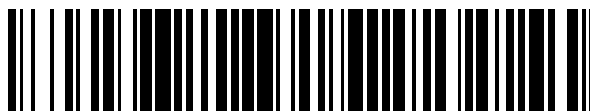


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 285**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2006 PCT/US2006/028160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2007 WO07015927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006 E 06787952 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.06.2023 EP 1907430**

54 Título: **Moldeo por soplado de resinas de polietileno**

30 Prioridad:

27.07.2005 US 190481

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

22.12.2023

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**CANN, KEVIN, J.;
EISINGER, RONALD, S.;
GOODE, MARK, G.;
MOORHOUSE, JOHN, H.;
MURE, CLIFF, R.;
JAKER, STEPHEN, P. y
APECETCHE, MARIA, A.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

DESCRIPCIÓN

Moldeo por soplado de resinas de polietileno

Campo de la invención

5 Esta patente se refiere a resinas de polietileno y procesos continuos de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa para fabricación de resinas de polietileno.

Antecedentes

La fabricación de resinas de polietileno en un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa ha sido objeto de una gran cantidad de esfuerzo y gastos de desarrollo.

10 Uno de los problemas en la utilización de un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa para producir resinas de polietileno es la fabricación de una resina con propiedades deseables, particularmente propiedades apropiadas para propósitos de moldeo por soplado, mientras se mantiene todavía una productividad alta y se evitan problemas de producción, v.g. estratificación y análogos. Por esta razón, sería deseable obtener un producto de resina con propiedades deseables, v.g. resistencia a la fisuración por estrés ambiental (ESCR) suficientemente alta e hinchamiento apropiado en la matriz, en tanto que se mantienen también altas productividades del catalizador, utilizando un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa.

15 La Patente U. S. No. 5.166.279 se refiere a procesos para la copolimerización en fase gaseosa de etileno, en los cuales se producen resinas de polietileno. Sin embargo, se dice que los procesos descritos en dicha Patente proporcionan productos con hinchamiento reducido en la matriz, en contraste con los procesos de esta invención, que proporcionan resinas de polietileno con hinchamiento aumentado en la matriz. Asimismo, los niveles de ESCR descritos son bajos en relación con las densidades de las resinas. Es decir, el índice ESCR (descrito más adelante) es inferior a 1,0. Adicionalmente, las productividades descritas del catalizador para temperaturas bajas del reactor son deficientes.

20 Procesos para polimerización de etileno en fase gaseosa se exponen en WO 01/77191, pero no se describen la ESCR ni el Hinchamiento en la Matriz.

25 Otras referencias de antecedentes incluyen las Patentes U.S. Núms. 2.825.721, 3.622.521, 3.779.712, 3.970.613, 4.011.382, 4.517.345, 4.540.755, 4.543.399, 4.564.660, 4.588.790, 4.621.952, 4.803.251, 4.933.149, 4.994.534, 5.965.675, 6.482.901 y 6.627.713; la Publicación de Solicitud de Patente U.S. No. 2002/0042482; EP 0 562 203 A, EP 0 562 204 A, EP 0 562 205 A, EP 0 640 625 A, EP 0 870 773 A, EP 1 207 170 A, EP 1 240 212 A y EP 1 303 546 A; WO 2001/30871, WO 2002/40556, WO 2002/42341, WO 2004/060923, y WO 2004/094489; y JP 2004-091739.

30 Sumario

35 En la presente memoria se dan a conocer diversos procesos, que incluyen procesos de polimerización continuos de lecho fluidizado en fase gaseosa para producir un copolímero de polietileno de alta densidad y alta resistencia, que comprenden (incluyen): poner en contacto monómeros que incluyen etileno y opcionalmente al menos un monómero distinto de etileno con partículas de catalizador fluidizadas en una fase gaseosa en presencia de hidrógeno gaseoso a una presión parcial de etileno de 689 kPa (100 psi) o mayor y una temperatura de polimerización de 120°C o inferior en donde está presente oxígeno en el intervalo de 10 a 500 partes por billón en volumen en base a la tasa de alimentación de etileno, para producir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,945 g/cc o mayor y un índice ESCR de 1,4 o mayor en el que las partículas de catalizador se preparan a una temperatura de activación de 700°C o inferior, y en el que las partículas de catalizador consisten esencialmente en sílice, cromo, y titanio.

40 En el proceso continuo de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado, el copolímero de polietileno puede tener un Die Swell de 80% a 100%.

En el proceso de polimerización continua en fase gaseosa, el proceso puede incluir:

- 45 (a) las partículas del catalizador incluyen un soporte de sílice que es poroso y tiene una superficie específica menor que 400 metros cuadrados por gramo;
- (b) las partículas de catalizador se han preparado por contacto del soporte de sílice con un compuesto de cromo en una vasija; elevación de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas secadas y aire seco a una temperatura final de activación de 650°C o inferior; mantenimiento de la temperatura de activación durante un periodo de 4 a 8 horas para formar partículas de catalizador activadas; disminución de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas de catalizador activadas; eliminación de aire del recipiente utilizando nitrógeno seco; y
- 50 (c) la resina de polietileno se produce a una temperatura de polimerización de 120° C o inferior;
- (d) la resina de polietileno se produce con una densidad aparente de 320,4 kg/m³ (20 libras/pie cúbico) o mayor;
- (e) la resina de polietileno tiene un índice ESCR de 1,4 o mayor;
- (f) la resina de polietileno tiene una densidad de 0,945 a 0,960 g/cc;

(g) la resina de polietileno tiene una distribución de pesos moleculares de 15 a 30.

El catalizador de las partículas de catalizador o las partículas de catalizador están constituidos esencialmente por sílice, cromo, y titanio.

5 En algunas de las realizaciones anteriores, el o los precursores del catalizador de las partículas de catalizador o precursor(es) de las partículas de catalizador no se pone(n) en contacto con un compuesto de alquilaluminio tal como un compuesto de trialkilaluminio, concretamente trietilaluminio, para formar el catalizador de las partículas de catalizador o las partículas de catalizador.

10 En cualquiera de las realizaciones anteriores, el catalizador de las partículas catalizadoras o las partículas catalizadoras no se activan por medio de un cocatalizador, por ejemplo, con un compuesto de alquilaluminio, tal como un compuesto de trialkilaluminio, es decir, trietilaluminio. Por el contrario, en cualquiera de las realizaciones anteriores, el catalizador de las partículas catalizadoras o las partículas catalizadoras se activan por calor como se describe con más detalle en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de un proceso para fabricación de resinas de polietileno.

15 Descripción detallada

A continuación se proporciona una descripción detallada, con objeto de hacer posible que una persona con experiencia ordinaria en la técnica de la fabricación de polietileno practique y utilice la invención reivindicada sin experimentación excesiva. Diversos términos que se utilizan en esta memoria se definen a continuación. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina a continuación, o en otro lugar de esta memoria, se da al mismo la definición más amplia que los expertos en la técnica pertinente hayan dado a dicho término basándose en cualquier definición o uso del término en uno o más publicaciones impresas o Patentes otorgadas, con inclusión de cualesquiera definiciones de diccionario.

25 En realizaciones específicas, algunas de las cuales se describen a continuación, las resinas de polietileno se obtienen por procesos particulares de polimerización, en los cuales se utilizan ingredientes y condiciones de proceso específicas. Por ejemplo, una resina de polietileno que tiene propiedades mejoradas (v.g., Resistencia elevada a la Fisuración por Estrés Ambiental (ESCR) e Hinchamiento en la Matriz deseable) puede obtenerse por contacto directo de monómeros que incluyen etileno y otros comonómeros (v.g., hexeno) en un reactor de lecho fluidizado, en presencia de oxígeno e hidrógeno, a una presión parcial de etileno elevada (v.g., 689 kPa (100 psi) y preferiblemente superior) utilizando una temperatura de polimerización (v.g. menor que 120°C, o menor que 118°C, o menor que 116°C, o menor que 115°C, o menor que 114°C, o menor que 113°C, o menor que 112°C, o menor que 111°C, o menor que 110°C, o menor que 109°C, o menor que 108°C, o menor que 107°C, o menor que 106°C, o menor que 105°C) con un catalizador particular que (a) incluye titanio junto con una pequeña cantidad de cromo (menor que 1,0% en peso y preferiblemente 0,50% en peso o inferior), (b) está soportado por una partícula de soporte porosa que está constituida esencialmente por sílice, (c) tiene una superficie específica baja (menor que 400 metros cuadrados por gramo) y (b) está activado de un manera específica que incluye control cuidadoso de la temperatura de activación, lo cual incluye utilizar una temperatura de activación dentro de un intervalo particular, v.g., mayor que 450°C pero menor que 700°C o 650°C y preferiblemente un intervalo más estrecho, como se especifica más adelante. Los expertos en la técnica apreciarán que a medida que se incorporan cantidades cada vez menores de comonómero (v.g. hexeno) en una polimerización, es decir, a medida que el producto polímero se aproxima y alcanza al homopolímero, la temperatura de la reacción aumentará por regla general. Se puede producir una resina de polietileno que tiene propiedades superiores, particularmente un polietileno útil para propósitos de moldeo por soplado. Al menos una de las propiedades superiores es un índice ESCR que es sustancialmente mayor que cuando no se utilizan ciertos elementos, como se demuestra en los ejemplos que siguen. Adicionalmente, la resina de polietileno se produce con productividades altas, v.g. 5000 kg/kg (5000 lb/lb) y mayores ((es decir kg de polímero por kg de catalizador) (o lo que es lo mismo, libras de polímero por libra de catalizador)).

