeros de etileno que tienen una densidad de 0,91 a 0,94 aproximadamente, una relación de flujo en fundido de 22 a 32 aproximadamente, un contenido en catalizador residual relativamente bajo y una densidad aparente de 19 a 31 aproximadamente, exhibiendo buenos valores clasificatorios de película cuando se conforman a películas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar copolímeros granulados de etileno que tienen una forma de partículas redondas y más conductoras para fluidificarse en un proce

so de lecho fluidificado y en donde el producto polimérico final contiene un nivel de finos relativamente bajo.

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

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

10 El dibujo adjunto muestra un sistema reactor en lecho fluidificado, en fase gaseosa, en donde puede emplearse el sistema catalítico de la presente invención.

15 Se ha encontrado ahora que pueden prepararse fácilmente, con productividades relativamente elevadas, y en un proceso de reacción en lecho fluidificado, en fase gaseosa, a baja presión, copolímeros de etileno que tienen una relación de flujo en fundido baja, una amplia gama de valores de densidad y valores de densidad aparente relativamente altos, así como buenas propiedades de película, si la carga monomérica se polimeriza bajo un juego específico de condiciones operativas, como más abajo se detalla, y en presencia de un catalizador específico de alta actividad que está impregnado sobre un material soporte poroso inerte que más abajo se detalla igualmente.

20 Los copolímeros que pueden prepararse en el proceso de esta invención, son copolímeros de un mayor porcentaje molar ( $\geq 90\%$ ) de etileno y un menor porcentaje molar ( $\leq 10\%$ ) de una (copolímero) o más (ter-, tetra-polímeros) alfa-olefinas  $C_3$  a  $C_8$  que no deben contener ramificación alguna sobre cualquiera de sus átomos de carbono más próximos al cuarto átomo de carbono. Estas alfa-olefinas incluyen propileno, buteno-1, penteno-1,

25

30

hexeno-1, 4-metilpenteno-1, hepteno-1 y octeno-1. Las alfa-olefinas preferidas son propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1 y octeno-1.

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

15 Los copolímeros tienen una densidad de aproximadamente  $\geq 0,91$  a  $\leq 0,94$  y preferiblemente  $\geq 0,917$  a  $\leq 0,935$ . La densidad del copolímero, para un determinado nivel de índice de fusión en el copolímero, se regula principalmente por la cantidad del comonomero  $C_3$  a  $C_8$  que se copolimeriza con el etileno. En ausencia del comonomero, el etileno debería homopolimerizar con el catalizador de la presente invención, para proporcionar homopolímeros con una densidad igual o superior a 0,96  
20 aproximadamente. De este modo, la adición de cantidades progresivamente mayores de los comonomeros a los copolímeros se traduce en una disminución progresiva de la densidad del copolímero. La cantidad de cada uno de los diversos comonomeros  $C_3$  a  $C_8$ , necesaria para conseguir el mismo resultado, variará de  
25 un monómero a otro, bajo las mismas condiciones de reacción.

30 Así, y para conseguir los mismos resultados, en los copolímeros, en términos de una densidad dada, para un determinado nivel de índice de fusión, se necesitarían mayores cantidades molares 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 copolímero es un reflejo de su peso molecular. Los polímeros que tienen un peso molecular relativamente alto, tienen un índice de fusión relativamente bajo. Los polímeros de etileno de peso molecular ultraelevado tienen un índice de fusión de alta carga (HIMI) de aproximadamente 0 y los polímeros de etileno de peso molecular muy elevado tienen un índice de fusión de alta carga (HIMI) de 0 a 1 aproximadamente. Tales polímeros de elevado peso molecular son difíciles, incluso imposibles, de moldear en los equipos de moldeo por inyección convencionales. Los polímeros preparados en el proceso de esta invención, por otra parte, pueden moldearse fácilmente en dichos equipos. Los polímeros obtenidos según la invención tienen un índice de fusión de carga normal igual o superior a 0 hasta aproximadamente 100, y con preferencia de 0,5 a 80 aproximadamente, y un índice de fusión con elevada carga (HIMI) de 11 a 2.000 aproximadamente. El índice de fusión de los polímeros que se prepara en el proceso de esta invención, es una función de la combinación de la temperatura de polimerización de la reacción, densidad del copolímero y relación hidrógeno/monómero en el sistema de reacción. Por tanto, el índice de fusión se eleva aumentando la temperatura de polimerización y/o disminuyendo la densidad del polímero y/o aumentando la relación hidrógeno/monómero. Además del hidrógeno, pueden usarse también otros agentes de transferencia de cadena, tales como compuestos de dialquilmcinc, para aumentar más el índice de fusión de los copolímeros.

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

Los copolímeros de la presente invención tienen un

contenido extractable en n-hexano ( a 50°C) inferior a 3 aproximadamente y con preferencia inferior a 2% en peso aproximadamente.

