



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A1
31	486116	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	19 NOV. 1978	

Concedido el DERECHO DE PATENTE
con la condición de que el titular
pague dentro de los plazos
de la Ley de Patentes.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
962.112	20 de noviembre de 1.978	EE.UU. de A.
085.313	26 de octubre de 1.979	" "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F 4/60, 10/02	
52 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento catalítico para la producción de un copolímero 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)		
Allen Noshay, Frederick John Karol y Robert James Jorgensen.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. IGNACIO GOMEZ-ACEBO Y DUQUE DE ESTRADA.		

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 de 0,91 a 0,94 y una relación de flujo en fundido de >26 a ≤ 40 aproximadamente.

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

duras y corrosión sobre las superficies metálicas de los dispositivos de moldeo. Las resinas de moldeo que tienen residuos de cloro del orden de ≥ 200 ppm no son comercialmente útiles.

La patente británica 1.310.547, publicada en marzo de 1.973, describe la preparación de homopolímeros o copolímeros de etileno de alta densidad (superior a 0,96 g/cc) con un catalizador soportado. Este catalizador es un producto de reacción de un producto preparado por molturación conjunta (preferiblemente en un molino de bolas) bien de (i) un haluro de magnesio y un compuesto de adición de titanio, o bien de (ii) un compuesto de titanio polivalente, un compuesto donador de electrones y un compuesto organometálico o hidruro de un metal de los Grupos I a III, tal como aluminio. Los ejemplos de esta patente describen la preparación de los homopolímeros y copolímeros en un proceso en lechada.

La patente USA 3.888.835, concedida en junio de 1975, describe la homopolimerización o copolimerización de etileno en un proceso en lechada a altas temperaturas, en presencia de un catalizador consistente en (A) una composición co-triturada (en molino de bolas) de un haluro de titanio, un complejo de haluro de titanio-éter y un haluro de magnesio y (B) un compuesto de organoaluminio. La actividad de polimerización de este catalizador se describe como muy elevada. Otra ventaja descrita en esta patente, al usar tal catalizador, es que el complejo de haluro de aluminio-éter usado en la preparación del catalizador es soluble en disolventes hidrocarbonados y se separa del producto polimérico por filtración.

La patente USA 3.991.260, concedida en noviembre de 1976, describe la homopolimerización o copolimerización de eti-

lento en presencia de un catalizador preparado por copulverización (en un molino de bolas) de un dihaluro de magnesio, compuestos de aluminio particulares y compuestos de vanadio o titanio tales como dicloruro de titanio o tricloruro de titanio, y en donde la relación molar Mg/Al en el catalizador oscila entre 1:0,01 y 1:1. La reacción de polimerización se efectúa en un proceso en lechada a elevadas temperaturas. El catalizador se describe como teniendo alta actividad.

De este modo, estas patentes que describen el uso de catalizadores particulares conteniendo Mg-Ti, molturados con bolas, describen el uso de tales catalizadores, principalmente en un proceso en lechada y no en un proceso en fase gaseosa que opera bajo una presión inferior a unos 71 kg/cm² aproximadamente.

La solicitud de patente USA No. de serie 892.325, presentada el 21 de marzo de 1978, y representada como la No. de serie 014.414 el 27 de febrero de 1979 a nombre de F.J. Karol et al. y titulada "Preparación de Copolímeros de Etileno en Reactor en Lecho Fluido" de la misma Entidad solicitante que la presente solicitud, describe que pueden obtenerse copolímeros de etileno, que tienen una densidad de 0,91 a 0,96, una relación de flujo en fundido de ≥ 22 a ≤ 32 y un contenido catalítico residual relativamente bajo, en forma granulada, con productividades relativamente elevadas, si el etileno se copolimeriza con una o más alfa-olefinas C₃₋₈ en un proceso en fase gaseosa, con un catalizador específico de alta actividad, complejo, que contiene Mg-Ti, que está mezclado con un material soporte inerte.

La solicitud de patente USA No. de serie 892.322, presentada el 21 de marzo de 1978 y representada con el No. de

serie 012.720 el 16 de febrero de 1979, a nombre de G.L. Goeke et al. y titulada "Catalizador de polimerización impregnado, Procedimiento para su preparación y Empleo del mismo para la polimerización de etileno" y que es de la misma Entidad solicitante de la presente solicitud, describe que pueden obtenerse copolímeros de etileno que tienen una densidad de 0,91 a 0,94, un contenido catalítico residual relativamente bajo y una densidad aparente relativamente alta, con productividades relativamente elevadas, en un proceso en fase gaseosa, si el etileno se copolimeriza con una o mas alfa-olefinas C₃₋₈ en presencia de un catalizador complejo de alta actividad, que contiene Mg-Ti, impregnado en un material soporte inerte poroso.

Las citadas solicitudes de patente USA Nos. de serie 892.325, 892.322, 014.414 y 012.720, son referidas de aquí en adelante como solicitudes USA de la técnica anterior.

Sin embargo, los procedimientos de preparación del catalizador descritos en las solicitudes USA de la técnica anterior, son relativamente complejos y las composiciones precursoras de Mg, Ti y un donante de electrones se forman en tales procedimientos mediante cristalización o por precipitación de las composiciones precursoras. Adicionalmente, la manera de activar los catalizadores de las solicitudes USA de la técnica anterior es crítica con el fin de obtener un material activo. Este proceso de activación se efectua por uno de dos procedimientos. En el primer procedimiento, la composición precursora se activa completamente fuera del reactor. En el segundo procedimiento de activación, la composición precursora se activa parcialmente fuera del reactor y la composición precursora parcialmente activada se alimenta al reactor de polimerización en donde se completa la activación con mas compuesto activador.

En adición, los polímeros producidos con los catalizadores de las solicitudes USA de la técnica anterior, tienen un valor de distribución del peso molecular, M_w/M_n , relativamente estrecho, del orden de 2,7 a 3,8 aproximadamente. Además, los catalizadores de las solicitudes USA de la técnica anterior requieren el empleo de una concentración de comonomero relativamente alta en el reactor con el fin de producir los copolímeros allí descritos. Esto se traduce en mayores costes de producción de los copolímeros de etileno.

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 ≥ 26 a ≤ 40 y que tienen un contenido en catalizador residual relativamente bajo 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, y todo ello sin las desventajas de los procedimientos de las solicitudes USA de la técnica anterior.

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 ≥ 26 a ≤ 40 aproximadamente y un contenido en catalizador residual relativamente bajo.

La figura I muestra gráficamente el efecto que tiene la relación de monómeros buteno/etileno en la corriente gaseosa

de reciclo, bajo condiciones de equilibrio de reacción, sobre la densidad del copolímero de etileno/buteno para distintas familias catalíticas.

5 La figura II muestra un sistema reactor en lecho fluido, en fase gaseosa, en el cual puede emplearse el sistema catalítico de la presente invención.

10 Se ha encontrado ahora que los copolímeros de etileno deseados, que tienen una relación de flujo en fundido del orden de 26 a 40 aproximadamente y una densidad de 0,91 a 0,94 aproximadamente, pueden obtenerse fácilmente con productividades relativamente altas, en un proceso de reacción en lecho fluido y en fase gaseosa a baja presión, si la carga de monómeros se polimeriza bajo un juego específico de condiciones operativas, como mas abajo se detallan, y en presencia de un catalizador de alta actividad específicamente producido, que 15 también se detalla mas abajo. Adicionalmente, se ha encontrado que se requieren en el reactor concentraciones de comonómeros sustancialmente mas bajas, con el fin de obtener polímeros de densidad equivalente con los catalizadores de esta invención, en comparación con el empleo de los catalizadores producidos 20 según los métodos descritos en las solicitudes USA de la técnica anterior. Por otra parte, las composiciones catalíticas copulverizadas, obtenidas según la presente invención, pueden cargarse directamente al reactor de polimerización sin la necesidad de los procedimientos de activación anteriores descritos 25 en las solicitudes USA de la técnica anterior, eliminando así una etapa separada de reducción del catalizador. También, se ha encontrado que las composiciones catalíticas de esta invención tienen una productividad muy alta en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a baja presión. Además, la preparación 30

de las composiciones catalíticas copulverizadas de la presente invención es mas simple en comparación con la preparación de las composiciones precursoras descrita en las solicitudes USA de la técnica anterior.

5 Adicionalmente, los copolímeros de etileno producidos según el proceso de la presente invención tienen, en muchos casos, una distribución del peso molecular, M_w/M_n , mas amplia y mayores relaciones de flujo en fundido que los producidos en las solicitudes USA de la técnica anterior, lo cual, potencialmente, permite usar los copolímeros resultantes en una gama mas amplia de aplicaciones finales. Igualmente, los presentes copolímeros tienen resistencias a la fusión mejoradas, en comparación con los copolímeros de etileno preparados con los catalizadores descritos en las solicitudes USA de la técnica anterior.

10

15

Los Copolímeros de Etileno

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 o más 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, hexeno-1, 4-metilpenteno-1 y octeno-1.

20

Los copolímeros tienen una relación de flujo en fundido de ≥ 26 a ≤ 40 y con preferencia de ≥ 28 a ≤ 35 . 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 ≥ 26 a ≤ 40 corresponde así a un valor M_w/M_n de 3,0 a 6,0 aproximadamente y la gama MFR de

25

30

≥ 28 a ≤ 35 corresponde a una gama Mw/Mn de 3,2 a 5,5 aproximadamente.