Al menos una de las mejoras ofrecidas por los procesos descritos en la presente memoria consiste en proporcionar un polietileno que tiene una ESCR superior para una densidad dada, preferentemente una densidad comprendida dentro de cualquiera de los intervalos especificados en esta memoria. Está reconocido generalmente que la ESCR tiende a ser inversamente proporcional (aunque no en relación lineal) a la densidad, es decir que la ESCR tiende a ser generalmente mayor a medida que disminuye la densidad de la resina. Con los procesos de esta invención, sin embargo, se consigue una ESCR alta incluso cuando la densidad de la resina de polietileno es relativamente alta. Es decir, la producción de resinas de mayor densidad da como resultado una menor disminución de la ESCR. Esta mejora en el comportamiento de la ESCR puede caracterizarse en esta memoria por el índice ESCR, un parámetro definido más adelante. Asimismo, con los procesos de esta invención, las resinas de polietileno resultantes tienen niveles superiores de Hinchamiento en la Matriz. Por ejemplo, el aumento en la ESCR puede tender a reducir el Hinchamiento en la Matriz. En otros procesos, un Hinchamiento en la Matriz de la resina de polietileno empeora a menudo para ciertos niveles de ESCR. En cambio, con los procesos de esta invención puede obtenerse un Hinchamiento en la Matriz de 80% e incluso mayor, v.g. 80% y mayor, u 85% y mayor, o 90% y mayor, o 95% y mayor, siendo el límite superior deseable para el Hinchamiento en la Matriz 100%.

Una de las características de la operación exitosa del proceso es la utilización de una combinación de temperatura de activación relativamente baja para el catalizador y temperatura de polimerización relativamente baja. Por ejemplo, es importante el hecho de que el proceso utiliza un catalizador preparado a una temperatura de activación particular. Se ha descubierto, por ejemplo, que la utilización de una temperatura de activación mayor que cierto nivel, v.g. mayor que 650°C, o mayor que 700°C, o mayor que 750°C, puede conducir a catalizadores que tienen un efecto perjudicial sobre el polímero producido en el proceso en fase gaseosa, v.g., lo que conduce a un polímero con distribuciones de pesos moleculares más estrechas que lo deseado, junto con valores ESCR menores que los deseables. Por otra parte, una temperatura de activación que es demasiado baja, v.g., menor que 475°C, o menor que 450°C, puede conducir a catalizadores con productividades bajas. En ciertas realizaciones, se ha descubierto que una temperatura de activación más baja (inferior a 600°C) parece permitir mayores temperaturas de polimerización, en tanto que mantiene ESCR e Índice ESCR excelentes. No obstante, el control de la temperatura de activación del catalizador no es necesariamente suficiente, como se muestra por los resultados experimentales que siguen, y deben implementarse deseablemente otros factores, que incluyen proporcionar ciertas condiciones de proceso, preferiblemente presiones parciales de etileno altas y temperaturas de polimerización bajas. Como se muestra por los ejemplos, es la conversión correcta de los diversos factores lo que conduce a los resultados óptimos.

Con objeto de minimizar los pasos y la complejidad del proceso, es ventajoso que el producto final (es decir el polietileno que tiene las propiedades deseadas) se produzca como resultado de poner en contacto directamente los monómeros con las partículas de catalizador descritas en esta memoria, v.g., en una vasija de reactor vertical simple como se muestra en la figura 1, en oposición a poner primeramente en contacto los monómeros con las partículas de catalizador en un solo reactor para formar un prepolímero, y transferir luego dicho prepolímero a un reactor diferente para formar el polímero final. Asimismo, el material que entra en la vasija del reactor vertical experimenta preferiblemente una disminución en la velocidad a medida que pasa desde la sección con área de sección transversal baja a la sección con área de sección transversal alta. El catalizador, que está soportado sobre sílice porosa, incluye a la vez titanio y cromo, y el catalizador tiene cantidades de cromo bajas, v.g., inferiores a 1,0% en peso, o $\leq 0,7\%$ peso, o $\leq 0,5\%$ en peso, o $\leq 0,30\%$ en peso. Preferiblemente, la cantidad de cromo es menor que 1,0% en peso. Cuando se combina con otros factores, la polimerización descrita en esta memoria puede experimentar menos probablemente aglomeración y estratificación cuando las partículas de catalizador que están en contacto directo con los monómeros se cargan con tales niveles bajos de cromo, particularmente menores que 1,0% en peso, o menores que 0,50% en peso, o incluso inferiores.

En una realización, el catalizador se prepara no sólo utilizando temperatura de activación baja, sino también según un procedimiento controlado, ilustrado por lo siguiente. Un compuesto de cromo adecuado puede depositarse sobre un soporte apropiado, usualmente en solución acuosa. El soporte puede secarse para reducir o eliminar el agua antes del soporte, un compuesto de titanio adecuado y un líquido adecuado se mezclan entre sí. El soporte puede secarse para eliminar el líquido y depositar el compuesto de titanio sobre el soporte. A continuación, el soporte que contiene los compuestos de cromo y titanio puede calentarse en una vasija caliente adecuada, primeramente en nitrógeno a temperaturas inferiores, luego en un material que contiene oxígeno (v.g. aire u oxígeno puro) a una temperatura superior adecuada durante un tiempo adecuado.

Asimismo, se prefiere que la polimerización se realice a una presión parcial de etileno alta, v.g., a una presión parcial de etileno ≥ 689 kPa (100 psi), o ≥ 1034 kPa (150 psi); o ≥ 1379 kPa (200 psi), o ≥ 1724 kPa (250 psi), o ≥ 2068 kPa (300 psi). Adicionalmente, productividades ≥ 4000 kg/kg (4000 lb/lb) o ≥ 4500 kg/kg (4500 lb/lb), o ≥ 5000 kg/kg (5000 lb/lb) o ≥ 5500 kg/kg (5500 lb/lb), o ≥ 6000 kg/kg (6000 lb/lb), o ≥ 6500 kg/kg (6500 lb/lb) o ≥ 7000 kg/kg (7000 lb/lb), son un aspecto preferido del proceso descrito en esta memoria en sistemas de polimerización de lecho fluido en fase gaseosa, que tienen preferiblemente un tiempo de residencia de ≥ 2 horas, o $\geq 2,5$ horas, o ≥ 3 horas, o $\geq 3,5$ horas, a las presiones parciales de etileno arriba mencionadas.

Adicionalmente, para lograr un polietileno con una ESCR satisfactoria, cuando se utiliza comonomero, los comonomeros preferidos son 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o mezclas de los mismos.

Diferentes realizaciones específicas de los procesos, algunas de las cuales se exponen en ciertas reivindicaciones, incluyen (pero sin carácter limitante) las siguientes:

En uno o más de los procesos descritos en esta memoria, el índice ESCR de la resina de polietileno puede encontrarse en diversos niveles superiores a 1,4 v.g., 1,5 o superior; o 1,6 o superior; o 1,7 o superior; o 1,8 o superior; o 1,9 o superior; o 2,0 o superior; o 2,5 o superior; o 2,8 o superior, y dichos niveles del índice ESCR pueden combinarse con cualquiera de las niveles de ESCR y densidades medidos descritos en esta memoria.

En al menos una realización específica, la densidad del copolímero de polietileno está comprendida entre 0,950 y 0,965 g/cc.

En uno o más de los procesos descritos en esta memoria, el aumento de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas secadas a una temperatura de activación final, v.g. de 650°C (de cualquiera de las otras temperaturas de activación identificadas en esta memoria) incluye la elevación de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas secadas y aire seco a un tasa de 25 a 55°C por hora hasta la temperatura final de

activación, y la resina de polietileno se produce a cualquiera de las temperaturas de polimerización descritas en esta memoria, v.g., 100°C o inferior.

5 En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de esta memoria, el Hinchamiento Porcentual en la Matriz (Hinchamiento en la Matriz) de la resina de polietileno puede variar desde 80% a 100%, tal como 80% o mayor; u 85% o mayor; o 90% o mayor; o 95% o mayor, en todos los casos con un límite superior preferido de 100%. Ejemplos de intervalos de Hinchamiento en la Matriz son 81% y superior; u 83% y superior; u 85% y superior.

10 En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de esta memoria, las partículas de catalizador soportadas se preparan utilizando una temperatura de activación de 650°C o inferior; o inferior a 650°C; o 600°C o inferior; o 550°C o inferior; o 500°C o inferior.

En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de esta memoria, la ESCR de la resina de polietileno (10% Igepal) es 47 horas o mayor; o \geq 48 horas; o \geq 50 horas; o \geq 52 horas; o \geq 54 horas; o \geq 56 horas; o \geq 58 horas; o \geq 70 horas; o \geq 80 horas; o \geq 100 horas.

15 En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de la presente memoria, el cromo está presente en el catalizador en una cantidad menor que 1% en peso; o \geq 0,7% en peso; o \geq 0,5% en peso; o \geq 0,3% en peso.

En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de esta memoria, el monómero distinto de etileno es 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno, o mezclas de los mismos.

20 En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de esta memoria, la presión parcial de etileno es 689 kPa (100 psi) de etileno o mayor; u 862 kPa (125 psi) etileno o mayor; o 1034 kPa (150 psi) de etileno o mayor; o 1207 kPa (175 psi) de etileno o mayor; o 1379 kPa (200 psi) de etileno o mayor; o 1724 kPa (250 psi) de etileno o mayor; o 2068 kPa (300 psi) de etileno o mayor.