Los copolímeros de la presente invención tienen un contenido en catalizador residual, en términos de partes por millón de titanio metálico, del orden de  $> 0$  a  $\leq 20$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 Kg, y del orden de  $> 0$  a  $\leq 10$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 Kg y del orden de  $> 0$  a  $\leq 3$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 Kg. En términos de residuos de cloro, bromo o yodo, los copolímeros de la presente invención tienen un contenido residual en cloro, bromo o yodo que depende del contenido en cloro, bromo o yodo del precursor. A partir de la proporción de titanio a cloro, bromo o yodo en el precursor inicial, es posible calcular los residuos de cloro, bromo o yodo conociendo el nivel de productividad basado solamente en el residuo de titanio. Para muchos de los copolímeros de la presente invención, preparados solamente con componentes conteniendo cloro del sistema catalítico ( $Cl/Ti = 7$ ), puede calcularse un contenido en residuo cloro de  $> 0$  a  $\leq 140$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 Kg, un contenido en cloro de  $> 0$  a  $\leq 70$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 100.000 Kg y un contenido en cloro de  $> 0$  a  $\leq 20$  ppm para un nivel de productividad igual o superior a 300.000 kg. Los copolímeros se obtienen fácilmente en el proceso de la presente invención a niveles de productividad de hasta 500.000 Kg aproximadamente.

Los copolímeros de la presente invención son materiales granulados que tienen un tamaño medio de partícula del orden de 0,127 a 1,78 mm aproximadamente y con preferencia del

orden de 0,508 a 1,016 mm aproximadamente, de diámetro. El tamaño de partícula es importante al objeto de fluidificar fácilmente las partículas poliméricas en el reactor de lecho fluidificado, como más abajo se describe. Los copolímeros de esta invención tienen una densidad aparente de aproximadamente 304 a 496 g/litro.

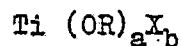
Además de ser de utilidad para la fabricación de películas, los copolímeros de la presente invención son útiles en otras aplicaciones de moldeo.

Para la producción de películas, los copolímeros preferidos de esta invención son aquellos que tienen una densidad de aproximadamente  $\geq 0,912$  a  $\leq 0,940$  y preferiblemente de  $\geq 0,916$  a  $\leq 0,928$ ; una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de  $\geq 2,7$  a  $\leq 3,6$  y preferiblemente de  $\geq 2,8$  a  $3,1$ ; y un índice de fusión normal de  $> 0,5$  a  $\leq 5,0$  y preferiblemente de  $\geq 0,7$  a  $\leq 4,0$ . Las películas tienen un espesor de  $> 0$  a  $0,254$  mm y con preferencia de  $> 0$  a  $\leq 0,127$  mm y más preferiblemente de  $> 0$  a  $\leq 0,0254$  mm.

Para el moldeo por inyección de artículos flexibles, tales como materiales de uso doméstico, los copolímeros de la presente invención son aquellos que tienen una densidad de  $\geq 0,920$  a  $\leq 0,940$  y preferiblemente de  $\geq 0,925$  a  $\leq 0,930$ ; una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  de  $\geq 2,7$  a  $\leq 3,6$  y preferiblemente de  $\geq 2,8$  a  $\leq 3,1$ ; y un índice de fusión normal de  $\geq 2$  a  $\leq 100$  y preferiblemente de  $\geq 8$  a  $\leq 80$ .

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

El compuesto de titanio tiene la estructura:



5 en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{14}$ , o  $\text{COR}'$  en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{14}$ , X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores, a es 0, 1 ó 2, b es de 1 a 4 inclusive y  $a + b = 3$  ó 4.

10 Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en combinación de los mismos, e incluyen  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$ ,  $\text{Ti(OC}_6\text{H}_5\text{)Cl}_3$ ,  $\text{Ti(OCOCH}_3\text{)Cl}_3$  y  $\text{Ti(OCOC}_6\text{H}_5\text{)Cl}_3$ .

El compuesto de magnesio tiene la estructura:



15 en donde X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores. Tales compuestos de magnesio pueden usarse individualmente o en combinaciones de los mismos e incluyen  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  y  $\text{MgI}_2$ . El cloruro de magnesio anhidro es el compuesto de magnesio particularmente preferido.

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

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

El compuesto donador de electrones es un compuesto orgánico líquido a  $25^\circ\text{C}$  y en el cual son solubles el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio. Los compuestos donadores de electrones son conocidos como tales o como bases de Lewis.

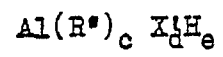
30 Los compuestos donadores de electrones incluyen com-

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

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

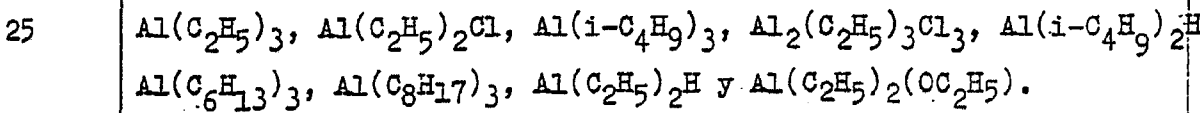
15 Se utilizan aproximadamente de 2 a 85 y con preferen-  
 cia de 3 a 10 moles del compuesto donador de electrones por mol  
 de titanio.