Los copolímeros tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,91$ a $\leq 0,94$, con preferencia de $\geq 0,917$ a $\leq 0,935$ aproximadamente. 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 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 un monómero a otro, bajo las mismas condiciones de reacción.

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 (HLMI) de 0 a 1 aproximadamente. Tales polímeros de elevado peso molecular

son difíciles, incluso imposibles, de moldear en los equipos de moldeo por inyección convencionales. Los polímeros preparados en el proceso de esta invención, por otra parte, pueden moldearse fácilmente en dichos equipos. Los polímeros obtenidos según la invención tienen un índice de fusión de carga normal igual o superior a 0 hasta aproximadamente 100, y con preferencia de 0,5 a 80 aproximadamente, y un índice de fusión con elevada carga (HLMI) de 11 a 2.000 aproximadamente. 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 dialquilzinc, 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 5 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 ≤ 2 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 500.000 kg y del orden de > 0 a $\leq 0,5$ ppm para un nivel de productividad igual

o superior a 2.000.000. 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. Muchos de los copolímeros de la presente invención, preparados solamente con componentes conteniendo cloro del sistema catalítico, tienen una relación Cl/Ti de 80 a 350. Con una relación Cl/Ti de 80 puede calcularse un contenido en residuo cloro de > 0 a ≤ 160 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 50.000 kg, y un contenido en cloro residual de > 0 a ≤ 40 ppm para un nivel de productividad igual o superior a 2.000.000 kg. Los copolímeros se obtienen fácilmente en el proceso de la presente invención a niveles de productividad de hasta 2.500.000 kg aproximadamente.

Los copolímeros de la presente invención son materiales granulados que tienen un tamaño medio de partícula del orden de 0,127 a 2,032 mm aproximadamente y con preferencia del orden de 0,508 a 1,016 mm aproximadamente, de diámetro. El tamaño de partícula es importante al objeto de fluidificar fácilmente las partículas poliméricas en el reactor de lecho fluidificado, como más abajo se describe. Los copolímeros de esta invención tienen una densidad aparente de aproximadamente 240 a 416 g/litro.

En comparación con los copolímeros homogéneos de la patente USA 3.645.992, los copolímeros de esta invención son heterogéneos. Tienen puntos de fusión de 121°C aproximadamente.

5 En comparación con los polímeros preparados con los sistemas catalíticos descritos en las solicitudes USA de la técnica anterior, los copolímeros preparados con los catalizadores de esta invención tienen una resistencia superior a la fusión. Los copolímeros de esta invención pueden así extruirse a películas con grados de producción significativamente mayores que los polímeros de las solicitudes USA de la técnica anterior. Los copolímeros de esta invención proporcionan también una mejor estabilidad de burbuja que los copolímeros de las solicitudes USA de la técnica anterior, cuando estos polímeros se conforman a películas usando un proceso de película por soplado y las burbujas de película se enfrían con una elevada velocidad de aire.

Catalizador de Alta Actividad

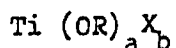
20 El catalizador de alta actividad usado en esta invención se prepara copulverizando al menos un dihaluro de magnesio con el complejo obtenido poniendo en contacto al menos un compuesto de titanio con un éster, éter, cetona o amina.

El dihaluro de magnesio tiene la estructura:



25 en donde X se elige entre cloro, bromo y yodo. Tales compuestos de magnesio pueden usarse individualmente o en combinaciones de los mismos e incluyen MgCl_2 , MgBr_2 y MgI_2 . El cloruro de magnesio anhidro es el compuesto de magnesio particularmente preferido.

El compuesto de titanio tiene la estructura:



5 en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄, o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄, X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores, a es 0 ó 1, b es 2 a 4 inclusive y a + b = 3 ó 4.

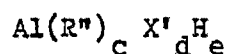
10 Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en combinación de los mismos, e incluyen TiCl₃, TiCl₄, Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₆H₅)Cl₃, Ti(OCOCH₃)Cl₃ y Ti(OCOC₆H₅)Cl₃.

15 Los ésteres, éteres, cetonas y aminas incluyen compuestos tales como ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos y éteres cíclicos y cetonas alifáticas. Las aminas incluyen compuestos di- y poliaminos, tales como 1,2,4-trimetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, 2-dimetilaminopiridina, N,N'-dimetilpiperazina, o-fenilendiamina, N,N'-dibenciletildiamina, N,N',N''-dibenciletildiamina y 2,3,N,N'-dimetilnaftilendiamina. Los ésteres y éteres
20 preferidos son ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos saturados C₁ a C₁₀, ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos aromáticos C₇ a C₁₅, éteres alifáticos C₂ a C₈, con preferencia C₃ a C₄, éteres cíclicos C₃ a C₅ y preferiblemente mono- o di-éteres cíclicos C₄. Las aminas preferidas incluyen
25 N,N,N',N'-tetraetiletildiamina. Los compuestos mas preferidos incluyen anisato de etilo y tetrahidrofurano.

Se emplean aproximadamente 5 a 200, con preferencia

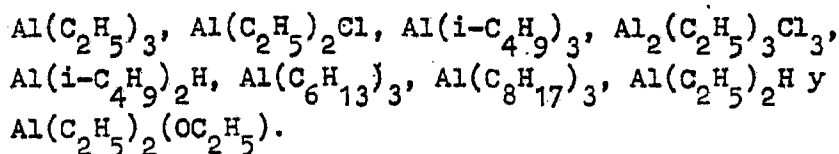
10 a 80 moles de compuesto de magnesio por mol del complejo obtenido poniendo en contacto el compuesto de titanio con el éster, éter, cetona o amina (llamado a continuación compuesto ED).

5 El compuesto activador tiene la estructura:



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

10 Dichos compuestos activadores pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos, e incluyen:



15 En la activación de los catalizadores empleados en la presente invención, se emplean aproximadamente de 10 a 400 y con preferencia de 50 a 150 moles del compuesto activador por mol del compuesto de titanio.

20 Adicionalmente, durante la copulverización del catalizador pueden estar presentes materiales que son diluyentes sólidos inertes. Estos materiales diluyentes incluyen materiales inorgánicos, tales como carbonato de calcio, óxidos de silicio y aluminio que están sustancialmente libres de grupos hidroxilo, y materiales orgánicos, tales como hidrocarburos aromáticos.

25 El material diluyente deberá estar seco, es decir libre de agua absorbida. Esto se efectua normalmente por calentamiento o pre-secado de los materiales diluyentes con un gas inerte seco antes de su empleo. Cuando se emplea un óxido de silicio como diluyente, puede tratarse éste con aproximadamente 1 a 8 % en

5 peso de uno o mas de los compuestos de alquil-aluminio antes descritos para separar los grupos hidroxilo. Los materiales diluyentes se añaden al catalizador en cantidades tales que proporcionen una relación en peso del diluyente al haluro de magnesio en el catalizador de 1:1 a 5:1 aproximadamente.

Preparación del Catalizador

10 El catalizador usado en esta invención se prepara obteniendo primeramente una composición a partir del dihaluro de magnesio, compuesto de titanio y compuesto ED, como mas abajo se describe, y tratando luego esta composición con el compuesto activador como mas abajo se describe.

15 La composición se prepara por copulverización del dihaluro de magnesio con un complejo formado poniendo en contacto el compuesto de titanio con el compuesto ED.

20 La etapa de copulverización que se usa en la preparación del catalizador de esta invención puede realizarse con el empleo de un molino de bolas convencional o por otro metodo conveniente de copulverización, por ejemplo, en molino vibratorios. La etapa de pulverización puede realizarse discontinua o continuamente. La etapa de pulverización puede efectuarse a temperatura ambiente pero, si se desea, puede efectuarse a temperaturas mayores o inferiores, por ejemplo a 0 - 100°C. La etapa de pulverización puede efectuarse en una atmósfera de gas nitrógeno o, si se desea, puede usarse otro gas inerte tal como argon o helio.

25 Cuando se emplea un molino rotativo de bolas para la pulverización, se sigue preferiblemente el siguiente procedimiento con el fin de formar la composición copulverizada deseada. Un molino de bolas de porcelana de 1 a 4 litros, que es capaz de alojar también en el mismo de 60 a 400 bolas de por-

30

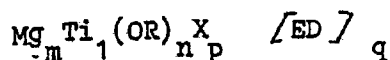
celana, cada una con un diametro de 19 mm, se carga con 20 a 600 gramos de un lote de los componentes de la composición catalítica. Estos componentes son entonces molturados con bolas durante 1 a 500 horas aproximadamente o mas preferiblemente durante al menos 10 a 70 horas. La temperatura de pulverización es en general la temperatura ambiente y no se requiere calentamiento o enfriamiento.

El dihaluro de magnesio se seca generalmente antes de su empleo, a temperaturas de 100 a 400°C, bajo presión atmosférica o reducida. Es preferible que el dihaluro de magnesio sea tan anhidro como sea posible. Sin embargo, la inclusión de humedad es tolerable en el grado que no afecte a la utilidad del catalizador.

El complejo de compuesto de titanio y compuesto ED se forma disolviendo el compuesto de titanio en un hidrocarburo alifático saturado, tal como n-hexano. El compuesto ED se disuelve luego en un hidrocarburo alifático saturado y esta solución se añade al compuesto de titanio disuelto a una temperatura de 0 a 50°C. Generalmente, se emplean de 0,5 a 1 mol de compuesto de titanio por cada mol del éster, compuesto ED.

El precipitado así formado, que es el complejo, se filtra, se lava y se seca. El dihaluro de magnesio y el complejo de compuesto de titanio y compuesto ED son entonces copulverizados como anteriormente se ha descrito.