25 En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en otra parte de la presente memoria, la productividad del catalizador es de 4000 kg/kg (4000 lb/lb) o más; o \geq 4500 kg/kg (4500 lb/lb) o \geq 5000 kg/kg (5000 lb/lb); o \geq 5500 kg/kg (5500 lb/lb) o \geq 6000 kg/kg (6000 lb/lb); o \geq 6500 kg/kg (6500 lb/lb).

En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en cualquier otro lugar de esta memoria, la productividad del catalizador es 4000 kg/kg (4000 lb/lb); o mayor (o cualquiera de las productividades indicadas anteriormente) con un tiempo de residencia de 2 horas o más; o \geq 2,5 horas; o \geq 3 horas; o \geq 3,5 horas; o \geq 4 horas.

30 En uno o más de los procesos arriba descritos o en cualquier otro lugar de la presente memoria, la ratio molar H₂/ C₂ en el gas de ciclo es 0,01 o mayor; o \geq 0,015; o \geq 0,02; o \geq 0,03; o \geq 0,05; o \geq 0,10; o \geq 0,15; o \geq 0,20.

En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en cualquier otro lugar de esta memoria, los monómeros se dirigen a través de uno o más reactores que incluyen al menos una primera sección que tiene un primer diámetro y una segunda sección que tiene un segundo diámetro, en donde el segundo diámetro es mayor que el primer diámetro.

35 En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en cualquier otro lugar de esta memoria, está presente oxígeno en el intervalo de aproximadamente 10 a 500 partes por billón en volumen basadas en la tasa de alimentación de etileno.

40 En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en cualquier otro lugar de esta memoria, la superficie específica del soporte del catalizador es menor que 400 metros cuadrados por gramo, o \leq 380 metros cuadrados por gramo; o \leq 360 metros cuadrados por gramo.

En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en cualquier otro lugar de la presente memoria, la resina de polietileno se produce con una densidad aparente de 320 kg/m³ (20 lb/ft³) o mayor; o \geq 368 kg/m³ (23 lb/ft³); o \geq 401 kg/m³ (25 lb/ft³); o \geq 433 kg/m³ (27 lb/ft³).

45 En uno o más de los procesos descritos anteriormente o en cualquier otro lugar de la presente memoria, la polimerización se conduce en presencia de trialkil-aluminio tal como trietil-aluminio (TEAL).

Preparación del catalizador

50 Ciertas reivindicaciones hacen referencia a un catalizador que incluye cromo y titanio. Catalizadores que contienen cromo y titanio, útiles para fabricar las resinas de polietileno de esta invención, se ilustran por los catalizadores descritos en la Patente U.S. 4.011.382, excepto que no se utiliza fluoruro en ciertas realizaciones de esta invención. El texto de dicha Patente en lo que respecta a los catalizadores y la polimerización en fase gaseosa se incorpora por la presente por referencia excepto que para los catalizadores descritos en esta memoria no se requiere fluoruro.

Un catalizador preferido para la invención de esta memoria es un catalizador basado en óxido de cromo (CrO₃) que

puede formarse, en general, por deposición de un compuesto de cromo adecuado y un compuesto de titanio adecuado sobre un soporte, seguido por activación de la composición resultante por calentamiento de la misma en un material que contiene oxígeno (v.g., aire u oxígeno puro) a una temperatura adecuada durante un tiempo adecuado (descrito más adelante).

- 5 El compuesto de cromo y el compuesto de titanio pueden depositarse sobre el soporte a partir de soluciones de los mismos y en cantidades tales que proporcionen, después del paso de activación, los niveles deseados de Cr y Ti en el catalizador. Después que los compuestos se disponen sobre el soporte y se activa el mismo, resulta un material particulado pulverulento y que fluye libremente.

- 10 El orden de adición del compuesto de cromo y el compuesto de titanio al soporte no es crítico, pero se prefiere que todos los componentes se añadan antes de la activación del catalizador compuesto, y asimismo que el soporte se seque para reducir o eliminar el agua antes de la adición del compuesto de titanio al mismo.

Después de la activación, el catalizador soportado contiene preferiblemente, basado en el peso combinado del soporte y el cromo y titanio contenidos en él, (a) 0,1 a 1,5, y preferiblemente 0,2 a 1,0, y muy preferiblemente 0,3 a 0,7 por ciento en peso de Cr; y (b) 1,5 a 9,0, y preferiblemente 3,0 a 5,0, por ciento en peso de titanio.

- 15 Compuestos de cromo. Un compuesto de cromo adecuado incluye CrO_3 , o cualquier compuesto de cromo que sea calcinable para dar CrO_3 en las condiciones de activación empleadas. Al menos una porción del cromo en el catalizador activado soportado puede encontrarse en estado hexavalente. Compuestos de cromo distintos de CrO_3 se exponen en las Patentes U.S. Nos. 2.825.721 y 3.622.521, e incluyen acetil-acetonato crómico, nitrato crómico, acetato crómico, cloruro crómico, sulfato crómico, y cromato de amonio. Compuestos de cromo solubles en agua, tales como CrO_3 y acetato crómico, son los compuestos preferidos para uso en la deposición del compuesto de cromo sobre el soporte a partir de una solución del compuesto. Pueden utilizarse también compuestos de cromo solubles en disolventes orgánicos.

- 25 Compuestos de titanio. Puede utilizarse cualquier compuesto de titanio adecuado; incluyéndose particularmente aquéllos que pueden calcinarse para dar TiO_2 en las condiciones de activación empleadas, y con inclusión de los expuestos en la Patente U.S. No. 3.622.521 y la Solicitud de Patente de los Países Bajos 72-10881. Estos compuestos incluyen aquéllos que tienen las estructuras $(\text{R}')_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$ y $(\text{RO})_m\text{Ti}(\text{OR}')_n$ donde m es 1, 2, 3 ó 4; n es 0, 1, 2 ó 3 y $m + n = 4$, y donde R es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , arilo o cicloarilo, y combinaciones de los mismos, y análogos, en donde: R' es R, ciclopentadienilo, y grupos alquenoilo C_2 a C_{12} . Estos compuestos incluyen también aquéllos que tienen las estructuras TiX_4 en donde X es cloro, bromo, flúor o yodo. De acuerdo con ello, compuestos de titanio adecuados incluyen tetracloruro de titanio, tetraisopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio. Los compuestos de titanio se depositan más convenientemente sobre el soporte a partir de una solución de los mismos en un disolvente hidrocarbonado. El titanio (como Ti) está presente en el catalizador, con respecto al Cr (como Cr), en una ratio molar de un a 100, y preferiblemente de 4 a 18.

- 35 Soportes de sílice. Se utiliza como soporte del catalizador un soporte de óxido inorgánico, preferiblemente sílice. Los óxidos inorgánicos son necesariamente materiales porosos, v.g., aquéllos que tienen una superficie específica que es menor que 400 metros cuadrados por gramo, o menor que 380, o menor que 360 metros cuadrados por gramo. Los óxidos inorgánicos tienen un tamaño de partícula comprendido entre 10 y 200 μm (micrómetros) en una realización, y preferiblemente de 10 a 90 μm (micrómetros). Aunque el óxido inorgánico preferido es sílice, se contempla que en ciertas situaciones, los óxidos inorgánicos pueden ser también (o incluir) alúmina, dióxido de torio, dióxido de zirconio y otros óxidos inorgánicos comparables, así como mezclas de tales óxidos.

- 40 Aunque puede utilizarse cualquier grado de soporte para uso con cromo, una de las sílices preferidas es W.R. Grace's grado 955, o cualquier otra sílice que tenga una superficie específica de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros de aproximadamente 1,75 cc por gramo, y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 40 μm (micrómetros). Una sílice que contiene cromo adecuada tiene aproximadamente 0,5% en peso de cromo con una superficie específica de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros de aproximadamente 1,45 cc por gramo y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 40 μm (micrómetros) (v.g. W.R. Grace's grado 957HS).

- 45 Cuando se utilizan soportes de grado 955 o 957HS, temperaturas de activación más altas que un nivel determinado, v.g. aproximadamente 700°C, pueden conducir a catalizadores que producen polímero con distribuciones más estrechas de pesos moleculares, junto con valores ESCR bajos.

- 50 Secado. El soporte del catalizador que tiene el cromo depositado sobre él se seca preferiblemente para reducir o eliminar agua antes de ponerse en contacto con el compuesto de titanio. Esto puede hacerse por aplicación de calor de manera convencional, o de otro modo por secado del soporte del catalizador con un gas inerte seco (v.g., nitrógeno) o aire seco antes de su utilización. En general, la temperatura de secado preferida es 140 a 300°C, y un tiempo de secado preferido es 2 a 4 horas, donde el secado puede conducirse haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través del soporte del catalizador.