El compuesto activador tiene la estructura:



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

Dichos compuestos activadores pueden utilizarse indi-  
 vidualmente o en combinaciones de los mismos, e incluyen



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

Los materiales soporte son materiales sólidos, particu-  
culados, porosos, que son inertes a los otros componentes de la  
composición catalítica y también a los otros componentes acti-  
vos del sistema de reacción. Estos materiales soporte incluyen  
5 materiales inorgánicos tales como óxidos de silicio y/o alumi-  
nio. Los materiales soporte se emplean en forma de polvos secos  
que tienen un tamaño medio de partícula de 10 a 250 micras apro-  
ximadamente y con preferencia de 50 a 150 micras aproximadamen-  
te. Estos materiales son también porosos y tienen un área su-  
perficial igual o superior a 3 y con preferencia igual o supe-  
rior a 50 m<sup>2</sup>/g. La actividad o productividad del catalizador  
se mejora también aparentemente con sílice que tiene un tamaño  
de poro igual o superior a 80 unidades Angstrom y con preferen-  
cia igual o superior a 100 unidades Angstrom. El material so-  
15 porte deberá estar seco, es decir, libre de agua absorbida. El  
secado del material soporte se efectúa calentándolo a una tem-  
peratura igual o superior a 600°C. Alternativamente, el mate-  
rial soporte secado a una temperatura igual o superior a 200°C,  
puede tratarse con aproximadamente 1 a 8 % en peso de uno o más  
20 de los compuestos de alquil-aluminio descritos anteriormente.  
Esta modificación del soporte por los compuestos de alquil-alu-  
minio dota a la composición catalítica de una mayor actividad  
y mejora también la morfología de las partículas de polímero de  
los polímeros de etileno resultantes.

25 Preparación del catalizador: formación del precursor.

El catalizador usado en esta invención se prepara ob-  
teniendo en primer lugar una composición precursora a partir del  
compuesto de titanio, compuesto de magnesio y compuesto donador  
de electrones, como más abajo se describe, e impregnando enton-  
30 ces el material soporte con la composición precursora y tratando

luego la composición precursora impregnada con el compuesto activador en una o más etapas tal y como más abajo se describe.

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

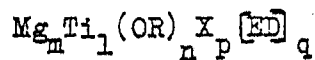
10

15

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

20

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



25 en donde ED es el compuesto donador de electrones, m es  $\geq 0,5$  a  $\leq 5,6$ , y preferiblemente  $\geq 1,5$  a  $\leq 5$ , n es 0, 1 ó 2, p es  $\geq 2$  a  $\leq 116$  y preferiblemente  $\geq 6$  a  $\leq 14$ , q es  $\geq 2$  a  $\leq 85$  y preferiblemente  $\geq 4$  a  $\leq 11$ , R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub> o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub> y X se elige entre cloro, bromo, yodo o

30

mezclas de los anteriores.

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

Preparación del catalizador: Impregnación del precursor en el soporte.-

La composición del precursor se impregna entonces, en una relación en peso de aproximadamente 0,033 a 1, y con preferencia de 0,1 a 0,33 partes de la composición de precursor, en una parte en peso del material soporte.

La impregnación del soporte seco (activado) con la composición precursora puede efectuarse disolviendo ésta última en el compuesto donador de electrones y mezclando entonces el soporte con la composición precursora disuelta para permitir que esta última impregne el soporte. El disolvente se retira entonces por secado a temperaturas iguales o inferiores a 70°C.

El soporte puede impregnarse también con la composición precursora añadiendo un soporte a una solución de los materiales químicos de partida utilizados para formar la composición precursora en el compuesto donador de electrones, sin aislar la composición precursora de dicha solución. El compuesto donador de electrones en exceso se elimina entonces por secado o lavado y secando a temperaturas iguales o inferiores a 70°C.

#### Activación de la composición precursora.

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

Se ha encontrado que, al objeto de preparar un catalizador útil, es necesario efectuar la activación de tal forma que,

al menos la etapa de activación final, debe realizarse en ausencia de disolvente para evitar la necesidad de secar el catalizador totalmente activo para separar el disolvente del mismo. Para conseguir este resultado se han desarrollado dos procedimientos.

5

Según uno de los procedimientos, la composición precursora se activa completamente, fuera del reactor, en ausencia de disolvente, mezclando en seco la composición precursora impregnada con el compuesto activador. En este proceso de mezclado en seco, el compuesto activador se utiliza mientras se encuentra impregnado en un material soporte. En este procedimiento, la composición precursora totalmente activada se prepara sin tener que calentar la composición por encima de 50°C antes de alimentarla al reactor de polimerización.

10

15

En el segundo procedimiento, y el preferido, de tales métodos de activación catalítica, la composición precursora se activa parcialmente fuera del reactor de polimerización con suficiente compuesto activador para proporcionar una composición precursora parcialmente activada que tiene una relación molar de compuesto activador/titanio de aproximadamente  $> 0$  a  $< 10:1$  y con preferencia de 4 a 8:1 aproximadamente. Esta reacción de activación parcial se efectúa preferiblemente en una lechada de disolvente hidrocarbonado seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, a temperaturas entre 20 y 80°C, con preferencia entre 50 y 70°C. El producto resultante es un material particulado sólido de libre efluencia que puede alimentarse fácilmente al reactor de polimerización. La composición precursora parcialmente activada e impregnada se alimenta al reactor de polimerización en donde se termina la activación con más compuesto activador que puede ser el

20

25

30

mismo o diferente compuesto.