Quando se prepara de la forma anteriormente descrita, la composición catalítica tiene la fórmula:



en donde m es ≥ 5 a ≤ 200 , n es 0 ó 1, p es ≥ 10 a ≤ 400 q es > 0 a 3, R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{14} ó COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{14} , X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores, y ED es un compuesto líquido donador de electrones elegido del grupo consistente en ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos, cetonas alifáticas y compuestos di- y poli-amínicos.

10

Procedimiento de Activación

15

La composición copulverizada conteniendo Mg-Ti puede activarse parcialmente fuera del reactor de polimerización con compuesto activador en una lechada de disolvente hidrocarbonado, seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, y la composición copulverizada parcialmente activada se alimenta al reactor de polimerización en donde se termina la activación con más compuesto activador.

20

La activación parcial de la composición conteniendo Mg-Ti puede también efectuarse durante el procedimiento de copulverización, añadiendo las cantidades deseadas del compuesto activador a la composición a copulverizar. Preferiblemente, sin embargo, la composición copulverizada puede activarse completamente en el reactor de polimerización.

25

Cuando la composición copulverizada se activa parcialmente fuera del reactor de polimerización, se reacciona y se reduce parcialmente con suficiente compuesto activador, para proporcionar una composición copulverizada parcialmente activada que tiene una relación molar de compuesto activador/Ti de aproximadamente 1 a 35:1. Esta reducción parcial se efectúa preferiblemente en un molino de bolas ó en una lechada

30

de disolvente hidrocarbonado seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, a temperaturas entre 20 y 80°C, con preferencia entre 50 y 70°C. El producto resultante es un material particulado sólido de libre fluencia que puede alimentarse fácilmente al reactor de polimerización. Con el fin de hacer que la composición copulverizada parcialmente activada, o inactivada, sea activa para la polimerización de etileno, debe añadirse también compuesto activador al reactor de polimerización para completar, en el mismo, la activación de la composición copulverizada.

El compuesto activador adicional y la composición copulverizada se alimentan preferiblemente al reactor a través de líneas de alimentación separadas. El compuesto activador 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 se añade al reactor en cantidades tales que proporcionen, en el reactor, con las cantidades de compuesto activador y compuesto de titanio alimentados con la composición precursora parcialmente activada, una relación molar total de aluminio/titanio de 10 a 400 y con preferencia de 50 a 150 aproximadamente. Las cantidades adicionales de compuesto activador añadidas al reactor, reaccionan con el compuesto de titanio del reactor y completan la activación de éste 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 copulverizada parcialmente activada o inactivada, con porciones separadas de cualquier compuesto activador adicional necesario para completar la activación de la composición copulve-

rizada parcialmente activada o para activar la composición copulverizada inactivada, durante el proceso de polimerización continua, con el fin de reemplazar los puntos de catalizador activos que se agotan durante el transcurso de la reacción.

5 Reacción de polimerización

La reacción de polimerización se efectúa poniendo en contacto una corriente de monómeros, en un proceso en fase gaseosa, tal como en el proceso de lecho fluidificado descrito más abajo, y practicamente 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 copulverizada completamente activada a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización.

10
15 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 ≥ 1 a 10 moles % 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.

20
25 A continuación se ofrece una lista de las cantidades, en moles, de diversos comonómeros que deben ser copolimerizados con etileno al objeto de proporcionar polímeros que tengan la gama de densidad deseada para cualquier índice de flujo determinado. La lista indica también la concentración molar relativa de dichos comonómeros con respecto al etileno, que debe estar presente en la corriente gaseosa de monómeros bajo condiciones de equilibrio de reacción en el reactor.

Comonómero	Moles% necesarios en el copolímero	Relación molar C_2/C_1 en fase gaseosa en equilibrio
propileno	3,0 a 10	0,12 a 0,6
buteno-1	2,5 a 7,0	0,12 a 0,46
penteno-1	2,0 a 6,0	0,09 a 0,3
hexeno-1	1,0 a 5,0	0,05 a 0,13
octeno-1	0,8 a 4,5	0,02 a 0,08

En la Figura 2 se ilustra un sistema de reacción en lecho fluidificado que puede ser utilizado en la práctica del proceso de la presente invención. Con referencia a dicha figura, el reactor 10 consiste en una zona de reacción 12 y una zona de reducción de velocidad 14.

La zona de reacción 12 comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidificadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de reposición y gas de 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 a 6 veces G_{mf} . El término G_{mf} se emplea en la forma aceptable como abreviatura para el flujo másico gaseoso mínimo requerido para conseguir la fluidificación, C.Y. Wen y Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol 62, p. 100-111 (1966).

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

das puede suplantar al lecho del comienzo.

El compuesto catalítico copulverizado parcialmente activado o inactivado 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 por la línea de reciclo de gas 22 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 recicló 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 gas de recicló 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, la temperatura del lecho se controla en un valor esencialmente constante bajo condiciones establecidas y 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. El recicló 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 abajo 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 recicló a través del lecho a una velocidad suficiente para mantener la

fluidificación en la base del lecho. La placa de distribución 20 sirve para esta finalidad y puede ser una placa tamiz, ranurada, una placa perforada, una placa del tipo de campana de burbujas o similares. Los elementos de la placa pueden ser todos ellos estacionarios o bien la placa puede ser del tipo móvil como se describe en la Patente USA No 3.298.792. Cualquiera que sea su diseño, debe difundir el gas de recicló a través de las partículas en la base del lecho, para mantenerlas en estado fluidificado, sirviendo también para soportar un lecho quiéscen- te 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 reacción aguas abajo del intercambiador de calor 26. De este modo el activador puede alimentarse al sistema de recicló de gas desde el distribuidor 27 a través de la línea 27A.

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 fu-

sión de los copolímeros obtenidos. Deberá utilizarse de 0 a 100 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.

5 El compuesto de zinc deberá introducirse en el reactor preferiblemente en forma de una solución diluida (2 a 30 % en peso) en un disolvente hidrocarbonado o absorbido sobre un material diluyente sólido, tal como sílice, en cantidades de 10 a 50 % en peso aproximadamente. Estas composiciones tienden a ser pi-

10 rofóricas. El compuesto de zinc puede añadirse solo o con cualquier porción adicional del compuesto activador que se añade al reactor desde un alimentador, no mostrado, y que podría estar situado en posición adyacente al alimentador 27.

Es esencial operar el reactor de lecho fluidificado

15 a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización de las partículas poliméricas, para asegurar que dicha sinterización no se presenta. Para la producción de copolímeros de etileno en el proceso de esta invención, se prefiere una temperatura operativa de 30 a 105°C aproximadamente y más preferi-

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

25 0,94.

El reactor de lecho fluidificado se hace funcionar a presiones de hasta 70 Kg/cm² aproximadamente y con preferencia de 10,5 a 24,5 kg/cm² aproximadamente, favoreciendo el funcionamiento a mayor presión la transferencia térmica puesto que un

30 aumento en la presión incrementa la capacidad térmica por uni-

dad de volumen del gas.

5 La composición copulverizada parcialmente activada o inactivada 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. Preferiblemente, el catalizador se inyecta en un punto del lecho en donde se presenta un buen mezclado de las partículas de polímero. 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". La inyección del catalizador en el reactor por encima del lecho puede traducirse en un excesivo transporte de catalizador en la línea de reciclaje en donde puede comenzar la polimerización, pudiendo presentarse eventualmente el taponamiento de la línea y del intercambiador de calor.

10

15

20

25 Se emplea un gas que sea inerte al catalizador, tal como nitrógeno o argón, para transportar la composición copulverizada parcial o completamente reducida hasta el lecho.

30 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 ascendentemente o descendentemente 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 sinterización cuando las partículas alcanzan su última zona de recogida. Igualmente, el gas de suspensión puede utilizarse, como antes

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

5 El producto polimérico particulado se extrae convenientemente y preferiblemente a través de la operación secuencial de un par de válvulas temporizadas 36 y 38 que definen una zona de segregación 40. Mientras la válvula 38 está cerrada, la válvula 36 se abre para emitir un tapón de gas y producto a la zona 40 entre la misma y la válvula 36 que se cierra entonces. La válvula 38 se abre entonces para suministrar el producto a una zona de recuperación externa. La válvula 38 se cierra luego para esperar la siguiente operación de recuperación de producto. El gas ventilado que contiene monómeros sin reaccionar puede recuperarse de la zona 40 a través de la línea 41 y recomprimirse en el compresor 42 y retornarse directamente, o a través de un purificador 43, sobre la línea 44 a la línea de reciclo de gas 22 en un punto aguas arriba del compresor de reciclo 25.

20 Por último, el reactor del lecho fluidificado está equipado con un sistema de ventilación adecuado para permitir la ventilación del lecho durante el inicio e interrupción del mismo. El reactor no requiere el empleo de medios agitadores y/o de medios raspadores de las paredes del mismo. La línea de gas de reciclo 22 y los elementos allí existentes (compresor 25 e intercambiador de calor 26) deberán ser superficies lisas y estar libres de obstrucciones innecesarias para no impedir el flujo de gas de reciclo.

25 El sistema catalítico altamente activo de esta invención proporcionará un producto de lecho fluidificado que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre aproximadamente 0,127 y 2,032 mm y preferiblemente de 0,508 a

30

1,016 mm.

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

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

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

15 Densidad: Se prepara una placa y se acondiciona durante una hora a 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.