Activación. La temperatura de activación del catalizador puede ser 700°C o inferior, pero para eficiencia superior está comprendida preferiblemente dentro de un intervalo que tiene un límite superior de (es decir, es menor que o igual a)

650°C o 600°C, o 550°C, o 500°C, con un límite inferior de (es decir, es mayor que o igual a) 350°C, o 400°C, o 450°C, pudiendo seleccionarse el intervalo utilizando cualquiera de las combinaciones de dichos límites superior e inferior. El tiempo de activación del catalizador a o cerca de la temperatura de activación está comprendido dentro de un intervalo que tiene un límite superior de 10 horas, u 8 horas, o 7 horas, o 6 horas, con un límite inferior de una hora, o 2 horas, o 3 horas o 4 horas. Requerimientos adicionales para los tiempos de activación se exponen más adelante. Sin embargo, se ha descubierto que, sorprendentemente, puede obtenerse un polietileno que tiene propiedades excelentes cuando se utiliza un intervalo particular de temperatura de activación del catalizador en combinación con un intervalo particular de temperatura de polimerización, en un ambiente de fase gaseosa, v.g., inferior a 750°C, o 700°C, o 650°C, o 600°C. La combinación de aproximadamente una temperatura de activación de 600°C ($\pm 100^\circ\text{C}$) y aproximadamente 6 horas del tiempo de activación (± 30 minutos) es muy preferida, aunque son también beneficiosas combinaciones similares basadas en las temperaturas y tiempos anteriores.

Polimerización

Haciendo referencia a la Figura 1, una sección de polimerización ilustrativa 150 puede incluir un reactor 160 en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga 175 (representándose sólo uno de ellos), tanques de compensación 180 (representándose solamente uno), y compresores de reciclo 190 (representándose solamente uno). La sección de polimerización 150 puede incluir también varios reactores 160 dispuestos en serie, en paralelo, o configurados independientemente de los otros reactores, teniendo cada reactor sus propios tanques asociados 175, 180 y compresores 190 o alternativamente, compartiendo uno cualquiera o más de los tanques 175, 180 y compresores 190 asociados. Por simplicidad y facilidad de descripción, las realizaciones de la invención se describirán ulteriormente en el contexto de un solo tren de reactores.

En una o más realizaciones, el reactor 160 puede incluir una zona de reacción 162 en comunicación fluida con una zona de reducción de la velocidad 164. La zona de reacción 162 puede incluir un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y en modificación en la forma de alimentación de complemento y fluido de reciclo a través de la zona de reacción 162.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1, una corriente de alimentación 105 puede dirigirse a la entrada de la tubería de ciclo delante de la soplante, pero puede dirigirse también a cualquier punto en el sistema de polimerización que incluye el lecho fluido del reactor, la sección expandida o la tubería de ciclo antes o después del refrigerante como se representa con localización alternativa de la corriente de alimentación 147. El término "corriente de alimentación", como se utiliza en esta memoria, hace referencia a una materia prima, esté en fase gaseosa o en fase líquida, utilizada en un proceso de polimerización para producir un producto polímero. Por ejemplo, una corriente de alimentación puede ser cualquier monómero olefínico con inclusión de alquenos sustituidos e insustituidos que tienen 2 a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, estireno, y derivados de los mismos. La corriente de alimentación incluye también gases no olefínicos tales como nitrógeno e hidrógeno. Las alimentaciones pueden entrar en el reactor en localizaciones múltiples y diferentes. Por ejemplo, los monómeros pueden introducirse en la zona de polimerización de diversas maneras que incluyen inyección directa a través de una tobera (no representada en el dibujo) en el lecho. La corriente de alimentación puede incluir adicionalmente uno o más alcanos no reactivos que pueden condensarse en el proceso de polimerización para eliminar el calor de reacción. Alcanos no reactivos ilustrativos incluyen, pero sin carácter limitante, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos y derivados de los mismos.

Para el propósito de polimerización con catalizadores de tipo óxido de cromo, la ratio molar gaseosa de hidrógeno a etileno en el reactor está comprendida típicamente en el intervalo de 0 a 0,5, más típicamente en el intervalo de 0,01 a 0,4 y muy típicamente en el intervalo de 0,03 a 0,3. Una realización preferida incluye la adición de hidrógeno gaseoso. El uso de hidrógeno afecta al peso molecular y la distribución del polímero, e influye finalmente en las propiedades del polímero.

El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, tal como son creadas por la percolación del gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual a o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área de la sección transversal. Por tanto, la misma es dependiente de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción 162, la velocidad superficial del gas a través del lecho tiene que exceder del flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad mínima de flujo. Ordinariamente, la velocidad superficial del gas no excede de 1,5 m/s (5,0 pies/s) y usualmente son suficientes no más de 0,76 m/s (2,5 pies/s).

En general, la ratio de altura a diámetro de la zona de reacción 162 puede variar en el intervalo de un a 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a ratios mayores o menores y depende de la capacidad de producción deseada. El área de la sección transversal de la zona de reducción de la velocidad 164 está comprendida típicamente dentro del intervalo de 2 a 3 multiplicado por el área de la sección transversal de la zona de la reacción 162.

La zona de reducción de la velocidad 164 tiene un diámetro interior mayor que la zona de reacción 162. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de la velocidad 164 ralentiza la velocidad del gas debido al área incrementada de la sección transversal. Esta reducción en la velocidad del gas hace descender las partículas arrastradas en el lecho, dejando que fundamentalmente sólo fluya gas fuera del reactor 160. Dicho gas que sale por la cabeza del reactor 160 es la corriente de gas de reciclaje 149.

La corriente de reciclaje 149 se comprime en un compresor 190 y se hace pasar luego a través de una zona de intercambio de calor donde se retira calor antes que la misma retorne al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un cambiador de calor 192 que puede ser de tipo horizontal o vertical. Si se desea, pueden emplearse varios cambiadores de calor para reducir la temperatura de la corriente de gas de reciclaje en etapas sucesivas. Es asimismo posible localizar el compresor aguas abajo del cambiador de calor o en un punto intermedio entre varios cambiadores de calor. Después del enfriamiento, la corriente de reciclaje se hace volver al reactor 160. La corriente de reciclaje enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferiblemente, la corriente de reciclaje se devuelve al reactor 160 y al lecho fluidizado a través de una placa de distribución de gas 195. Un deflector de gas 196 está instalado preferiblemente a la entrada del reactor a fin de prevenir que las partículas de polímero contenidas se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y a fin de evitar la acumulación de líquido en el fondo del reactor y facilitar así las transiciones fáciles entre los procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y aquellos que no lo contienen, y viceversa. Un deflector ilustrativo adecuado para este propósito se describe en las Patentes U.S. Nos. 4.933.149 y 6.627.713.

Una composición precursora activada con o sin un modificador de aluminio-alquilo (al que se hace referencia colectivamente en lo sucesivo como catalizador) se almacena preferiblemente para servicio en un depósito de catalizador 155 bajo una capa protectora de un gas que es inerte frente al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. Preferiblemente, el depósito de catalizador 155 está equipado con un alimentador adecuado para alimentar continuamente el catalizador al reactor 160. Un depósito de catalizador ilustrativo se muestra y se describe en la Patente U.S. No. 3.779.712, por ejemplo. Un gas que es inerte frente al catalizador, tal como nitrógeno o argón, se utiliza preferiblemente para transportar el catalizador al lecho. Preferiblemente, el gas portador es el mismo que el gas de la capa protectora utilizada para almacenar los catalizadores en el depósito de catalizador 155. En una realización, el catalizador es un polvo seco y el alimentador de catalizador comprende un disco dosificador rotativo. En otra realización, el catalizador se proporciona como un lodo en aceite mineral o hidrocarburo líquido o una mezcla tal como por ejemplo propano, butano, isopentano, hexano, heptano u octano. Un depósito de catalizador ilustrativo se muestra y se describe en WO 2004094489. El lodo de catalizador puede suministrarse al reactor con un fluido portador, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón o un líquido tal como por ejemplo isopentano u otro alcano C3 a C8. Es posible modificar el catalizador durante el suministro al reactor a lo largo de la tubería de adición de alimentación con los modificadores de aluminio-alquilo, que se describen en otro lugar de esta memoria.

El catalizador se inyecta en un punto del lecho en el que tiene lugar una mezcla satisfactoria con las partículas de polímero. Por ejemplo, el catalizador se inyecta en el lecho en un punto situado por encima de la placa de distribución 195. La inyección del catalizador en un punto superior a la placa de distribución 195 proporciona una operación satisfactoria de un reactor de polimerización en lecho fluidizado. La inyección del catalizador en el área situada bajo la placa de distribución 195 podría causar el comienzo de la polimerización en dicha área y causar eventualmente obstrucción de la placa de distribución 195. La inyección directamente en el lecho fluidizado favorece la distribución del catalizador uniformemente a través del lecho y tiende a evitar la formación de puntos localizados de concentración alta de catalizador que pueden causar la formación de "puntos calientes". La inyección del catalizador en el reactor 160 por encima del lecho puede dar como resultado un arrastre excesivo de catalizador a la tubería de reciclaje 149, donde podría producirse polimerización conduciendo a la obstrucción de la tubería 149 y el cambiador de calor 192.

El compuesto modificador (v.g., un compuesto de aluminio-alquilo, un ejemplo ilustrativo no limitante del cual es aluminio-trietilo), puede añadirse al sistema de reacción sea directamente en el lecho fluidizado o corriente abajo del cambiador de calor 192, en cuyo caso el modificador se alimenta al sistema de reciclaje desde un dispensador 156. La cantidad de modificador añadida al reactor de polimerización cuando se utiliza el catalizador de óxido de cromo y particularmente el catalizador basado en óxido de cromo titanado puede estar comprendida, hablando en términos amplios, dentro del intervalo de 0,005 a 10 de modificador a cromo sobre una base molar, o dentro de límites más estrechos en el intervalo de 0,01 a 5 e incluso más estrechamente en el intervalo de 0,03 a 3 y del modo más restrictivo en el intervalo de 0,05 a 2.