El compuesto activador adicional y la composición precursora impregnada y parcialmente activada, se alimenta preferiblemente al reactor a través de líneas de alimentación separadas. El compuesto activador adicional puede pulverizarse en el reactor en forma de una solución del mismo en un disolvente hidrocarbonado tal como isopentano, hexano o aceite mineral. Esta solución contiene normalmente de 2 a 30% en peso aproximadamente del compuesto activador. El compuesto activador adicional se añade al reactor en cantidades tales que proporcionen, en el reactor, con las cantidades de compuesto activador y compuesto de titanio alimentados con la composición precursora parcialmente activada e impregnada, una relación molar total de aluminio/titanio de  $\geq 10$  a 400 y con preferencia de 15 a 60 aproximadamente. Las cantidades adicionales de compuesto activador añadidas al reactor, reaccionan con el compuesto de titanio del reactor y completan la activación de este último.

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

#### Reacción de polimerización

La reacción de polimerización se efectúa poniendo en contacto una corriente de los monómeros, en un proceso en fase

gaseosa, tal como en el proceso en lecho fluidificado descrito más abajo, y prácticamente en ausencia de venenos catalíticos tales como humedad, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y acetileno, con una cantidad catalíticamente eficaz de la composición precursora completamente activada (el catalizador) impregnada sobre un soporte, a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización.

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

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

<u>Comonómero</u>	<u>moles % necesarios en el copolímero</u>	<u>Relación molar comonómero/etileno en la corriente gaseosa</u>
propileno	3,0 a 10	0,2 a 0,9
buteno-1	2,5 a 7,0	0,2 a 0,7
penteno-1	2,0 a 6,0	0,15 a 0,45
hexeno-1	1,0 a 5,0	0,12 a 0,4
octeno-1	0,8 a 4,5	0,10 a 0,35

En la Figura 1 se ilustra un sistema de reacción en

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

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

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

El compuesto precursor parcialmente o totalmente activado (el catalizador) usado en el lecho fluidificado, se almacena preferiblemente para su servicio en un recipiente 32 bajo un manto gaseoso que sea inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argon.

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

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

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

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

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

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

La placa de distribución 20 juega un papel importante

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

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

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

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

5                    Los compuestos de la estructura  $Zn(R_a)(R_b)$ , en donde  $R_a$  y  $R_b$  son los mismos o distintos radicales hidrocarburo alifáticos o aromáticos  $C_1$  a  $C_{14}$ , pueden utilizarse en combinación con hidrógeno, con los catalizadores de la presente invención, como agentes controladores del peso molecular o de transferencia de cadenas, es decir, para aumentar los valores del índice de fusión de los copolímeros obtenidos. Deberá utilizarse de 10                    0 a 50 y con preferencia de 20 a 30 moles aproximadamente del compuesto de zinc (como zinc) en la corriente gaseosa en el reactor por mol de compuesto de titanio (como titanio) en el reactor. El compuesto de zinc deberá introducirse en el reactor 15                    preferiblemente en forma de una solución diluida (2 a 10% en peso) en un disolvente hidrocarbonado o absorbido sobre un material diluyente sólido, tal como sílice, en cantidades de 10 a 50% en peso aproximadamente. Estas composiciones tienden a ser pirofóricas. El compuesto de zinc puede añadirse a la corriente gaseosa de reciclo desde un alimentador adyacente al alimentador 27.

                    Es esencial operar el reactor del lecho fluidificado a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización de las partículas poliméricas. Para asegurar que dicha sinterización no se presenta, son convenientes las temperaturas operativas situadas por debajo de la temperatura de sinterización. Para la producción de copolímeros de etileno en el proceso de esta invención, se prefiere una temperatura operativa de 30 a 30                    105°C aproximadamente y más preferiblemente de 75 a 95°C aproxi-

madamente. Las temperaturas de 75 a 90°C aproximadamente se emplean para preparar productos que tienen una densidad de 0,91 a 0,92 aproximadamente y las temperaturas de 80 a 100°C aproximadamente se emplean para preparar productos que tienen una densidad de aproximadamente > 0,92 a 0,94.

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

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

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

seoso que sea necesario, hasta el lecho.

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

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

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

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

la placa distribuidora 20 y en suspensión con una porción de la corriente gaseosa que se ventila antes de que las partículas sedimenten para evitar la ulterior polimerización y sinte-  
rización cuando las partículas alcanzan su última zona de re-  
5 cogida. Igualmente, el gas de suspensión puede utilizarse, como antes se ha mencionado, para suministrar el producto desde un reactor a otro.

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

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

El sistema catalítico soportado altamente activo de  
esta invención proporcionará un producto de lecho fluidificado  
25 que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre aproximadamente 0,254 a 1,78 mm y preferiblemente de 0,508 a 1,016 mm, y en donde el residuo catalítico es desusualmente bajo. Las partículas poliméricas son relativamente fáciles de fluidificar en un proceso de lecho fluidificado. El producto polimérico  
30 contiene un nivel relativamente bajo de finos (<150 micras) es

decir  $\leq 4\%$  en peso.

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

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

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

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

Densidad: Se prepara una placa y se acondiciona durante una hora a 100°C, para alcanzar la cristalinidad de equilibrio. Se lleva a cabo entonces la medición de la densidad en una columna de gradiente de densidad.

Índice de fusión (MI) :ASTM D-2338 - Condición E- medido a 190°C - registrado como gramos por 10 minutos.