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

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

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

25 Productividad: Se convierte en cenizas una muestra del producto de resina y se determina el porcentaje en peso de

5 cenizas; puesto que las cenizas están esencialmente compuestas del catalizador, la productividad se mide entonces en kg del polímero producido por kg de catalizador total consumido. La cantidad de titanio, magnesio y cloro en las cenizas se determina por análisis elemental.

10 Tamaño medio de partícula: Este se calcula a partir de los datos del análisis granulométrico medidos según el Método A de ASTM-D-1921 utilizando una muestra de 500 g. Los cálculos están basados en las fracciones en peso retenidas sobre los tamices.

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

15 Distribución del peso molecular (Mw/Mn): Cromatografía de alta velocidad: columnas rellenas de sílice porosa; la sílice es de 10 micras de diámetro; el disolvente es 1,2,4-triclorobenceno a 140°C; la velocidad de flujo es de 1 ml/minuto; la detección es por infrarrojos en la región de 20 2,42 micras (intervalo C-H).

25 Extractables en n-hexano: Se emplea el ensayo FDA para película de polietileno proyectada para aplicaciones en contacto con alimentos. Una muestra de 1.250 cm² 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 50 ± 1°C durante 2 horas. El extracto se decanta entonces en discos de cultivo tarados. Después de secar al extracto en un desecador de vacío, se pesa el disco de cultivo 30 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.

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, 11 micras con respecto a la insaturación terminal vinilo y 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, Parte B, 2, 339 (1964).

EJEMPLOS

I. Preparación de la composición copulverizada

Se prepara un complejo de $TiCl_4$. Anisato de etilo añadiendo una solución en hexano al 5 % en volumen de anisato de etilo a una solución en hexano al 15 % en volumen de $TiCl_4$ en una relación molar de 1/1 a 25°C. El complejo sólido de color naranja brillante precipitado se lava varias veces con hexano y se seca bajo una purga de nitrógeno a 25°C.

De forma similar se preparan complejos de $TiCl_4 \cdot THF$ y $TiCl_4 \cdot 2THF$ empleando relaciones molares de 1:1 ó 1:2, respectivamente, de $TiCl_4/THF$. Estos complejos son amarillos (THF = tetrahidrofurano).

Se seca cloruro de magnesio anhidro a 100-150°C en un horno de vacío durante un periodo de 12 a 72 horas. En un molino de bolas de 4 litros, que puede alojar 400 bolas de porcelana de 19 mm de diámetro, se cargan 500 g de $MgCl_2$ y

4-72 g de los complejos de $TiCl_4$ donante de electrones. Los componentes se pulverizan en una atmósfera de nitrógeno durante 10-72 horas a una temperatura de 25°C. La composición copulverizada resultante contiene 0,02 a 0,34 mmol Ti/gm y tiene relaciones molares Mg/Ti de 27/1 a 523/1.

II. Procedimiento de activación

Procedimiento A - En este procedimiento, se carga directamente el peso deseado de composición copulverizada en el reactor de polimerización. El compuesto activador (trietilaluminio en estos ejemplos) en un disolvente de hidrocarburo inerte (hexano en estos ejemplos) se inyecta en la zona de reacción.

Igualmente, la composición copulverizada puede mezclarse con un material vehículo inerte tal como sílice o polvo de polietileno antes de alimentarla a la reacción de polimerización. El compuesto activador se inyecta entonces en la zona de reacción.

Procedimiento B - Este procedimiento se relaciona con una activación de etapas múltiples de la composición copulverizada. En este procedimiento, la activación se efectúa de tal modo que la composición copulverizada es solo parcialmente reducida antes de su introducción en el reactor de polimerización, completándose entonces dentro de dicho reactor el resto del proceso de reducción.

En un recipiente o tanque mezclador se carga entonces el peso deseado de un material soporte inerte seco. Para los ejemplos aquí descritos, la cantidad de soporte inerte es de aproximadamente 500 g para sílice y de aproximadamente 1000 g para un soporte de polietileno. El material soporte inerte se mezcla entonces con cantidades suficientes de dilu-

yente hidrocarbonado alifático anhidro tal como isopentano, para proporcionar un sistema de lechada. Esto requiere normalmente de 4 a 7 ml aproximadamente de diluyente por gramo de vehículo o soporte inerte. El peso deseado de la composición copulverizada se carga entonces en el recipiente mezclador y se mezcla totalmente con la composición de lechada. La cantidad de composición copulverizada usada en este procedimiento para preparar el catalizador en estos ejemplos es de aproximadamente 50-300 g, teniendo dicha composición copulverizada un contenido en titanio elemental de 0,1-0,4 mmoles de titanio por gramo de composición copulverizada.

Al contenido del recipiente mezclador se añade la cantidad deseada de compuesto activador necesario para activar parcialmente la composición pulverizada, al objeto de activar parcialmente dicha composición copulverizada. La cantidad de compuesto activador usado a este respecto proporciona una relación aluminio/titanio en la composición copulverizada parcialmente reducida de > 0 a ≤ 10 aproximadamente. El compuesto activador se añade al tanque mezclador en forma de una solución que contiene aproximadamente 20 % en peso del compuesto activador (triethylaluminio en estos ejemplos) en un disolvente hidrocarbonado alifático inerte (hexano en estos ejemplos). La activación se efectúa mezclando totalmente y poniendo en contacto el compuesto activador con la composición copulverizada. Todas las operaciones anteriormente descritas se efectúan a temperatura ambiente y a presión atmosférica, en una atmósfera inerte.

La lechada resultante se seca entonces bajo una purga de gas inerte seco tal como nitrógeno o argón, a presión atmosférica, a una temperatura de 60°C, para separar el dilu-

yente hidrocarbonado. Este proceso requiere normalmente de 3 a 5 horas aproximadamente. El producto resultante tiene la forma de un material particulado seco de libre fluencia en donde la composición copulverizada activada está mezclada uniformemente con el soporte inerte. El producto seco no pirofórico se almacena bajo un gas inerte.

Cuando el compuesto activador ha de inyectarse en el sistema de reacción de polimerización como una solución diluída, se prefieren las concentraciones de 2 a 10 % en peso aproximadamente.

Independientemente del método de activación usado, el compuesto activador se introduce en el reactor de polimerización, al objeto de completar la activación de la composición copulverizada, en una proporción tal que se mantenga la relación aluminio/titanio en el reactor de polimerización a un nivel de 8 a 400 y con preferencia de 10 a 100 aproximadamente.

Antes de utilizarse, las sílices se secan a temperaturas iguales o superiores a 600°C durante periodos de tiempo iguales o superiores a 4 horas.

Procedimiento C - En este procedimiento, la activación parcial del catalizador se consigue por adición directa del compuesto activador al molino de bolas u otro dispositivo mezclador, antes o durante el procedimiento de copulverización. El producto copulverizado parcialmente activado, resultante, se puede entonces utilizar adicionalmente como en los procesos de activación A y B anteriores.

EJEMPLO 1

Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un catalizador formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4$. Anisato de etilo, preparada como se ha descrito anterior-

mente y activada en el reactor de polimerización con trietil-aluminio como una solución en hexano al 5 % en peso, para proporcionar un catalizador en el reactor con una relación molar aluminio/titanio de 160 aproximadamente.

5 La reacción de polimerización se efectúa continuamente durante un periodo superior a 1 hora después de alcanzar el equilibrio y bajo una presión de aproximadamente 21 kg/cm² relativos, a una temperatura de 85°C y a una velocidad de gas de aproximadamente 5 a 6 veces G_{mf} en un sistema reactor de le-
10 cho fluido, con un rendimiento espacial horario de aproximadamente 41,6 a 75,2 g/hr/litro. El sistema de reacción es como se ha descrito en la figura 2 anterior. Tiene una sección inferior con una altura de 3 metros aproximadamente y un diámetro interno de 35,3 cm y una sección superior que tiene una altura
15 de 4,8 metros aproximadamente y un diámetro interno de 59,7 cm. La altura del lecho es de 1,5 a 2,4 m. El régimen de producción es de 8,55 a 12,15 kg/hr.

EJEMPLO 2

20 Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un catalizador formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4$. anisato de etilo, preparada como se ha descrito anteriormente y mezclada con 85,5 % en peso de sílice como antes se ha descrito y activada en el reactor de polimerización con tri-
25 etil-aluminio como una solución al 5 % en peso en hexano, para proporcionar un catalizador en el reactor con una relación molar Al/Ti de 240.

La reacción de polimerización se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLOS 3 a 7

30 Se copolimeriza etileno con buteno-1 en esta serie

de ejemplos con un catalizador formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4$. anisato de etilo, preparada como se ha descrito anteriormente y activada por el Procedimiento de Activación B. El completamiento de la activación de la composición copulverizada en el reactor de polimerización se efectua con trietil-aluminio como una solución en hexano al 5 % en peso, para proporcionar en el reactor un catalizador completamente activado.

La reacción de polimerización se efectua como en el ejemplo 1.

La siguiente Tabla I muestra, con respecto a los ejemplos 1 a 7, las diversas condiciones operativas usadas en tales ejemplos, es decir, el tipo y % en peso de soporte empleado en la mezcla de soporte y composición copulverizada: relación Al/Ti en la composición copulverizada parcialmente activada; relación Al/Ti mantenida en el reactor; temperatura de polimerización; relación molar H_2 /etileno; relación molar buteno-1/ C_2 en el reactor; y productividad del catalizador. La tabla II siguiente muestra las propiedades de las resinas virgen granuladas preparadas en los ejemplos 1 a 7, es decir, la densidad; índice de fusión (MI); relación de flujo en fundido (MFR); % en peso de cenizas; contenido en Ti (ppm); densidad aparente; y tamaño medio de partícula.

