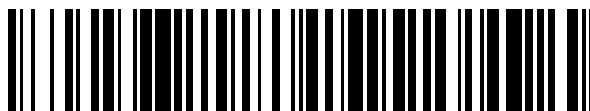


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 150**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2010 E 10713575 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2417167**

54 Título: **Proceso para la producción de un polímero de etileno usando un catalizador que contiene cromo**

30 Prioridad:

10.04.2009 EP 09075176

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

16.01.2014

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(SABIC) (100.0%)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA**

72 Inventor/es:

**XU, WEI;
HEADAN, ALI SAAD;
MOHAMED, SIRAJUDEEN y
ABURAQABAH, ATIEH**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 438 150 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de un polímero de etileno usando un catalizador que contiene cromo

- 5 La invención se refiere a la polimerización de etileno de alta densidad en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo soportado.

10 Los procesos de producción de LDPE, HDPE y LLDPE se resumen en "Handbook of Polyethylene" de Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466) en las páginas 43-66. Los catalizadores se pueden dividir en tres subclases diferentes que incluyen catalizadores de Ziegler Natta, catalizadores de Phillips y catalizadores de sitio único. Los diferentes procesos se pueden dividir en procesos de polimerización en disolución que usan catalizadores homogéneos (solubles) y procesos que usan catalizadores soportados (heterogéneos). Estos últimos procesos incluyen tanto procesos en suspensión como en fase gaseosa.

- 15 La polimerización del etileno con catalizadores basados en cromo soportado se describe en "Comparison of silyl chromate and chromium oxide based olefin polymerisation catalysts" por Kevin Cann (*Macromolecular Symp*, 2004, 213, 29-36).

20 El catalizador basado en óxido de cromo, que se denomina habitualmente en la bibliografía "el catalizador de Phillips" se puede obtener calcinando un compuesto de cromo soportado sobre un soporte de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora. Los catalizadores de óxido de cromo y la polimerización de etileno con este catalizador específico se describen en "Handbook of Polyethylene" de Andrew Peacock en las páginas 61-64.

25 El catalizador de cromato de sililo consiste en cromato de sililo (cromato de bis-trifenilsililo) absorbido sobre sílice deshidratada y posteriormente reducido, por ejemplo, con etóxido de dietilaluminio. Los catalizadores de cromato de sililo son más caros que los catalizadores de óxido de cromo.

30 Aunque similares en estructura, el catalizador de oxocromato y de cromato de trifenilsililo funcionan de forma muy diferente en las reacciones de polimerización. Los catalizadores basados en cromato de sililo en general producen polietilenos convenientes con respecto a los producidos con los catalizadores de tipo óxido de cromo. Los polietilenos producidos con cromato de sililo en general tienen una distribución de pesos moleculares más ancha que los producidos usando catalizadores de tipo óxido de cromo. La distribución de pesos moleculares más ancha conduce a una mejor procesabilidad del polietileno resultante. Sin embargo, las productividades de los catalizadores basados en cromato de sililo típicamente son mucho peores que las obtenidas usando catalizadores basados en óxido de cromo.

35 Los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice dan tasas de producción buenas, sin embargo, algunas aplicaciones requieren una distribución de pesos moleculares más ancha.

40 Otra desventaja de los polímeros producidos con los catalizadores basados en cromato de sililo es que puede haber benceno presente en el producto final, lo cual limita su aplicación en el envasado de alimentos. Es muy conveniente tener un sistema catalítico exento de benceno en combinación con la alta productividad de los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice y que al mismo tiempo se pueda producir polietileno de alta densidad (HDPE) con distribuciones de pesos moleculares anchas o bimodales.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de polimerización de etileno de alta densidad en presencia de catalizadores basados en óxido de cromo, que produzca polímeros de etileno de alta densidad con una distribución de pesos moleculares (MWD) más ancha, que a la vez mantenga las otras características requeridas, por ejemplo, alta actividad catalítica y rendimiento del polímero.

50 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza porque se obtiene polímero de etileno de alta densidad por polimerización de etileno en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo soportado y un activante que comprende una mezcla de reacción de un compuesto de boro y/o un compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene nitrógeno.

55 La combinación del catalizador basado en óxido de cromo soportado y el activante específico que comprende el producto de reacción del compuesto de boro y/o el compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene nitrógeno, da una MWD más ancha del polietileno.

60 Además, la combinación del catalizador de cromo y el activante da como resultado una alta productividad del proceso de polimerización de etileno de alta densidad.

65 Otra ventaja del proceso de acuerdo con la presente invención es que los productos obtenidos muestran un comportamiento similar a los productos obtenidos con el catalizador de cromato de sililo sobre sílice.

Una ventaja más es el uso de un sistema catalítico exento de benceno.

Además, se pueden producir polímeros de HDPE bimodales con una MWD ancha con el catalizador basado en cromo y el activante que comprende la mezcla de reacción de un compuesto de alquilboro y/o un compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene nitrógeno.

5 El catalizador que contiene cromo contiene un soporte. Preferiblemente, el soporte es un soporte de sílice. La sílice puede tener una superficie específica (SE) mayor de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros (VP) mayor de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. El soporte se puede modificar para que incluya coqueles tales como por ejemplo, sílice-titania o sílice-alúmina y por la sustitución de la sílice por alúmina o fosfatos de aluminio amorfos. Además, el soporte puede comprender un tergel
10 que se produce mezclando una fuente de cromo con el compuesto de sílice y titania. El catalizador que contiene cromo también se puede dopar con compuestos químicos que contienen, por ejemplo, aluminio, titanio, fósforo, boro o flúor, por ejemplo, por impregnación de los soportes porosos que contienen cromo con una disolución de uno cualquiera de estos compuestos.