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

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

Productividad: se convierte en cenizas una muestra del producto de resina y se determina el porcentaje en peso de cenizas; puesto que las cenizas están esencialmente compuestas del catalizador, la productividad se mide entonces en kilogramos de polímero producido por kilogramo de catalizador total consu-

mido. La cantidad de titanio, magnesio y cloro en las cenizas se determina por análisis elemental.

5 Densidad aparente: La resina se vierte, por medio de un embudo de 9,5 mm de diámetro, en un cilindro graduado en 2,54 mm, hasta la línea de 2,54 mm, sin agitar el cilindro, y se determina entonces el peso por diferencia.

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

15 Clasificación de la película: Se observa a simple vista una muestra de película para anotar el tamaño y distribución de geles o de otras partículas extrañas en comparación con las muestras de películas normales. La apariencia de la película, comparada de este modo con las muestras normales, se clasifica entonces sobre una escala de -100 (muy pobre) a +100 (excelente).

20 Extractables con n-hexano: Se emplea el ensayo FDA para película de polietileno proyectada para aplicaciones en contacto con alimentos. Una muestra de  $1.250 \text{ cm}^2$  de película con un calibre de 0,0381 mm se corta en tiras de 25,4 mm x 152,4 mm y se pesa con una aproximación de 0,1 mg. Las tiras se colocan en un recipiente y se extractan con 300 ml de n-hexano a 25  $\pm$   $1^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El extracto se decanta entonces en discos de cultivo tarados. Después de secar el extracto en un desecador de vacío, se pesa el disco de cultivo con una aproximación de 0,1 mg. Los extractables, normalizados con respecto al peso de la muestra original, se registran entonces como la fracción en peso de extractables en n-hexano.

30

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

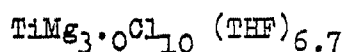
Ia. Preparación del precursor impregnado.-

En un matraz de 12 litros equipado con un agitador mecánico se colocan 41,8 gramos (0,439 moles) de cloruro de magnesio anhidro y 2,5 litros de tetrahidrofurano (THF). A esta mezcla, se añaden gota a gota, en media hora, 27,7 gramos (0,184 moles) de tetracloruro de titanio. Puede ser necesario calentar la mezcla a 60°C durante media hora aproximadamente, con el fin de disolver completamente el material.

La composición de precursor puede aislarse de la solución por cristalización o precipitación. En este momento se puede analizar con respecto al contenido en magnesio y titanio puesto que parte del compuesto de magnesio y/o titanio puede haberse perdido durante el aislamiento de la composición de precursor. Las fórmulas empíricas aquí usadas a la hora de registrar las composiciones de precursor son obtenidas suponiendo que el magnesio y el titanio existen todavía en forma de los compuestos en los cuales se añaden primeramente al compuesto donador de electrones. La cantidad de donador de electrones

se determina por cromatografía.

A la solución anterior se añaden 500 gr de sílice porosa deshidratada a 800°C y opcionalmente tratada con 4-8% en peso de trietilaluminio, y se agita durante un cuarto de hora. La mezcla se seca con una purga de nitrógeno a 60°C durante 3-5 horas aproximadamente, para proporcionar un polvo seco de libre fluencia que tiene el tamaño de partículas de la sílice. La composición de precursor absorbido tiene la fórmula:



Ib. Preparación del precursor impregnado a partir de la composición de precursor preformada.

En un matraz de 12 litros equipado con agitador mecánico, se disuelven 146 gr de la composición de precursor en 2,5 litros de THF seco. La solución puede calentarse hasta 60°C para facilitar la disolución. Se añaden 500 gr de sílice porosa y la mezcla se agita durante un cuarto de hora. La mezcla se seca con una purga de nitrógeno a una temperatura igual o inferior a 60°C durante 3-5 horas aproximadamente, para proporcionar un polvo seco de libre efluencia que tiene el tamaño de partículas de la sílice.

## II. Procedimiento de Activación.

Los pesos deseados de composición de precursor impregnado y compuesto activador se añaden a un tanque de mezclado con cantidades suficientes de diluyente de hidrocarburo alifático anhídrido tal como isopentano, para proporcionar un sistema en lechada. El compuesto activador y el compuesto precursor se utilizan en cantidades tales que proporcionen una composición de precursor parcialmente activado que tenga una relación de aluminio/titanio de >0 a ≤10:1 y con preferencia de 4 a 8:1.

El contenido del sistema en lechada se mezcla entonces

totalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 15 a 30 minutos. La lechada resultante se seca bajo una purga de gas inerte seco tal como nitrógeno o argon, a presión atmosférica y a una temperatura de  $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$ , para separar el diluyente hidrocarbonado. Este proceso requiere normalmente de 3 a 5 horas aproximadamente. El catalizador resultante se encuentra en forma de una composición precursora parcialmente activada que está impregnada dentro de los poros de la sílice. El material es un material particulado de libre efluencia que tiene el tamaño y la forma de la sílice. No es pirofórico a menos que el contenido en alquil-aluminio exceda de una carga del 10% en peso. Se almacena bajo un gas inerte seco, tal como nitrógeno o argon, antes de su posterior uso. En este momento se encuentra listo para utilizarse e inyectarse en el reactor de polimerización en donde se activa totalmente.