Tabla I

Condiciones de reacción para los ejemplos 1 a 7

Ejemplo	Soporte		Relación Al/Ti en la composición copulverizada parcialmente activada	Relación Al/Ti en reactor	Temp. °C	Relación molar H ₂ /C ₂	Relación molar C ₄ /C ₂	Productividad del catalizador (MM Kg/Kg Ti)
	Tipo	% en peso						
1	-	-	-	160	85	0,145	0,382	1,7
2	sílice	85,5	-	240	85	0,121	0,201	2,5
3	sílice	70,8	5,0	280	85	0,149	0,210	1,4
4	polvo de polietileno	67,4	5,1	240	85	0,140	0,183	1,0
5	sílice	69,8	10,2	90	90	0,292	0,303	1,3
6	sílice	81,0	30,6	180	85	0,141	0,197	2,5
7	sílice	69,8	10,2	175	80	0,305	0,206	1,7

Tabla II

Propiedades de los polímeros obtenidos en los ejemplos 1 a 7

Ejemplo	Densidad	M.I.	MFR	% en peso cenizas	Ti ppm	Densidad aparente	Tamaño medio de partícula, mm
1	0,9117	1,94	38,3	0,0175	0,6	15,0	1,49
2	0,9319	0,31	32,0	0,0500	0,4	16,8	0,89
3	0,9305	0,64	29,8	0,0445	0,7	19,2	1,17
4	0,9305	0,57	30,1	0,0110	1,0	13,1	1,68
5	0,9208	4,65	29,1	0,0420	0,8	16,2	0,95
6	0,9318	0,46	33,0	0,0590	0,4	17,3	1,18
7	0,9199	0,62	34,9	0,0340	0,6	20,0	0,97

EJEMPLO 8

Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un catalizador formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4 \cdot 2THF$, preparada como se ha descrito anteriormente y activada en el reactor de polimerización con trietil-aluminio como una solución en hexano al 5% en peso, para proporcionar en el reactor un catalizador completamente activado con una relación molar Al/Ti de 150.

La reacción de polimerización se efectúa continuamente durante más de una hora después de alcanzarse el equilibrio y bajo una presión de unos 14 kg/cm² relativos aproximadamente, una temperatura de 85°C y una velocidad gaseosa de aproximadamente 5 a 6 veces G_{mf} , en un sistema de reactor en lecho fluido, a un rendimiento espacial horario de aproximadamente 49,6 a 91,2 gr/hr/litro de espacio de lecho. El sistema de reacción es como el descrito en el ejemplo 1, con una altura de lecho de 1,5 metros. El régimen de producción es de 6,3 a 11,7 kg/hr.

EJEMPLOS 9 Y 10

Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un catalizador formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4 \cdot 2THF$, preparada como se ha descrito anteriormente, mezclada con 66,7% en peso de sílice como anteriormente se ha descrito y activada en el reactor de polimerización con trietil-aluminio como una solución en hexano al 5% en peso, para proporcionar un catalizador en el reactor con una relación molar Al/Ti de 150.

La reacción de polimerización se efectúa por el procedimiento descrito en el ejemplo 8.

EJEMPLO 11

Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un cataliza-

dor formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4 \cdot THF$, preparada como antes se ha descrito, mezclada con 75,0% en peso de sílice como ya se ha descrito y activada en el reactor de polimerización con trietil-aluminio como una solución en hexano al 5% en peso, para proporcionar en el reactor un catalizador con una relación molar Al/Ti de 150.

La reacción de polimerización se efectua por el procedimiento del ejemplo 8.

EJEMPLO 12

Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un catalizador formado con una composición copulverizada que contiene $TiCl_4 \cdot THF$, preparada como anteriormente se ha descrito, excepto que se añade tri(isobutil)aluminio (TIBA) al molino de bolas antes de la copulverización, en una cantidad igual a una relación molar Al/Ti de 3/1. El material resultante se mezcla luego con polvo de polietileno para dar una composición que contiene 66% de polvo de polietileno. Esta mezcla se activa adicionalmente en el reactor de polimerización con trietilaluminio como una solución en hexano al 5% en peso, para proporcionar en el reactor un catalizador completamente activado con una relación molar Al/Ti de 150.

La reacción de polimerización se efectua continuamente durante más de una hora después de alcanzar el equilibrio y bajo una presión de unos 14 kg/cm² relativos aproximadamente, una temperatura de 85°C y una velocidad gaseosa de aproximadamente 5 a 6 veces G_{mf} en un sistema reactor de lecho fluido, a un rendimiento espacial horario de aproximadamente 49,6 a 91,2 gr/hr/litro de espacio de lecho. El sistema de reacción es como el descrito en el ejemplo 1, con una altura de lecho de 1,5 metros. La producción es de 6,3 a 11,7 kg/hr.

EJEMPLO 13

Se copolimeriza etileno con buteno-1 con un catalizador formado con una composición copulverizada preparada como se ha descrito en el ejemplo 12, excepto que se añade carbonato de calcio al molino de bolas en una cantidad igual a una relación en peso de $\text{CaCO}_3/\text{MgCl}_2$ de 2/1. Este producto se activa entonces adicionalmente en el reactor de polimerización con trietilaluminio como una solución en hexano al 5% en peso, para proporcionar en el reactor un catalizador completamente activado con una relación molar Al/Ti de 150.

La reacción de polimerización se efectúa por el procedimiento descrito en el ejemplo 12.

La siguiente tabla III indica, con respecto a los ejemplos 8 a 13, las diversas condiciones operativas empleadas en tales ejemplos, es decir, el tipo de complejo de titanio usado en la composición copulverizada; la relación Mg/Ti; el contenido en Ti; el porcentaje en peso de soporte usado; la temperatura de polimerización; la relación molar H_2/C_2 ; la relación molar C_4/C_2 ; y la productividad del catalizador. La siguiente tabla IV indica las propiedades de las resinas virgen granuladas preparadas en los ejemplos 8 a 13, es decir, la densidad, el índice de fusión (MI), la relación de flujo en fundido (MFR), el % en peso de cenizas, el contenido en Ti (ppm), la densidad aparente y el tamaño medio de partícula.

Tabla III

Condiciones de reacción para los ejemplos 8 a 14

Ejemplo	Composición copulverizada				Soporte		Relación molar H_2/C_2	Relación molar C_4/C_2	Productividad del catalizador (MM kg/kg)	
	Compuesto de Ti	Relación molar TIBA/TI	Relación en peso $CaCO_3, MgCl_2$	Relación molar Mg/Ti	Contenido Ti, mmol/gm	tipo				
8	$TiCl_4 \cdot 2THF$	0	0	260	0,04	no	--	0,247	0,298	1,0
9	$TiCl_4 \cdot 2THF$	0	0	55	0,17	silice	66,7	0,266	0,259	2,0
10	$TiCl_4 \cdot 2THF$	0	0	55	0,17	silice	66,7	0,252	0,315	1,7
11	$TiCl_4 \cdot THF$	0	0	59	0,17	silice	75,0	0,245	0,251	2,0
12	$TiCl_4 \cdot THF$	3	0	214	0,05	PEP	66,0	0,213	0,310	0,5
13	$TiCl_4 \cdot THF$	3	3	50	0,05	no	--	0,225	0,265	0,5

TIBA = Tri(isobutil)aluminio

PEP = Polvo de polietileno

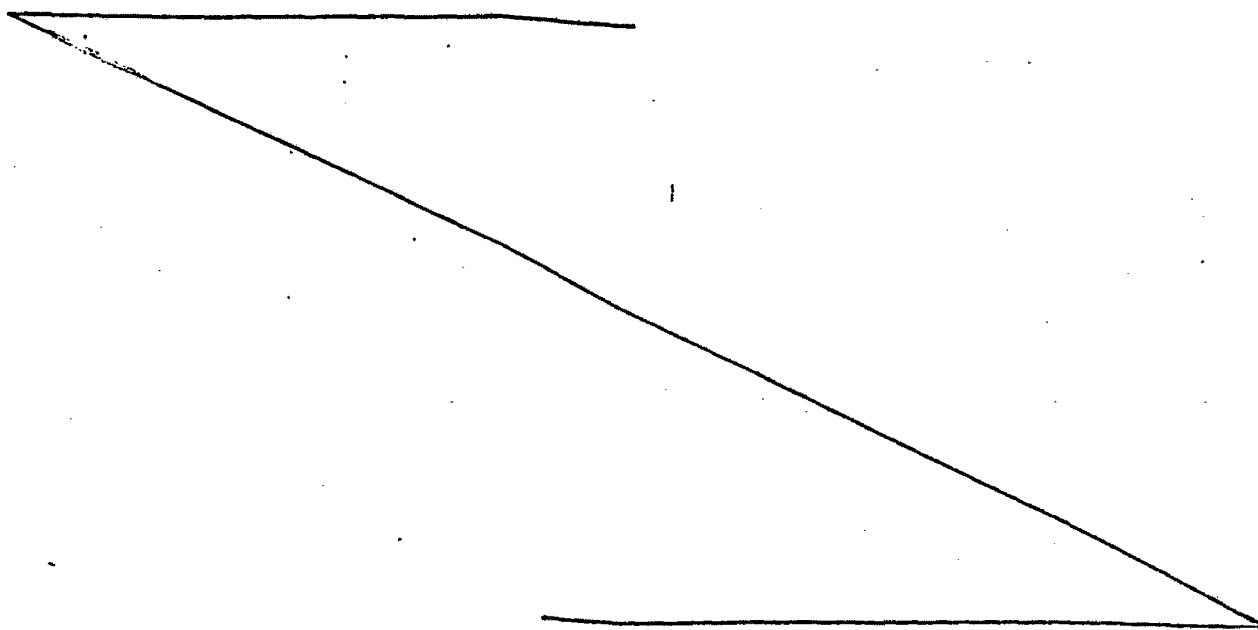
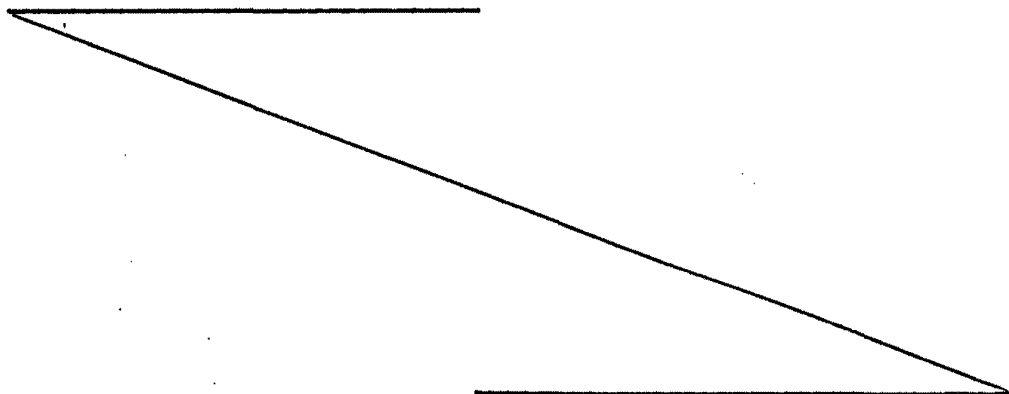