La reacción de polimerización se conduce sustancialmente en ausencia de venenos del catalizador tales como humedad, oxígeno, monóxido de carbono y acetileno. Se añade luego al reactor oxígeno en concentraciones muy bajas para alterar la estructura del polímero y sus características de eficiencia de producto. El oxígeno se añade en una concentración relativa a la tasa de alimentación de etileno al reactor de 10 a 500 ppbv.

Con objeto de alcanzar los intervalos de densidad deseados en los copolímeros es necesario copolimerizar bastante cantidad de los monómeros con etileno para alcanzar un nivel desde 0 a cualquier valor comprendido entre 5 y 10% en peso del comonómero en el copolímero. La cantidad de comonómero necesaria para alcanzar este resultado dependerá del o de los comonómeros particulares que se empleen, la temperatura de activación del catalizador y su

formulación. La ratio del comonomero a etileno se controla para obtener la densidad de resina deseada del producto copolímero.

5 Puede utilizarse un analizador de gases 151 para determinar la composición de la corriente de reciclo y la composición de la corriente de alimentación de complemento 105 y 147 puede ajustarse según ello para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción 162. El analizador de gases 151 puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición de la corriente de reciclo para mantener las ratios de los componentes de la corriente de alimentación. Un equipo de este tipo está disponible comercialmente de una amplia diversidad de fuentes. El analizador de gases 151 puede estar posicionado para recibir el gas procedente de un punto de toma de muestras localizado entre la zona de reducción de la velocidad 164 y el cambiador de calor 192.

10 La tasa de producción de polímero en el lecho depende de la tasa de inyección de catalizador y la concentración del o de los monómeros en la zona de reacción. La tasa de producción se controla convenientemente por ajuste de la tasa de inyección de catalizador. Dado que cualquier cambio en la tasa de inyección de catalizador cambiará la velocidad de reacción y por tanto la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclo que entra en el reactor se ajusta para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclo es, por supuesto, útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho a fin de permitir que el operador o un sistema de control automático convencional realice un ajuste adecuado en la temperatura de la corriente de reciclo.

15 En un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene esencialmente a una altura constante por retirada de una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polímero particulado. Dado que la velocidad de generación de calor está relacionada directamente con la velocidad de formación de producto, una medida del aumento de temperatura del fluido a través del reactor (la diferencia entre la temperatura de entrada del fluido y la temperatura de salida del fluido) es indicativa de la velocidad de formación de polímero particulado para una velocidad constante del fluido si no está presente líquido vaporizable alguno o si está presente únicamente una producción insignificante del mismo en el fluido de entrada.

20 A la descarga del producto polímero particulado del reactor 160, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la tubería de reciclo 149. Existen numerosas maneras conocidas en la técnica para realizar esta separación. En una o más realizaciones, el fluido y el producto abandonan el reactor 160 y entran en los tanques de descarga de producto 175 (uno de los cuales se representa) a través de la válvula 177, la cual puede ser una válvula esférica diseñada para producir una restricción mínima del flujo cuando se abre. Posicionadas por encima y por debajo del tanque de descarga de producto 175 se encuentran válvulas convencionales 178 y 179. La válvula 179 permite el paso de producto a los tanques de compensación de producto 180 (de los cuales se representa solamente uno).

25 En un modo de operación típico, la válvula 177 está abierta y las válvulas 178, 179 están en posición cerrada. El producto y el fluido entran en el tanque de descarga de producto 175. La válvula 177 se cierra y se deja que el producto se sedimente en el tanque de descarga de producto 175. Se abre luego la válvula 178 permitiendo que el fluido fluya desde el tanque de descarga de producto 175 al reactor 162. Se cierra luego la válvula 178 y se abre la válvula 179, con lo que cualquier producto contenido en el tanque de descarga de producto 175 fluye al tanque de compensación de producto 180. Se cierra luego la válvula 179. Se descarga a continuación el producto del tanque de compensación de producto 180 a través de la válvula 184. El producto puede purgarse ulteriormente para eliminar los hidrocarburos residuales y transportarse al almacenamiento o a la preparación de composiciones. La secuencia de tiempos particular de las válvulas 177, 178, 179, y 184 se realiza mediante el uso de controladores convencionales programables que son bien conocidos en la técnica.

30 Otro sistema preferido de descarga de producto que puede emplearse alternativamente es el expuesto y reivindicado en la Patente U.S. No. 4.621.952. Un sistema de este tipo emplea al menos un par (paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase gaseosa separada que retorna de la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor próximo al extremo superior del lecho fluidizado.

35 El reactor de lecho fluidizado está equipado con un sistema de ventilación adecuado (no representado) para permitir la ventilación del lecho durante la puesta en marcha y la parada. El reactor no requiere el uso de agitación y/o rascado de las paredes. La tubería de reciclo 149 y los elementos de la misma (compresor 190, cambiador de calor 192) tienen una superficie deseablemente lisa y exenta de obstrucciones innecesarias a fin de no impedir el flujo del fluido de reciclo o las partículas arrastradas.

40 Pueden utilizarse diversas técnicas para prevención del ensuciamiento del reactor y la aglomeración de polímero. Ilustrativas de estas técnicas son la introducción de material particulado finamente dividido a fin de prevenir la aglomeración, como se describe en las Patentes U.S. Nos. 4.994.534 y 5.200.477; la adición de productos químicos generadores de cargas negativas para compensar voltajes positivos o la adición de productos químicos generadores de cargas positivas para neutralizar potenciales de voltaje negativos como se describe en la Patente U.S. No.

4.803.251. Pueden añadirse también sustancias antiestáticas, sea continua o intermitentemente para prevenir o neutralizar la generación de cargas electrostáticas. La operación en modo de condensación tal como se describe en las Patentes U.S. Nos. 4.543.399 y 4.566.790 puede utilizarse también para favorecer la eliminación de calor del reactor de polimerización en lecho fluido.

5 Las condiciones para las polimerizaciones varían dependiendo de los monómeros, los catalizadores y la disponibilidad de equipo. Las condiciones específicas son conocidas o pueden ser deducidas fácilmente por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la temperaturas están comprendidas dentro del intervalo que va desde -10°C a 120°C, a menudo 15°C a 110°C. Las presiones están comprendidas dentro del intervalo que va desde 10.000 Pa a 10.000.000 Pa (0,1 bar a 100 bar), tal como 500.000 Pa a 5.000.000 Pa (5 bar a 50 bar) por ejemplo. Detalles adicionales de la polimerización pueden encontrarse en la Patente U.S. No. 6.627.713.

Procedimientos de Test

15 Deberían utilizarse los procedimientos de test que siguen para obtener los valores numéricos para ciertas propiedades y características que se indican en las reivindicaciones, v.g. ESCR, densidad, productividad, contenido de cromo, o índices de fusión, aunque debe entenderse que dichos valores hacen referencia también a cualesquiera resultados obtenidos por otros procedimientos de test o de medición que podrían no describirse necesariamente en esta memoria, con tal que dichos otros procedimientos de test o de medición se publiquen, v.g., en al menos una Patente, Solicitud de Patente o publicación científica. Asimismo, debe entenderse que los valores expuestos en las reivindicaciones pueden tener cierto grado de error asociado con su medición, sea error experimental, de equipo, o de operador; y que cualquier valor en la reivindicación es sólo aproximado, y abarca valores que son (±) 10% o incluso 20% respecto al valor medido.

Los valores ESCR están basados en ASTM D1693, condición B. el aditivo utilizado es Igepal CO-630 al 10% en agua o Igepal CO-630 al 100% a no ser que se especifique otra cosa.

25 Como se ha indicado arriba, la ESCR de cualquier resina de polietileno formada por cualquiera de los procesos reivindicados en esta memoria es mayor que la ESCR de las resinas de polietileno formadas por otros procesos, particularmente en fase gaseosa descrito en US 5.166.279, que se llevan a cabo en un lecho fluidizado, con tal que las dos resinas que se comparan para ESCR tengan las mismas densidades. Generalmente, para cualquier polietileno, la ESCR tiende a ser mayor para materiales de menor densidad. De acuerdo con lo anterior, por ejemplo, un polietileno formado con una densidad de 0,950 g/cc tenderá a tener una ESCR mayor que un polietileno formado con una densidad de 0,960 g/cc. Por esta razón, para hacer una operación apropiada, la ESCR precisa ser ajustada para compensar cualquier diferencia de densidad. Dicha comparación puede realizarse utilizando un parámetro al que se hace referencia en esta memoria como el "Índice ESCR", un valor derivado empíricamente que combina la ESCR medida de una resina de polietileno con su densidad. El índice ESCR se define en esta memoria como la ESCR medida (10% Igepal) dividida por el producto de 0,0481 y (Densidad)⁻¹⁴².

Los valores de densidad están basados en ASTM D1505.

35 Los valores del Índice de Fluidez (I21) están basados en ASTM D1238, realizado a 190°C, con un peso de 21,6 kg; la designación estándar para dicha medida es 190/21.60.

Los valores del Índice de Fusión (I2) están basados en ASTM D1238, realizado a 190°C, con un peso de 2,16 kg; la designación estándar para dicha medida es 190/2.16.