Cuando se alimenta más compuesto activador al reactor de polimerización al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto activador adicional se alimenta al reactor en forma de una solución diluida en un disolvente hidrocarbonado, tal como isopentano. Estas soluciones diluidas contienen de 5 a 30% en volumen aproximadamente del compuesto activador.

El compuesto activador se añade al reactor de polimerización al objeto de mantener una relación aluminio/titanio en el reactor del orden de aproximadamente  $\geq 10$  a 400:1 y con preferencia de 15 a 60:1.

#### Ejemplos de 1 a 6

Se copolimeriza etileno con buteno-1 en cada uno de estos seis ejemplos.

En los ejemplos 1 a 3, el catalizador usado estaba for

mado en la forma anteriormente descrita. El sistema catalítico impregnado con sílice de los ejemplos 1 y 2 contenía 14,5 % en peso de composición precursora y el sistema catalítico impregnado con sílice del ejemplo 3 contenía 20 % en peso de composición precursora. El soporte de sílice empleado para el catalizador del ejemplo 2 fue tratado con trietilaluminio antes de utilizarse para preparar el sistema catalítico soportado.

Los catalizadores usados en los ejemplos 4 a 6 se prepararon por métodos fuera del alcance de los catalizadores de la presente invención, y únicamente con fines comparativos. El catalizador del ejemplo 4 fue preparado mezclando físicamente 7,5 % en peso de la composición precursora sin impregnar de la preparación Ia con 92,5 % en peso de polietileno en polvo. El polvo de polietileno consiste en un homopolimero de etileno de alta presión y alta densidad (inferior a 0,94) que tiene un tamaño medio de partícula de 50 a 150 micras aproximadamente. Los catalizadores de los ejemplos 5 y 6 fueron preparados mezclando físicamente 20% en peso de la composición precursora sin impregnar de la preparación Ia con 80% en peso de sílice que tiene un área superficial de 300 m<sup>2</sup>/gr y un tamaño medio de partícula de 70 micras. En cada uno de los ejemplos 1 a 6 la composición precursora fue parcialmente activada con trietilaluminio para proporcionar la composición de sílice/precursor con una relación molar aluminio/titanio de 5 ± 1. El término de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización se llevó a cabo con una solución al 5% en peso de trietilaluminio en isopentano, para proporcionar el catalizador completamente activado en el reactor con una relación molar aluminio/titanio de 25 a 30.

Cada una de las reacciones fue realizada durante una

hora, después de alcanzar el equilibrio, a 85°C y bajo una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup> relativos, una velocidad gaseosa de aproximadamente 3 a 6 veces  $G_{mf}$  y a una velocidad espacial horaria de 4,4 a 6,3 aproximadamente en un sistema reactor de lecho fluidificado. El sistema de reacción fue como el descrito en el dibujo anteriormente. Tenia una sección inferior de 3 metros de altura y un diámetro interno de 34,5 cm y una sección superior con una altura de 4,8 metros y un diámetro interno de 60 cm aproximadamente.

La siguiente Tabla I proporciona la relación molar de buteno-1/etileno y la relación molar de hidrógeno/etileno así como la velocidad espacial horaria (g/hora/litro de espacio de lecho) que se utilizan en cada ejemplo, y también las diversas propiedades de los polímeros preparados en dichos ejemplos y las diversas propiedades de las muestras de película obtenidas a partir de algunos de tales polímeros.

En comparación con los copolímeros granulados preparados en la Solicitud USA copendiente No de Serie 892.235 presentada el 31 de Marzo de 1.978 a nombre de F.J. Karol et al y titulada "Preparación de copolímeros de etileno en reactor de lecho fluidificado", los copolímeros de la presente invención, en forma pulverulenta virgen, y para una determinada densidad e índice de fusión, tienen un menor tamaño de partícula medio, una distribución del tamaño de partícula más estrecha, son más fáciles de fluidificar, tienen mayores densidades aparentes y son más fáciles de transportar por medios neumáticos. En forma de película, los copolímeros preparados por el proceso de la presente invención tienen propiedades de película sustancialmente mejores que los copolímeros preparados en la citada solicitud copendiente.

TABLA I

<u>Ejemplo</u>	2	1	3	4	5	6
<u>Condiciones operativas</u>						
Relación molar $C_4/C_2$	0,448	0,472	0,402	0,462	0,423	0,401
Relación molar $H_2/C_2$	0,193	0,215	0,535	0,204	0,207	0,394
Rendimiento espacial horario (g/hr/litro de espacio de lecho)	86,4	100,8	83,2	70,4	84,8	-
<u>Propiedades del polímero</u>						
Índice de fusión	1,8	2,2	17,8	2,3	1,3	15,7
Velocidad de flujo en fundido	25,3	25,1	23,7	25,3	25,3	25,0
Densidad	0,9238	0,9208	0,9278	0,924	0,923	0,928
Ti, ppm	5-6	5-6	7-9	2-3	2-3	1
% cenizas	0,042	0,049	0,059	-	0,034	0,034
<u>Propiedades de la película</u>						
Brillo (%)	159	141	-	-	-	-
Turbidez (%)	9,7	13,6	-	-	-	-
Extractables en hexano (%)	0,17	0,41	-	-	-	-
Clasificación película	+30	+25	-	+40	-60	-
<u>Propiedades granulares</u>						
Densidad aparente	20,9	19,3	24,9	14,5	16,0	16,72
$U_{mf}$ (m/seg)	0,141	0,195	0,084	0,390	0,216	-
$U_{mx}$ (m/seg)	0,255	0,36	0,21	0,630	0,330	-
<u>Análisis granulométrico</u> (% en peso)						
Tamaño tamiz - malla 8	1,4	1,8	0,0	7,7	17,4	1,3
" " " 12	4,4	8,7	0,4	28,5	14,4	2,5
" " " 20	27,7	38,7	13,4	42,9	28,4	11,4
" " " 40	40,2	37,1	47,9	15,9	19,0	41,9
" " " 60	16,7	11,0	25,3	4,0	9,1	25,4
" " " 100	7,0	2,2	9,4	0,6	8,1	14,7
" " pan	2,6	0,6	3,6	0,2	3,4	2,8
Tamaño medio partícula, mm	0,823	0,952	0,559	1,588	1,377	0,584