Tabla IV

Propiedades de los polímeros preparados en los ejemplos 8 a 14

Ejem plo	Densi dad	M.I.	MFR	% en pe so cen zas	Ti ppm	Densi- dad apa rente	Tamaño me- dio de par- tículas, mm	\bar{M}_w/\bar{M}_n	P.f. (ΔC) (DSC)
8	0,9210	0,89	31,3	---	1,0	21,5	1,18	5,3	121
9	0,9255	1,34	31,1	0,0030	0,5	21,0	1,28	4,5	123
10	0,9223	1,48	31,9	---	0,6	20,6	1,18	4,8	122
11	0,9230	1,66	32,5	---	0,5	21,3	1,05	---	---
12	0,9184	1,62	28,8	0,049	2,0	14,4	1,36	---	---
13	0,9244	1,97	28,5	0,079	2,0	19,3	0,89	---	---



EJEMPLOS COMPARATIVOS A a C

Se prepara un catalizador y se copolimeriza etileno con buteno-1 con dicho catalizador, según el procedimiento ofrecido en las solicitudes de patente USA Nos. de serie:

5 892.322 y 012.720, supra, como sigue:

I. Preparación de precursor impregnado

En un matraz de 12 litros equipado con un agitador mecánico, se colocan 41,8 g (0,439 moles) de $MgCl_2$ anhidro y 2,5 l de tetrahidrofurano (THF). A esta mezcla, se añaden en porciones, durante media hora, 27,7 g (0,184 moles) de $TiCl_4$. Puede ser necesario calentar la mezcla a $60^\circ C$ durante media hora con el fin de disolver completamente el material.

10 Se añaden 500 g de sílice porosa y la mezcla se agita durante un cuarto de hora. La mezcla se seca con una purga de N_2 a $60^\circ C$ durante 3-5 horas aproximadamente, para proporcionar un polvo seco de libre fluencia que tiene el tamaño de partícula de la sílice.

15 II. Procedimiento de activación

A un tanque mezclador se añaden los pesos deseados de precursor impregnado y compuesto activador, con suficientes cantidades de diluyente hidrocarbonado alifático anhidro, tal como isopentano, para proporcionar un sistema de lechada.

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

25 El contenido del sistema de lechada se mezcla luego totalmente a temperatura ambiente y a presión atmosférica durante 15 a 30 minutos. La lechada resultante se seca luego 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 fluencia que tiene el tamaño y la forma de la sílice. No es pirofórico salvo que el contenido en alquil-aluminio exceda de una carga de 10% en peso. Se almacena bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno o argon antes de su posterior uso. Se encuentra ya listo para usarse mediante inyección en el reactor de polimerización en donde se activa completamente.

Quando se alimenta mas compuesto activador al reactor de polimerización al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto activador se alimenta al reactor como una solución diluida en un disolvente hidrocarbonado tal como isopentano. Esta solución diluida contiene de 5 a 30% en volumen aproximadamente del compuesto activador.

El compuesto activador se añade al reactor de polimerización con el fin de mantener la relación Al/Ti en el reactor en un nivel de ≥ 10 a 400:1 y con preferencia de 15 a 60:1.

III. Reacción de polimerización

Se copolimeriza etileno con buteno-1 en cada uno de estos ejemplos comparativos A a C. El sistema catalítico impregnado de sílice de los ejemplos A y B contiene 14,5% en peso de composición precursora y el sistema catalítico impregnado de sílice del ejemplo C contiene 20,0% en peso de composición precursora. El soporte de sílice usado para el catalizador del

ejemplo B se trata con trietil-aluminio, como anteriormente se ha descrito, antes de emplearse para preparar el sistema catalítico soportado. En cada uno de los ejemplos, la composición precursora se activa parcialmente con trietil-aluminio, para proporcionar la composición de precursor-sílice con una relación molar Al/Ti de 5 ± 1 . El completamiento de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización se efectúa con una solución al 5% en peso de trietil-aluminio en isopentano, para proporcionar en el reactor un catalizador completamente activado con una relación molar Al/Ti de 25 a 30.

Cada una de las reacciones se efectúa durante más de una hora, después de alcanzar el equilibrio, a 85°C , y bajo una presión de unos 21 kg/cm^2 relativos aproximadamente, una velocidad gaseosa de aproximadamente 3 a 6 veces G_{mf} y con un rendimiento espacial horario de aproximadamente 70,4 a 100,8 gramos/hora/litro en un sistema reactor de lecho fluido como anteriormente se ha descrito.

La tabla V siguiente muestra la relación molar de buteno-1/etileno usada en los ejemplos, así como el índice de fusión, la relación de flujo en fundido y la densidad de los polímeros preparados en estos ejemplos.

EJEMPLOS COMPARATIVOS D a G

Se prepara un catalizador y se copolimeriza etileno con buteno-1 usando dicho catalizador, según el procedimiento descrito en la solicitud USA Nos. de serie 892.325 y 014.414, *supra*, como sigue:

I. Preparación de la composición precursora

En un matraz de 5 litros equipado con un agitador mecánico, se mezclan 16,0 g (0,168 moles) de MgCl_2 anhidro con

850 ml de tetrahidrofurano puro bajo nitrógeno. La mezcla se agita a temperatura ambiente (unos 25°C) mientras se añaden gota a gota 13,05 g (0,069 moles) de $TiCl_4$. Terminada la adición, el contenido del matraz se calienta a reflujo durante un periodo de media hora a una hora, para disolver los sólidos. El sistema se enfría a temperatura ambiente y se añaden lentamente 3 litros de n-hexano puro en un periodo de 15 minutos. Precipita un sólido amarillo. La parte sobrenadante se decanta y los sólidos se lavan con 3X de un litro de n-hexano. Los sólidos se filtran y se secan en un matraz evaporativo rotativo a 40-60°C, para dar 55 g de una composición precursora sólida.

II. Procedimiento de Activación

La activación se efectúa de tal modo que la composición precursora es solo parcialmente reducida antes de su introducción en el reactor de polimerización, terminándose luego el resto del proceso de reducción dentro de dicho reactor.

En un recipiente o tanque mezclador se carga el peso deseado de material soporte inerte seco. Para los ejemplos aquí descritos, la cantidad de soporte inerte es de unos 500 g aproximadamente para sílice. El material soporte inerte se mezcla luego con cantidades suficientes de diluyente hidrocarbonado alifático anhidro, tal como isopentano, para proporcionar un sistema de lechada. Esto requiere normalmente de 4 a 7 ml aproximadamente de diluyente por gramo de soporte inerte. Se carga luego en el recipiente mezclador, el peso deseado de la composición precursora y se mezcla completamente con la composición de lechada. La cantidad de composición precursora usada en este procedimiento para la producción del catalizador en estos ejemplos, es de unos 80 a 135 g aproximadamente, tenien-

do dicha composición precursora un contenido en titanio elemental de $1 \pm 0,1$ milimoles de Ti por gramo de composición precursora.

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

10 La lechada resultante se seca luego bajo una purga de gas inerte seco, tal como nitrógeno o argon, a presión atmosférica, a una temperatura de $\leq 60^{\circ}\text{C}$, para separar el hidrocarburo diluyente. Este proceso requiere normalmente de 3 a 5 horas aproximadamente. El producto resultante se encuentra en forma de un material particulado seco de libre fluencia en donde la composición precursora activada está mezclado uniformemente con el soporte inerte. El producto no pirofórico seco se almacena bajo un gas inerte.

15 Cuando se alimenta compuesto activador adicional al reactor de polimerización al objeto de completar la activación de la composición precursora, primeramente se absorbe sobre un

material soporte inerte de sílice.