40 Las medidas SEC se proporcionan según el procedimiento siguiente, utilizando un instrumento de Polymer Laboratories; Modelo HT-GPC-220, Columnas Shodex, Temperatura de Ejecución: 140°C, Estándar de Calibración: atribuible a NIST, Disolvente: 1,2,4-Triclorobenceno.

45 La ratio de Hinchamiento en la Matriz S_r se define como el diámetro del extrudato dividido por el diámetro de la matriz, D_e/D₀, en la que D_e y D₀ son los diámetros del extrudato y la matriz, respectivamente. El hinchamiento porcentual en la matriz (% DS) de las composiciones de polietileno se calculó utilizando el procedimiento siguiente. Las composiciones se extrudieron a 190°C y con una intensidad de cizallamiento de 997,2 s⁻¹. El cilindro del reómetro utilizado en este experimento tiene un diámetro de orificio de 9,5504 mm. La velocidad del pistón se mantuvo a 82 mm/min. El polímero se pasó a una velocidad constante a través de una matriz capilar de 20 mm de longitud y un mm de diámetro. Se midió el tiempo (t) en segundos para extrudir una varilla de 15,24 cm de longitud. La ratio de hinchamiento S_r se calcula como sigue:

$$S_r = 0.9044 \cdot \sqrt{t}$$

50

en el que t = tiempo para extrudir una varilla de 15,24 cm
El hinchamiento porcentual en la matriz (% DS) se define como (D_e/D₀ - 1)*100.

Ejemplos

Se prepararon muestras de resina de polietileno utilizando catalizadores fabricados utilizando temperaturas de activación diferentes, y utilizando también condiciones de polimerización diferentes, como se indica en las Tablas 1 y 2 siguientes. Todos los ejemplos son productos de moldeo por soplado producidos en un reactor piloto de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa. Estos ejemplos ilustran la mejora en la ESCR de una resina de polietileno cuando se utilizan ciertas especificaciones del catalizador y condiciones del proceso de reacción.

Los catalizadores empleados en los ejemplos se prepararon como sigue. Aproximadamente 500 gramos de un soporte de sílice porosa que contenía 2,5% en peso de acetato de cromo, que equivale a 0,5% de contenido de Cr (cromo de grado 957HS sobre sílice, producido por la división Davison Catalyst de W.R. Grace & Co.) que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 40 μm (micrómetros) y una superficie específica de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo se secaron haciendo pasar una corriente de nitrógeno a su través durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 150°C. Aproximadamente 400 gramos del compuesto de cromo secado y soportado se suspendieron luego en aproximadamente 2330 ml de isopentano seco, después de lo cual se añadieron a la suspensión 96 gramos de titanato de tetraisopropilo. El sistema se mezcló concienzudamente y se eliminó luego el isopentano por calentamiento de la vasija de reacción. El material secado se transfirió luego a una vasija de calentamiento en la que se calentó bajo nitrógeno seco a 325°C durante 2 a 4 horas para asegurar que todo el isopentano se había eliminado y eliminar lentamente cualesquiera residuos orgánicos del titanato de tetraisopropilo a fin de evitar cualquier riesgo de mezcla explosiva en la vasija durante el paso siguiente. Se reemplazó luego la corriente de nitrógeno con una corriente de aire seco y la composición del catalizador se calentó lentamente a una tasa de aproximadamente 50°C por hora o 100°C por hora a la "Temperatura de Activación" especificada (véase más adelante) en cuyas condiciones se activó la misma durante aproximadamente 6 horas. El catalizador activado se enfrió luego con aire seco (a la temperatura ambiente) a aproximadamente 300°C y se enfrió ulteriormente desde 300°C a la temperatura ambiente con nitrógeno seco (a la temperatura ambiente). Se emplearon puntos de ajuste de la temperatura de activación de 550°C, 600°C u 825°C. Los catalizadores producidos utilizando este procedimiento y empleados en los ejemplos tenían una composición de aproximadamente 0,5% en peso de cromo y aproximadamente 3,8% en peso de titanio.

Las especificaciones nominales para el producto de los Ejemplos 1-15 y 17-20 de las Tablas 1 y 2 eran: densidad de la resina = 0,954 g/cm³, Índice de Fluidez I21 = 24. En el Ejemplo 16, la densidad de la resina se aumentó a 0,957 g/cm³. El producto se fabricó continuamente en el reactor de lecho fluidizado. El gas de reciclo se hizo circular a través del reactor y el calor de reacción se eliminó en un cambiador de calor. El polvo de catalizador se introdujo continuamente en el lecho fluidizado. El monómero, hidrógeno y oxígeno se alimentaron en la tubería de gas de ciclo. El producto se transfirió inmediatamente a una cámara de producto, se despresurizó, se desgasificó brevemente, y se descargó luego a un depósito en forma de tambor. El tambor contenía hidroxitolueno butilado, un estabilizador antioxidante, como un estabilizador de almacenamiento temporal, y se trató con una corriente de nitrógeno húmedo. Ciertas condiciones en el reactor de lecho fluidizado se mantuvieron en un valor constante o dentro de un intervalo estrecho. La presión parcial de etileno era aproximadamente 379 kPa (200 psi) excepto en el Ejemplo 18 en el cual se aumentó aquella a 1724 kPa (250 psi). La ratio molar gaseosa H₂/C₂ en el gas de ciclo se mantuvo a aproximadamente 0,05. La presión total en el reactor era 2344 kPa nanométricos a 2717 kPa nanométricos (340-394 psig). La velocidad superficial del gas en el interior del lecho fluidizado era 0,40 a 0,55 m/s (1,3-1,8 pies.s). El tiempo medio de residencia de la resina en el reactor estaba comprendido entre 2,5 y 5 horas. Excepto en el Ejemplo 20, se alimentó continuamente al lecho fluidizado aluminio-trietilo, diluido en isopentano, dentro del intervalo de 0,17 a 2,8 moles de aluminio por mol de cromo. Los parámetros que se modificaron en los experimentos se resumen en las Tablas 1 y 2.

En los Ejemplos 1-8 el catalizador que se utilizó se había activado a un punto de ajuste de 825°C. En dichos ejemplos, la temperatura del reactor se mantuvo entre 105°C y 106°C. La ESCR del producto polímero, medida en Igepal al 10% en peso, tenía un tiempo mediano de fallo F₅₀ comprendido entre 24 y 42 horas, y que promediaba 33 horas. La amplitud de la distribución de pesos moleculares se caracterizó por el índice de dispersidad, definido como la ratio del peso molecular medio ponderal Mw y el peso molecular medio numérico Mn (Mw/Mn), y el índice de dispersidad para estos ejemplos comparativos oscilaba entre 9,7 y 11,1. Virtualmente la totalidad de dichas muestras de resina tenían un índice ESCR inferior a 1,0.

En los Ejemplos 12-17, 19 y 20 el catalizador utilizado se había activado a un punto de ajuste de 600°C. La temperatura del reactor estaba comprendida entre 98°C y 102°C. La ESCR tenía una tasa mediana de fallo comprendida entre 48 y 80 horas y promediaba 55 horas. Obsérvese que la densidad de la resina del Ejemplo 16 era relativamente alta, de 0,957 g/cm³. Sorprendentemente, la ESCR era alta, aunque se esperaba que la ESCR disminuyera en asociación con un aumento en la densidad de la resina. Estos ejemplos que empleaban un catalizador de temperatura de activación baja junto con temperatura más baja del reactor demostraban una mejora en la ESCR a pesar de tener una densidad mayor que otros productos similares. El índice de dispersidad, Mw/Mn, aumentó hasta un intervalo de 17,3 a 26,0, lo que proporcionaba mejor procesabilidad del polímero. La totalidad de dichas muestras de resina tenían un índice ESCR de 1,0 o mayor.

En el Ejemplo 11, el catalizador que se utilizó se había activado a un punto de ajuste de 600°C. Sin embargo, en dicho ejemplo, la polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 106°C. Se alimentó oxígeno al reactor durante este test para obtener un producto con las especificaciones deseadas, pero no se midió la cantidad exacta de oxígeno añadido. El tiempo mediano de fallo de la ESCR del polímero producido era 30 horas. Este ejemplo

demostraba que una temperatura del reactor relativamente alta, combinada con la temperatura de activación de 600°C con un catalizador particular no proporcionaba la eficiencia de ESCR mejorada deseada y que se requería algo más. Era necesaria una combinación de cierto tipo de catalizador y condiciones de proceso para alcanzar las propiedades mejoradas del producto.

5 En los Ejemplos 9 y 10, se utilizó un catalizador activado a 825°C a temperaturas de la reacción de polimerización de 101 y 100°C, respectivamente. El F_{50} de la ESCR en Igepal al 10% en peso variaba desde 28 a 39 horas a medida que se reducía la temperatura de polimerización. Los Ejemplos 9 y 10 exhibían una distribución de pesos moleculares del polímero ensanchada con relación al Ejemplo 8. Este ensanchamiento de la MWD se evidenciaba por el índice de dispersidad, Mw/Mn, de 15,4 y 14,8 para los Ejemplos 9 y 10, respectivamente, pero no eran tan grandes como el encontrado en los otros ejemplos. Estos resultados demostraban que no se obtenían productos de ESCR alta cuando las condiciones de proceso determinadas se utilizaban con catalizadores activados a temperaturas excesivamente altas.