Ejemplos 7 a 10

En cada uno de estos ejemplos se copolimeriza etileno con buteno-1.

5 En estos ejemplos, el precursor catalítico impregnado con sílice fue formado en la forma anteriormente descrita. El sistema catalítico impregnado de sílice contenía 20% en peso de composición precursora. El soporte de sílice empleado para los catalizadores de estos ejemplos, fue tratado con trietilalumi-  
10 nio antes de utilizarse para preparar el sistema catalítico soportado. En cada uno de estos ejemplos, la composición precursora fue parcialmente activada con el compuesto de aluminio mos-  
trado en la Tabla II, de acuerdo con el procedimiento anterior-  
mente descrito, para proporcionar el precursor impregnado con la relación molar aluminio/titanio que se muestra en la Tabla II.

15 El término de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización, se llevó a cabo con una solución al 5% en peso de trietilaluminio en isopentano, para proporcionar el catalizador completamente activado en el reactor con una relación molar aluminio/titanio de 25 a 30.

20 Cada una de las reacciones de polimerización se efectuó en la forma descrita en los ejemplos 1 a 6.

25 La siguiente Tabla II ofrece el compuesto activador y la relación molar aluminio/titanio en la preparación de la composición precursora. También se ofrecen la relación molar buteno-1/etileno y la relación molar hidrógeno/etileno y la velocidad espacial horaria (g/hr/litro de espacio de lecho) que se utilizan en cada ejemplo, así como las diversas propiedades de los polímeros obtenidos en dichos ejemplos.

TABLA II

Ejemplo	2	7	8	9	10
<u>Activación del precursor</u>					
Compuesto activador <sup>1</sup>	TEAL	TIBAL	TIBAL	TNHEXAL	TNOCTAL
Relación molar Al/Ti	4,5	6,7	4,5	6,6	7,5
<u>Condiciones operativas</u>					
Relación molar C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub>	0,448	0,375	0,369	0,375	0,368
Relación molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,193	0,266	0,247	0,266	0,249
Rendimiento espacial horario (g/hr/litro espacio de lecho)	86,4	92,8	80	84,8	124,8
<u>Propiedades del polímero</u>					
Índice de fusión	1,8	2,8	1,1	2,9	2,2
Velocidad de flujo en fundido	25,3	29,9	25,5	28,4	26,4
Densidad	0,9238	0,037	0,030	0,036	0,023
Ti, ppm	5-6	3-5	2-4	3-5	2-4
% Cenizas	0,042	0,037	0,030	0,036	0,023
<u>Propiedades granulares</u>					
Densidad aparente	20,9	25,6	19,7	26,2	21,2
Tamaño medio de partículas, mm	0,823	1,239	1,252	1,176	1,366