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

Antes de emplearse aquí, las sílice se secan a $>600^{\circ}\text{C}$ durante >4 horas.

III. Reacción de polimerización

Se copolimeriza etileno con buteno-1 en cada uno de estos ejemplos con el catalizador formado como antes se ha descrito.

En cada caso, la composición precursora parcialmente activada tiene una relación molar Al/Ti de 4,4 a 5,8. El término de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización se efectúa con trietil-aluminio (como una solución al 5% en peso en isopentano en los ejemplos D, E, F y adsorbido sobre sílice, 50/50 % en peso, en el ejemplo G) para proporcionar el catalizador completamente activado en el reactor con una relación molar Al/Ti de 29 a 140 aproximadamente. El catalizador del ejemplo E contiene 20,1% en peso de precursor y una relación Al/Ti en el reactor de 88,3. En el ejemplo G, el catalizador contiene 19,8% en peso de precursor y una relación Al/Ti en el reactor de 26,7. En el ejemplo D, el catalizador contiene 6,9% en peso de precursor y una relación Al/Ti en el reactor de 42,0. En el ejemplo F, el catalizador contiene 8,3% en peso de precursor y una relación Al/Ti en el reactor de 80,8.

Cada una de las reacciones de polimerización se efectúa continuamente durante mas de una hora, después de alcanzar el equilibrio, a 85°C (ejemplos D y F) o 90°C (ejemplos E y G) y bajo una presión de aproximadamente 21 kg/cm² relativos y una velocidad gaseosa de aproximadamente 5 a 6 veces G_{mf} en un sistema reactor de lecho fluido, con un rendimiento espacial horario de aproximadamente 48 a 96 gramos/hora/litro de espacio de lecho. La siguiente tabla V indica la relación molar de buteno-1/etileno usada en los ejemplos, así como el índice de fusión, relación de flujo en fundido y densidad de los polímeros preparados en estos ejemplos. Adicionalmente, los ejemplos 8, 11, 9 y 3 de la presente invención descritos, supra, son también mostrados en la tabla V con fines comparativos.

Tabla V

Ejemplo	Relación molar C ₄ /C ₂	Densidad	MI	MFR
A	0,472	0,9208	2,2	25,1
B	0,448	0,9238	1,8	25,3
C	0,402	0,9278	17,8	23,7
D	0,480	0,919	3,41	25,9
E	0,450	0,925	0,61	27,1
F	0,396	0,929	15,3	24,0
G	0,350	0,931	12,0	26,7
8	0,298	0,9210	0,89	31,3
11	0,251	0,9230	1,66	32,5
9	0,259	0,9268	1,33	30,5
3	0,210	0,9305	0,64	29,8

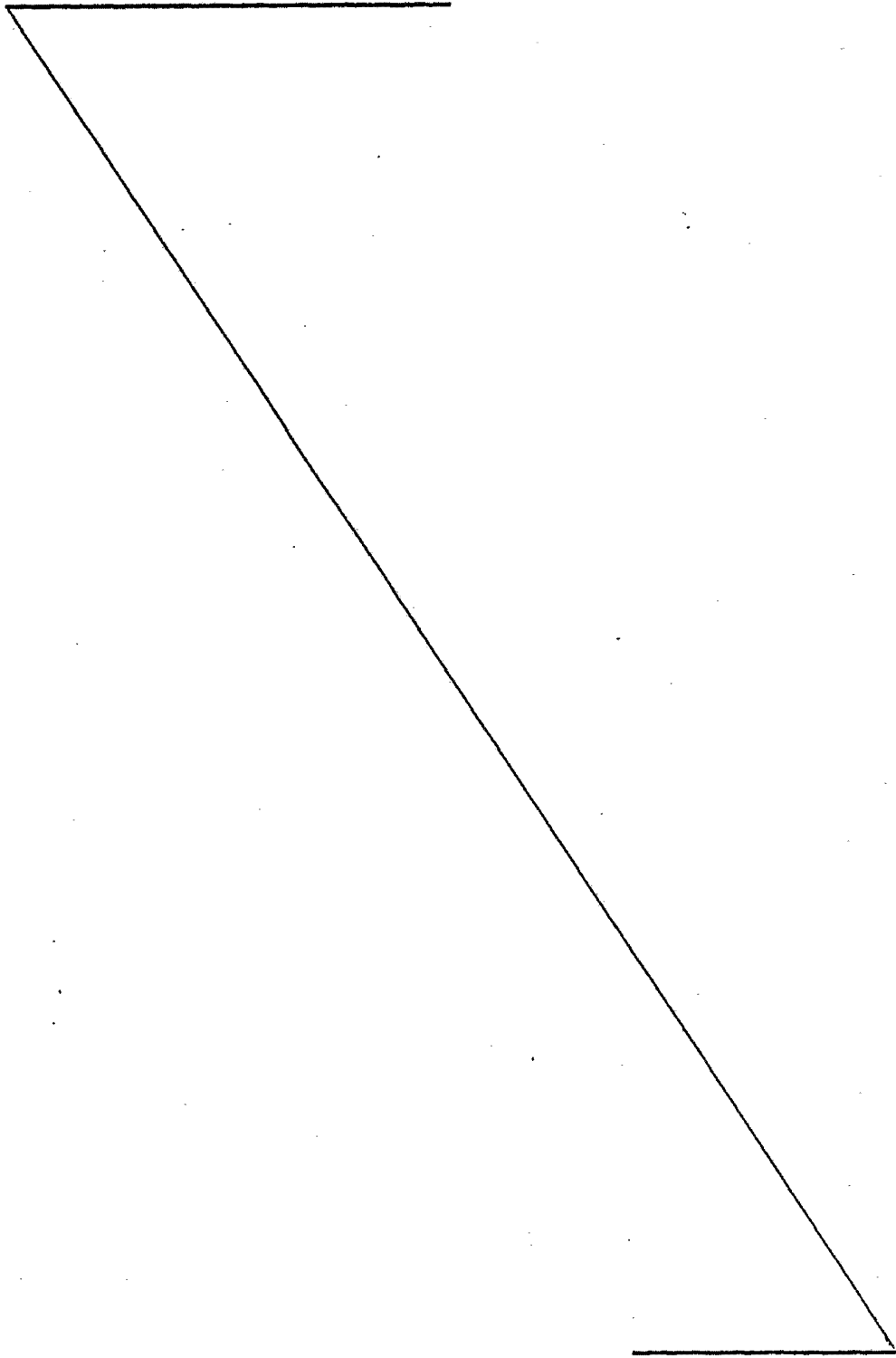
Los datos de la tabla V muestran que cuando se copolimeriza etileno con los catalizadores preparados por los procedimientos, como se describen en las solicitudes de patente USA Nos. de serie 892.322/012.720 (ejemplos A a C) y 892.325/014.414 (ejemplos D a G), se requiere una elevada concentración de comonomero (C_4/C_2) para producir copolímeros de una densidad dada. Cuando se copolimeriza etileno con los catalizadores preparados según la presente invención (ejemplos 8, 11, 9 y 3), se requieren concentraciones de comonomero sustancialmente inferiores para producir copolímeros con densidades comparables a los de las citadas solicitudes de patente USA.

La figura I muestra gráficamente el efecto de la relación molar de buteno-1/etileno sobre la densidad del polímero para los polímeros producidos mediante el empleo de los catalizadores de los ejemplos A a G (línea A), así como para los polímeros producidos mediante el empleo de los catalizadores de la presente invención, ejemplos 12, 8, 11, 9 y 3 (línea B).

Adicionalmente, los polímeros de la tabla V fueron conformados a películas mediante el proceso de película por soplado bajo condiciones de procesamiento comparables. Los polímeros producidos por el catalizador de la presente invención pudieron extruirse en un grado de producción mayor que los polímeros producidos por el catalizador descrito en las mencionadas solicitudes de patente USA. Esto se debe probablemente a la superior resistencia a la fusión de los polímeros de la presente invención.

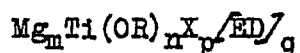
Descrita suficientemente la naturaleza de la invención así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

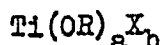


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento catalítico para la producción de un copolímero de etileno, con un catalizador que contiene Ti, en una productividad de ≥ 500.000 kg de polímero por kg de Ti, bajo una presión inferior a unos 71 kg/cm^2 relativos aproximadamente, obteniéndose dicho polímero en forma granulada y con una densidad de aproximadamente 0,91 a 0,94 y una relación de flujo en fundido de ≥ 26 a ≤ 40 ; caracterizado porque comprende copolimerizar etileno con al menos un monómero de alfa-olefina C_3 a C_8 , a una temperatura de 30 a 105°C aproximadamente, mediante contacto de la carga monomérica, en una zona de reacción en fase gaseosa, con partículas de un sistema catalítico que comprende una composición copulverizada activada de la siguiente composición empírica:

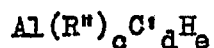


en donde m es ≥ 5 a ≤ 200 ; n es 0 ó 1; p es ≥ 10 a ≤ 400 ; q es > 0 a 3,0; R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{14} , o bien COR' , en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{14} ; X es Cl, Br, I o mezclas de los mismos; y ED es un compuesto donador de electrones, líquido, elegido entre ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, ésteres alifáticos, ésteres cíclicos, cetonas alifáticas y compuestos di- ó poli-amino, preparándose dicha composición por copulverización de un dihaluro de magnesio con un complejo obtenido por contacto de un compuesto de titanio de fórmula:



en donde R y X se definen como anteriormente y a es 0 ó 1, b es 2 a 4 inclusive y $a + b = 3$ ó 4, con un compuesto donador

de electrones ED, como anteriormente se ha definido, siendo dicha composición copulverizada o bien parcialmente activada con ≥ 0 a 35 moles de compuesto activador por mol de compuesto de titanio en dicha composición copulverizada, antes de alimentar la composición copulverizada activada a dicha zona de reacción, siendo entonces completamente activada en la zona de reacción con ≥ 10 a 400 moles de compuesto activador por mol de compuesto de titanio en dicha composición copulverizada; o bien completamente activada en la zona de reacción con ≥ 10 a 400 moles de compuesto activador por mol de compuesto de titanio en dicha composición copulverizada; teniendo dicho compuesto activador la fórmula:



en donde C^I es Cl o OR^{III}, R^{II} y R^{III} son iguales o diferentes y representan radicales hidrocarburo saturados C₁ a C₁₄; d es 0 a 1,5; e es 0 ó 1; y c + d + e = 3.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dihaluro de magnesio comprende MgCl₂.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho donador de electrones comprende al menos un éter.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho compuesto donador de electrones comprende tetrahidrofurano.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto donador de electrones comprende al menos un éster.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho compuesto donador de electrones comprende anisato de etilo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el complejo es $TiCl_4$.anisato de etilo.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el complejo es $TiCl_4$.THF.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el complejo es $TiCl_4$.2THF.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la copulverización se añade un diluyente inerte.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho diluyente inerte es carbonato de calcio.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al catalizador se añade un material soporte.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho material soporte es polietileno.

14.- 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.

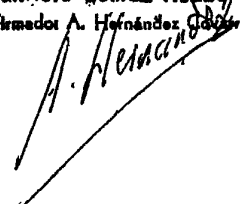
20 Esta memoria consta de 52hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

UNION CARBIDE CORPORATION.

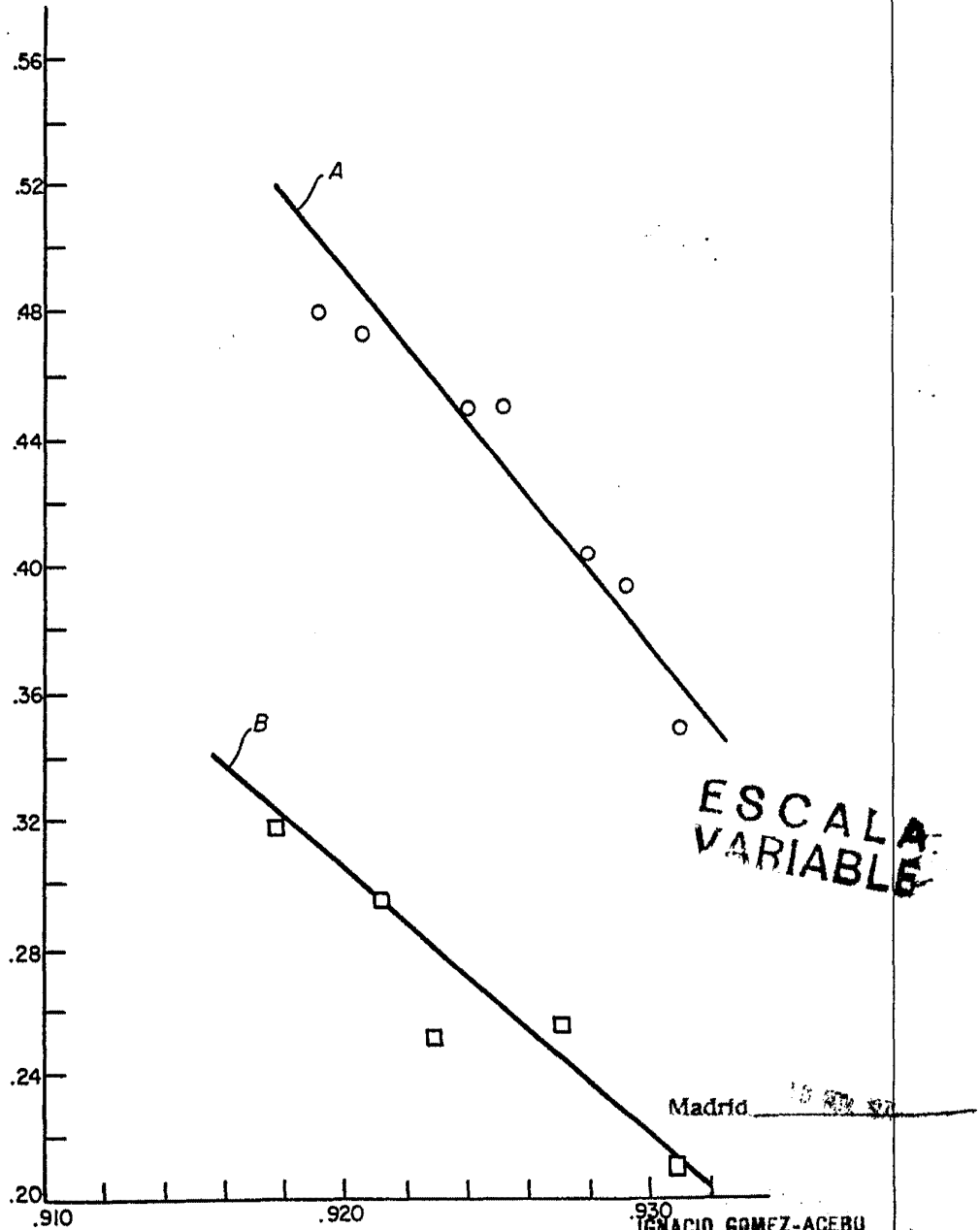
19 NOV 1970
IGNACIO GOMEZ-ACEBO

p. Firmado A. Hernández G. Substia



ESCALA
VARIABLE

FIG. 1

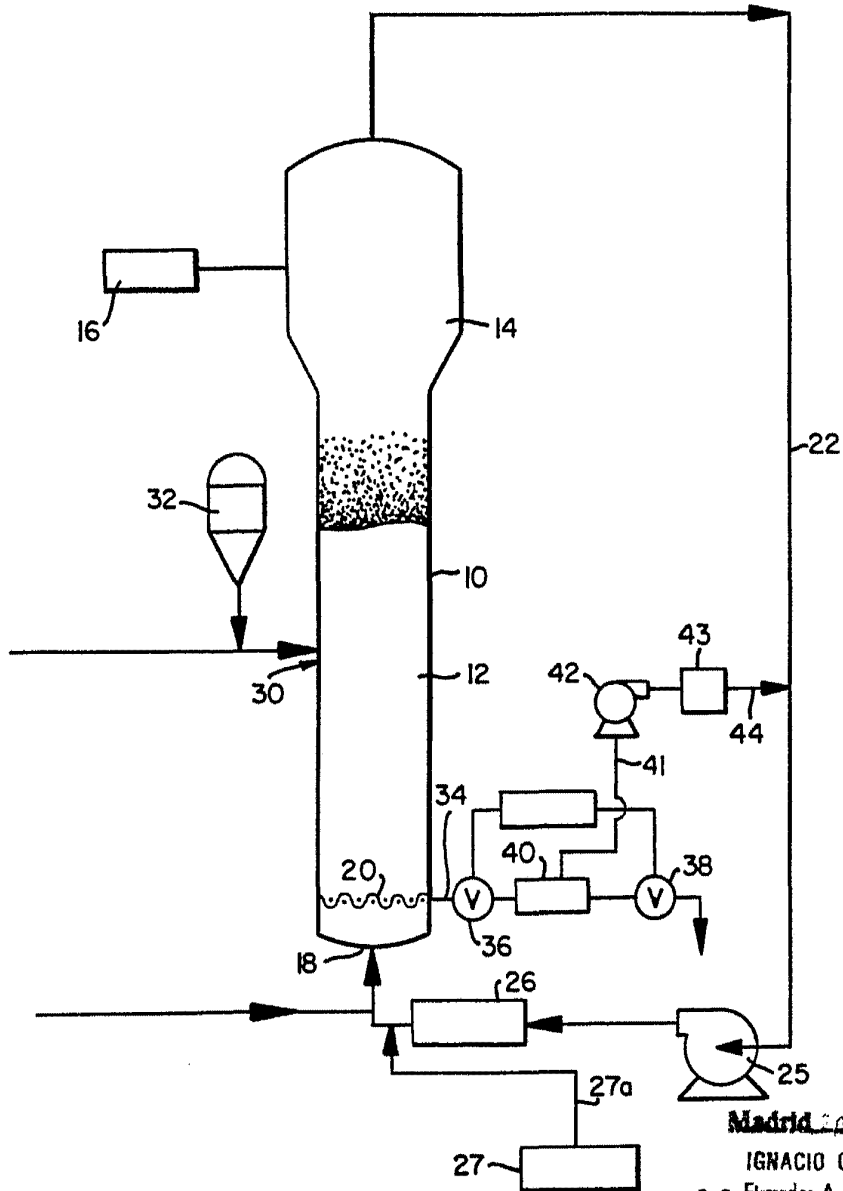


IGNACIO GOMEZ-ACEBU
p. p. Fleming A. Hernández / Covarrubias

[Handwritten signature]

ESCALA
VARIABLE

FIG. 2



Madrid

IGNACIO GÓMEZ-ACOSTA
p. p. Firmador A. Hernández Covarrubias

Hernández