15 Se demostraron mejoras adicionales en la SCR en los Ejemplos 13 y 17 con catalizador activado a un punto de ajuste de 600°C. A una temperatura de polimerización de 101°C, la F_{50} de la ESCR en Igepal al 100% en peso era 99 horas, y aumentaba a 123 horas para una temperatura de polimerización de 98°C. Las productividades correspondientes del catalizador a presiones parciales de etileno de 1379 kPa (200 psi) y aproximadamente 3,0 horas de tiempo de residencia en el reactor eran mayores que 2858 kg/kg (6300 lb/lb). El reactor operaba satisfactoriamente, sin ningún caso de aglomeración de la resina o interrupción del proceso de polimerización.

20 En el Ejemplo 18 con catalizador activado a un punto de ajuste de 600°C, la productividad del catalizador aumentó desde 2880 a 3933 kg/kg (6350 a 8670 lb/lb) comparado con el Ejemplo 17, por aumento de la presión parcial de etileno desde 1379 kPa a 1724 kPa (200 a 250 psi) sin disminución alguna en la F_{50} de la ESCR en Igepal al 10% en peso. La F_{50} de la ESCR en Igepal al 100% en peso aumentaba desde 123 a 175 h. El reactor continuó operando satisfactoriamente a la presión parcial de etileno más alta. El reactor siguió funcionando bien con la presión parcial de etileno más alta.

25 En el Ejemplo 19, una triplicación aproximada de la alimentación de TEAL al reactor comparada con el Ejemplo 17 correspondía a una F_{50} de la ESCR en Igepal al 10% en peso de 66 horas comparada con 48 horas. El Ejemplo 19 exhibía una distribución de pesos moleculares relativamente amplia con Mw/Mn = 31,5. En este ejemplo se demostró que la distribución de pesos moleculares del polímero podía aumentarse por la adición del modificador TEAL.

30 En el Ejemplo 20 (no de acuerdo con la invención), se interrumpió la adición de TEAL, y la F_{50} de la ESCR en Igepal al 10% en peso era 47 horas, esencialmente la misma que la del Ejemplo 17 para el cual estaba presente TEAL en una ratio molar de 0,22 TEAL/Cr. Este resultado demostraba que el modificador TEAL no era necesario para alcanzar los resultados obtenidos mediante el uso de una combinación de catalizador activado a temperaturas inferiores con temperaturas de reacción más bajas, lo que proporcionaba un polímero con valores ESCR alto y una distribución de pesos moleculares ensanchada.

35 En el Ejemplo 21, la temperatura de activación se redujo a 550°C, y la temperatura de polimerización se elevó a 105°C. Sorprendentemente, el índice ESCR era 1,73 y la productividad del catalizador era alta, de 4636 kg/kg (10.221 lb/lb).

40 Estos ejemplos ilustran, entre otras cosas, el efecto sorprendente sobre la ESCR de la utilización de una combinación particular de temperatura de activación del catalizador y temperatura de polimerización a presiones parciales de etileno altas en un proceso de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa, para copolímeros de polietileno, que incluían unidades etileno así como otras unidades monómeras. Los valores ESCR altos se obtuvieron utilizando puntos de ajuste de temperatura de activación baja, v.g. 600°C, junto con temperaturas del reactor de polimerización bajas, v.g., 98°C a 102°C. Coherentemente con esto, se obtenían valores intermedios de la ESCR si la temperatura de polimerización se incrementaba con respecto de su valor mínimo.

45 En los Ejemplos 8 a 10, que emplearon catalizadores activados a temperaturas elevadas y se realizaron a temperaturas de reacción alta y bajas, los polímeros producidos tenían valores porcentuales de Hinchamiento en la Matriz que variaban desde 75,8 a 78,4. En los Ejemplos 17 a 20, que emplearon catalizadores activados a temperaturas de reacción más bajas y en los cuales los procesos se realizaron a temperaturas de reacción bajas (con o sin aluminio-alquilo presente), los polímeros producidos tenían valores porcentuales de Hinchamiento en la Matriz significativamente mayores, que fluctuaban desde 86,2 a 91,2. Además, se obtuvieron valores ESCR más altos para los polímeros producidos en los Ejemplos 17 a 20 cuando se comparaban con los valores ESCR encontrados en los Ejemplos 8 a 10. Estos demuestran que pueden obtenerse polímeros con eficiencia ESCR mejorada aumentando al mismo tiempo el hinchamiento porcentual en la matriz.

Tabla 1	na = datos no disponibles									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ejemplo	825	825	825	825	825	825	825	825	825	825
Temperatura de activación, °C	825	825	825	825	825	825	825	825	825	825
TEAl/Cr mol/mol	0,8	0,7	2,8	2,4	0,6	1,1	2	0,26	0,22	0,17
Presión parcial de etileno kPa (psi)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1517 (220)	1517 (220)	1517 (220)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)
Ratio molar gaseosa H ₂ /C ₂	0,05	0,05	0,05	0,05	0,3	0,3	0,3	0,05	0,05	0,057
Ratio molar gaseosa C ₆ /C ₂	0,0015	0,0019	0,0016	0,0015	0,0013	0,0012	0,001	0,00085	0,00093	0,00095
Adición de oxígeno, ppbv	297	270	270	400	190	190	290	90	400	383
Temperatura del reactor, °C	106	106	106	106	105	105	105	105	101	100
Tiempo de residencia, h	4	3,7	3,3	4	2,5	2,4	2,5	3	2,8	2,7
Productividad del catalizador, kg/kg (lb/lb)	11 100 (11.100)	10400 (10.400)	12800 (12.800)	10600 (10.600)	7600 (7.600)	9400 (9.400)	8600 (8.600)	11060 (11.060)	5640 (5.640)	5000 (5.000)
Densidad aparente de la resina sedimentada, kg/m ³ (lb/ft ³)	336 (21)	336 (21)	352 (22)	320 (20)	368 (23)	368 (23)	352 (22)	401 (25)	370 (23,1)	375 (23,4)
Tamaño medio de partícula de la resina, mm (in)	0,584 (0,023)	0,559 (0,022)	0,737 (0,029)	0,584 (0,023)	0,559 (0,022)	0,635 (0,025)	0,584 (0,023)	0,864 (0,034)	0,610 (0,024)	0,660 (0,026)
Finos de resina, % peso	2,6	3,1	1,4	2,3	2,3	1,4	1,7	0,6	1,3	0,9

Tabla 1	na = datos no disponibles									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ejemplo	0,9542	0,9528	0,9521	0,9529	0,9553	0,9533	0,9547	0,9538	0 (9536)	0,9537
Densidad del polímero, g/cc	28,7	33,7	18,9	23,7	35,6	22	21,1	21,8	21,1	21,7
FI I ₂₁ , dg/min	0,29	0,36	0,16	0,21	0,44	0,22	0,18	0,21	0,18	0,19
MI I ₂ , dg/min	99	94,9	121,2	110,7	80,9	100	117,2	103,5	116,7	117
MFR I ₂₁ /I ₂	11.400	11.900	14.800	13.400	na	na	na	15.023	10.167	9.799
Mn	121.800	125.900	149.600	130.400	na	na	na	167.504	156.349	145.161
Mw	10,7	10,6	10,1	9,7	na	na	na	11,1	15,4	14,8
Mw/Mn	38	39	34	32	28	42	24	24	39	28
ESCR, 10% Igepal F50 (h-ml/g)	1,01	0,85	0,66	0,7	0,88	0,98	0,69	0,6	0,95	0,69
Índice ESCR	na	na	na	na	na	na	na	42	54	58
ESCR, 100% Igepal F50 (h-ml/g)	na	na	na	na	na	na	na	78,4	77,2	75,8
Hinchamiento o Porcentual en la Matriz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tabla 2											na= datos no disponibles				
Ejemplo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21				
Temperatura de activación, °C	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	550				
TEAl/Cr, mol/mol	0,3	0,3	0,3	0,4	0,24	0,2	0,22	0,3	0,69	0	0,37				
Presión de etileno, kPa (psi)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1379 (200)	1724 (250)	1372 (199)	1379 (200)	1386 (201)				
Ratio molar gaseosa H ₂ /C ₂	0,05	0,045	0,051	0,05	0,05	0,05	0,052	0,053	0,054	0,05	0,05				
Ratio molar gaseosa C ₆ /C ₂	0,0011	0,0017	0,00103	0,0016	0,0019	0,0007	0,00125	0,00129	0,00128	0,00127	0,00127				
Adición de oxígeno, ppbv	No determinable	140	240	330	187	233	222	190	370	221	131				
Temperatura del reactor, °C	106	102	101	98	98	98	98	98	98	98	105				
Tiempo de residencia, h	2,5	4,6	2,7	2,5	2,6	2,5	2,8	3	2,9	2,8	2,808				
Productividad del catalizador, kg/kg (lb/lb)	8800 (8.800)	8900 (8.900)	7800 (7.800)	5400 (5.400)	7200 (7.200)	6500 (6.500)	6350 (6.350)	8670 (8.670)	6330 (6.330)	5570 (5.570)	10221 (10.221)				
Densidad aparente de la resina sedimentada, kg/m ³ (lb/ft ³)	433 (27)	433 (27)	352 (22,0)	368 (23)	384 (24)	368 (23)	375 (23,4)	375 (23,4)	362 (22,6)	399 (24,9)	389 (24,3)				
Tamaño medio de partícula de la resina (mm) (in)	0,508 (0,020)	0,559 (0,022)	0,686 (0,027)	0,533 (0,021)	0,660 (0,026)	0,660 (0,026)	0,660 (0,026)	0,762 (0,030)	0,635 (0,025)	0,610 (0,024)	0,422 (0,0166)				