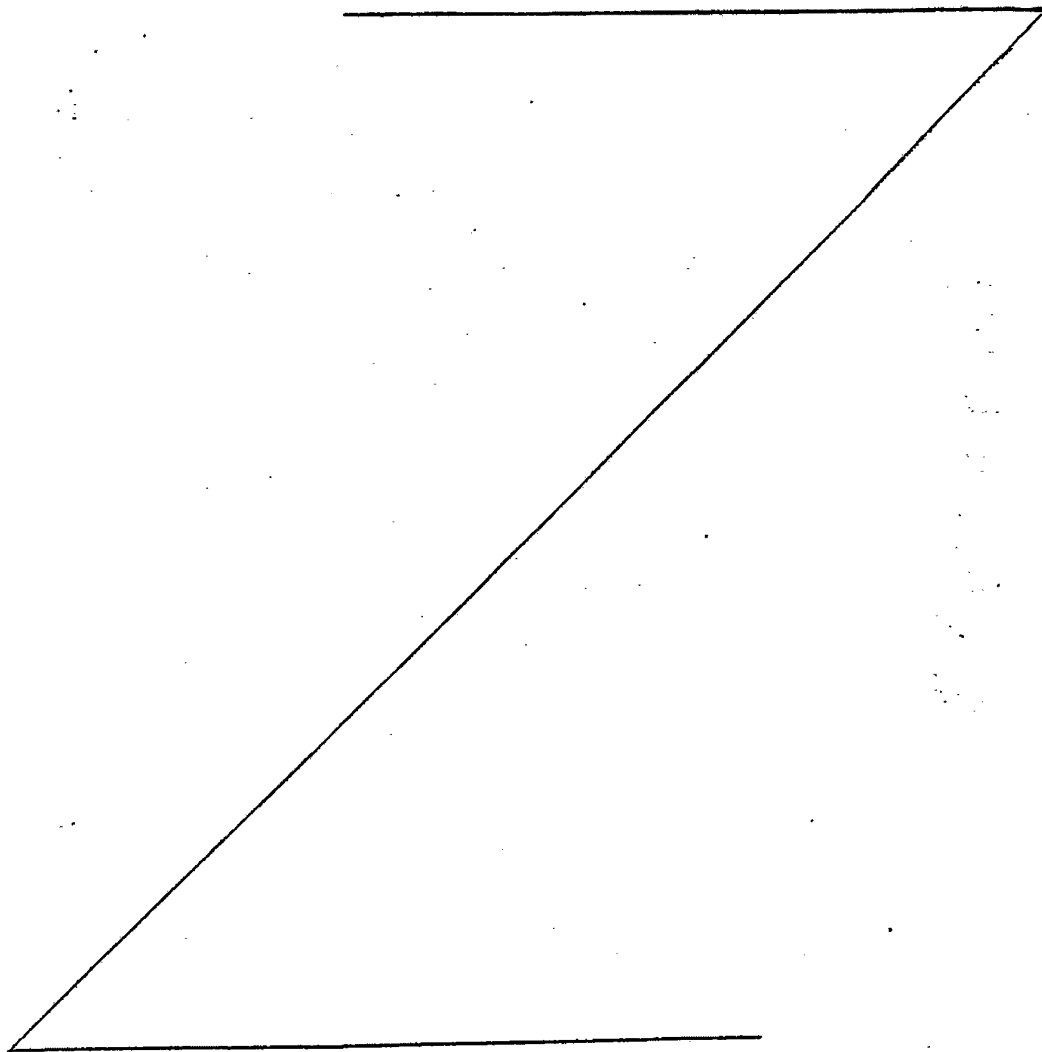
<sup>1</sup>  
 TEAL es trietilaluminio  
 TIBAL es tri-isobutilaluminio  
 TNHEXAL es tri-n-hexilaluminio  
 TNOCTAL es tri-n-octilaluminio

Los ejemplos de la Tabla II demuestran que pueden prepararse con los catalizadores de la presente invención copolímeros que tiene una alta densidad aparente, bajos residuos catalíticos y atractivas propiedades poliméricas, y cuyos catalizadores se preparan con dos compuestos activadores diferentes.

5

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

10



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento catalítico para la producción de un copolímero de etileno, empleando un catalizador que contiene Ti, con una productividad igual o superior a 50.000 Kg de polímero por Kg de Ti, en un reactor bajo una presión inferior a 70 kg/cm<sup>2</sup> en fase gaseosa; obteniéndose dicho polímero en forma granulada con una densidad de  $\geq 0,91$  a  $\leq 0,94$  y una relación de flujo en fundido de  $\geq 22$  a  $\leq 32$ ; caracterizado porque comprende polimerizar etileno con al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, a una temperatura de 30 a 105°C aproximadamente, poniendo en contacto la carga de monómeros, en presencia de 0 a 2 moles aproximadamente de hidrógeno por mol de etileno en la zona de reacción en fase gaseosa, con partículas de una composición catalítica que comprende un precursor de fórmula:



en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub> o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub>, X se elige entre Cl, Br, I y mezclas de los mismos, ED es un compuesto donador de electrones, m es  $\geq 0,5$  a  $\leq 56$ , n es 0, 1 ó 2, p es  $\geq 2$  a  $\leq 116$  y q es  $\geq 2$  a  $\leq 85$ ,

20 - estando el precursor impregnado en un soporte poroso,  
 - siendo primero parcialmente activado fuera del reactor con  $>0$  a  $\leq 10$  moles de compuesto activador por mol de Ti en el precursor, y

25 - siendo entonces completamente activado o bien fuera del reactor con  $>10$  a  $\leq 400$  moles de compuesto activador por mol de Ti en el precursor, para preparar así una composición catalítica seca y sólida, antes de la alimentación de la misma al reactor, sin tener que calentarla por encima de 50°C durante las etapas de  
 30 activación efectuadas con  $>10$  moles de compuesto activador, o

*Rg*

bien

- completamente activado en el reactor con  $> 10$  a  $\leq 400$  moles de compuesto activador por mol de Ti en el precursor,

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

- siendo el compuesto donador de electrones un compuesto orgánico líquido en el cual es soluble la composición del precursor y que se elige entre ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas.

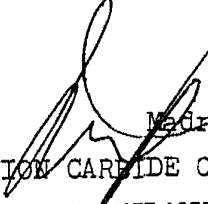
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa según un proceso de lecho fluidificado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el precursor se activa parcialmente con  $> 0$  a  $\leq 10$  moles aproximadamente de dicho compuesto activador, fuera del reactor, y se activa completamente en el reactor con suficiente compuesto activador para proporcionar una relación Al/Ti de 15 a 60 aproximadamente en el reactor.

4.- Procedimiento catalítico para la producción de un copolímero de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Be

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

  
Madrid, 11 SET. 1979  
UNION CARBIDE CORPORATION  
J. M. ROMEZ ACEBO Y PUMBU  
p. p. Firmado: Alejandro Calle López