Tabla 2

na= datos no disponibles

Finos de resina, % peso	5,5	4,7	1,9	4,3	3	3,1	1,8	0,6	1,6	2,3	4,64
Densidad del polímero, g/cc	0,9546	0,9552	0,9551	0,9554	0,9553	0,957	0,9541	0,9547	0,9541	0,9534	0,9547
FI ₁ , dg/min	24,7	22,5	25,3	25,4	24,9	23,8	23,4	22,2	21,3	22,2	23,94
MI ₁ , dg/min	0,24	0,2	0,23	0,21	0,23	0,21	0,2	0,18	0,15	0,19	0,27
MFR ₁ /I ₂	102,9	113,6	110,8	121	109,6	113,2	119,3	125,9	142	117,6	88,7
Mn	na	9.271	7.912	9.676	7.418	7.863	7.367	7.391	5.559	8.213	7.817
Mw	na	229.627	185.953	167.682	187.414	204.613	176.827	181.258	175.367	157.650	162.638
Mw/Mn	na	24,8	23,5	17,3	25,3	26	24	24,5	31,5	19,2	21
ESCR, 10% Igepal F50, h	30	48	50	48	80	53	48	52	66	47	60
Índice ESCR	0,85	1,49	1,53	1,53	2,52	2,15	1,26	1,5	1,74	1,11	1,73
ESCR, 100% Igepal F50, h	na	157	99	129	215	107	123	175	206	123	219
Hinchamiento o Porcentual en la Matriz	na	na	86,4	na	na	na	87,1	89,3	91,2	86,2	94,7
Ejemplo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa para producir un copolímero de polietileno de alta resistencia y alta densidad, que comprende:
poner en contacto monómeros que incluyen etileno y opcionalmente al menos un monómero distinto de etileno con partículas de catalizador fluidizadas en una fase gaseosa en presencia de hidrógeno gaseoso a una presión parcial de etileno de 689 kPa (100 psi) o mayor y una temperatura de polimerización de 120°C o inferior, en el que está presente oxígeno en el intervalo de 10 a 500 ppbv en base a la tasa de alimentación de etileno, para producir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,945 g/cc o mayor y un índice ESCR (definido como la ESCR medida, en base a ASTM D1693, condición B, mediante el uso de Igepal CO-630 al 10% en agua, dividida por el producto de 0,0481 y (Densidad)⁻¹⁴², en el que los valores de Densidad están basados en ASTM D1505) de 1,4 o mayor en el que las partículas de catalizador se preparan a una temperatura de activación de 700°C o inferior, y en el que las partículas de catalizador están constituidas esencialmente por sílice, cromo, y titanio.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el copolímero de polietileno tiene un Hinchamiento en la Matriz de 80% a 100%.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en donde:
 - (a) las partículas del catalizador incluyen un soporte de sílice que es poroso y tiene una superficie específica menor que 400 metros cuadrados por gramo;
 - (b) las partículas de catalizador se han preparado por contacto del soporte de sílice con un compuesto de cromo en una vasija; elevación de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas secadas y aire seco a una temperatura final de activación de 650°C o inferior; mantenimiento de la temperatura de activación durante un periodo de 4 a 8 horas para formar partículas de catalizador activadas; disminución de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas de catalizador activadas; eliminación de aire del recipiente mediante el uso de nitrógeno seco; y
 - (c) la resina de polietileno se produce con una densidad aparente de 320 kg/m³ (20 lb/ft³) o mayor;
 - (d) la resina de polietileno tiene una densidad de 0,945 a 0,965 g/cm³ (g/cc);
 - (e) la resina de polietileno tiene una Distribución de Pesos Moleculares comprendida entre 15 y 30.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el índice ESCR es 1,5 o mayor.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el índice ESCR es 1,7 o mayor.
6. El proceso de la reivindicación un en donde la densidad del copolímero de polietileno es 0,950 a 0,965 g/cc, preferiblemente 0,950 a 0,960 g/cc.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el copolímero de polietileno tiene un índice ESCR de 1,8 o mayor.
8. El proceso de la reivindicación 3, en donde la elevación de la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas secadas a una temperatura de activación de 650°C o inferior incluye aumentar la temperatura interna de la vasija que contiene las partículas secadas y aire seco a una tasa de 25 a 55°C por hora hasta la temperatura final de activación, y la resina de polietileno se produce a una temperatura de polimerización de 115°C o inferior.
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde la temperatura final de activación es 600°C o inferior y la resina de polietileno se produce a una temperatura de polimerización de 114°C o inferior.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de polietileno tiene un Hinchamiento Porcentual en la Matriz de 80% o mayor.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de polietileno tiene un Hinchamiento Porcentual en la Matriz de 85% o mayor.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de catalizador soportadas se preparan utilizando una temperatura de activación menor que 650°C.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que el copolímero de polietileno tiene un índice ESCR de 1,9 o mayor.
14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cromo está presente en una cantidad inferior a 1,0% en peso.
15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el monómero distinto de etileno es 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno, o mixturas de los mismos.

ES 2 398 285 T5

16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la presión parcial de etileno es 1034 kPa (150 psi) o mayor.
17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la productividad del catalizador es 4000 kg/kg (lb/lb) o mayor.
- 5 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la productividad del catalizador es 4000 kg/kg (lb/lb) o mayor con un tiempo de residencia de 2 horas o mayor.
19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la ratio molar H_2/C_2 en el gas de ciclo es 0,01 o mayor.
- 10 20. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los monómeros se dirigen a través de un reactor que incluye al menos una primera sección que tiene un primer diámetro y una segunda sección que tiene un segundo diámetro, en donde el segundo diámetro es mayor que el primer diámetro.
21. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la superficie específica del soporte de catalizador es menor que 400 metros cuadrados por gramo.
- 15 22. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de polietileno se produce con una densidad aparente de 320 kg/m^3 (20 lb/ft^3) o mayor.
23. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la polimerización se conduce en presencia de triálquil-aluminio, preferiblemente trietil-aluminio.

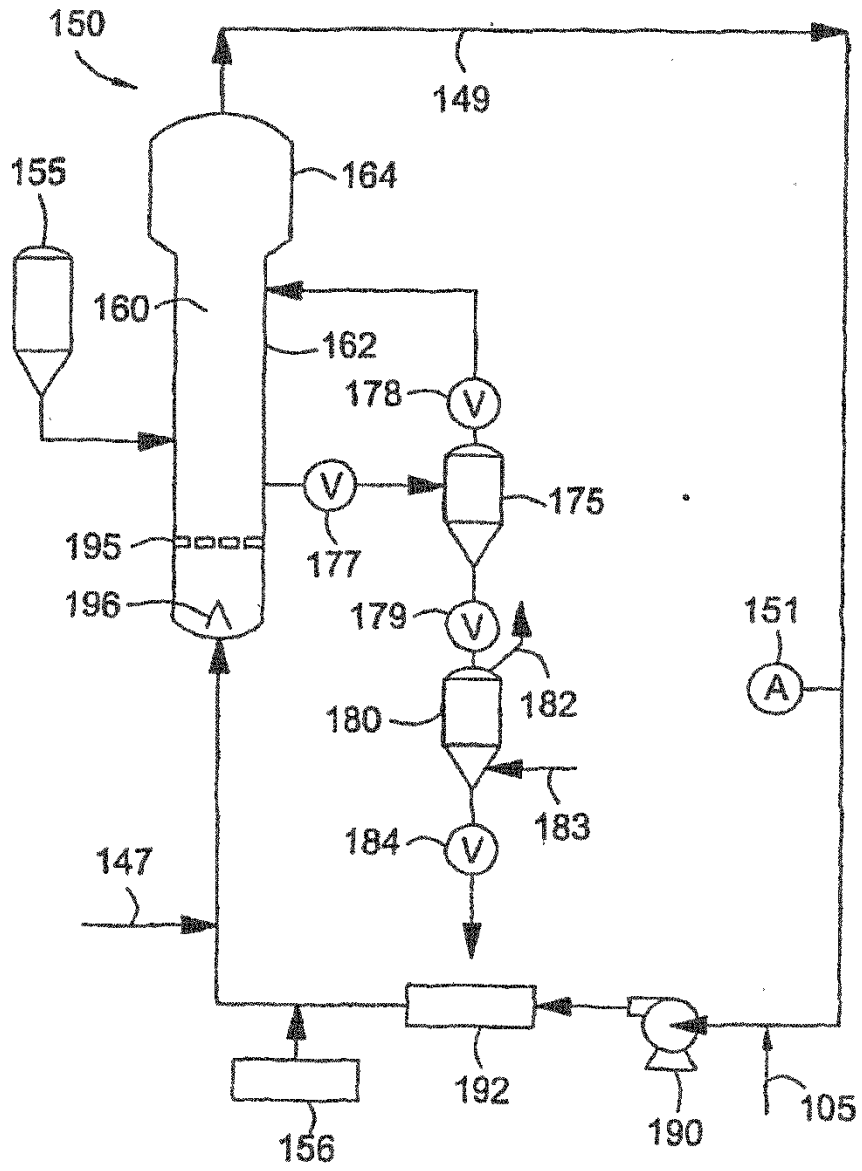


FIG. 1