15 Preferiblemente, el catalizador es un catalizador basado en cromo soportado sobre sílice no modificado, que tiene un volumen de poros mayor que $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y una superficie específica de al menos $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las propiedades del catalizador, el volumen de poros y la superficie específica se determinan antes de activar el catalizador a una temperatura elevada.

20 La cantidad de cromo en el catalizador en general es al menos 0,5% en peso. Preferiblemente, la cantidad de cromo en el catalizador es al menos 1,0% en peso.

El tamaño medio de partículas (D_{50}) del catalizador puede estar en el intervalo entre, por ejemplo, 15 y $150 \mu\text{m}$. En general, el catalizador se activa antes de aplicarlo en la reacción de polimerización. La activación puede tener lugar en diferentes condiciones. En general, la activación tiene lugar a una temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura superior a 450°C . La activación puede tener lugar en diferentes atmósferas, por ejemplo en aire seco. En general, la activación tiene lugar al menos parcialmente en una atmósfera inerte que, preferiblemente, consiste en nitrógeno. Al mismo tiempo, la temperatura se eleva lentamente. Se ha encontrado que es ventajoso cambiar de
30 la atmósfera de nitrógeno a una atmósfera de aire seco a una temperatura como máximo de 700°C . El tiempo de activación después de alcanzar la temperatura máxima puede durar de varios minutos a varias horas. Este tiempo de activación es al menos 1 h pero puede ser ventajoso activar mucho más tiempo.

35 Preferiblemente, el compuesto de boro es un compuesto de alquilboro ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) o un compuesto de boro aromático ($\text{C}_5\text{-C}_{20}$).

De forma adecuada los compuestos de alquilboro ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) incluyen, por ejemplo, trimetilboro, trietilboro y tripropilboro.

40 Preferiblemente, el compuesto de alquilboro es trietilboro.

Si se usa trietilboro como un promotor, en general la concentración de boro en el reactor de polimerización es menor de 30 ppm de boro basado en el diluyente. Preferiblemente, la concentración de boro es menor de 20 ppm y más preferiblemente la concentración de boro es menor de 5 ppm de boro.

45 El compuesto de alquilaluminio se puede seleccionar de un compuesto organoaluminico que tiene la fórmula AlR_3 en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados del compuesto organoaluminico de fórmula AlR_3 incluyen, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y trioctilaluminio. Preferiblemente, se aplica trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio.

50 Los ejemplos del compuesto que contiene nitrógeno adecuado incluyen grupos que contienen nitrógenos tales como, por ejemplo, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, en los que R puede ser un alquilo o un alquilo sustituido que tiene de 1 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono. El compuesto que contiene nitrógeno incluye derivados sustituidos del mismo.

55 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el compuesto que contiene nitrógeno es un compuesto que tiene la fórmula R-NH_2 en la que R representa un alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

60 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, los compuestos que contienen nitrógeno son decilamina, undecilamina, octilamina, octadecilamina, dodecilamina, N-metiloctadecilamina, N-etil-dodecilamina, hexadecilamina y/o N,N"-dimetil-n-octadecilamina.

Más preferiblemente, el compuesto que contiene nitrógeno es octadecilamina, dodecilamina o hexadecilamina.

65 El proceso de acuerdo con la presente invención no comprende compuestos que contienen pirrol tales como, por ejemplo, hidrogenopirrolida o pirrol, derivados de hidrogenopirrolida y complejos metálicos de pirrolida, porque estos

compuestos no son adecuados para aplicar como el compuesto que contiene nitrógeno.

En general, la relación molar de aluminio a nitrógeno está en el intervalo entre 0,1: 1 y 4:1.

- 5 En general, la relación molar de boro a nitrógeno está en el intervalo entre 0,1: 1 y 4:1.

En general, la relación molar de aluminio a cromo está en el intervalo entre 0,01: 100 y 100:1.

- 10 Preferiblemente, la relación de equivalentes en peso de aluminio a equivalentes en peso de cromo está en el intervalo entre 0,1: 100 y 100:1.

La productividad del catalizador está en el intervalo entre 100 g de PE/g de cat-Cr por hora y 50000 g de PE/g de cat-Cr por hora, seleccionando la cantidad del catalizador que contiene cromo.

- 15 La polimerización tiene lugar en un solo reactor.

La polimerización se puede llevar a cabo por un proceso en fase gaseosa o por un proceso en suspensión.

- 20 Los procesos de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa se resumen en *Hydrocarbons 2003* "Production of polyethylene using gas fluidised bed reactor" de Than Chee Mun. La polimerización en fase gaseosa en general implica añadir monómeros gaseoso en un reactor de polimerización orientado en vertical cargado con un polímero previamente formado, partículas de catalizador y aditivos. En general, la polimerización en los sistemas de polimerización en fase gaseosa tiene lugar a temperaturas entre 30°C y 130°C con presiones superatmosféricas. La fase gaseosa ascendente fluidiza el lecho y los monómeros contenidos en la fase gaseosa polimerizan sobre el catalizador soportado o polímero preformado durante este proceso. Al llegar a la parte superior del reactor, el monómero que no ha reaccionado se recicla, mientras que el polímero cae continuamente a lo largo de los laterales del reactor. Se describen ejemplos de polimerizaciones en fase gaseosa adecuadas, por ejemplo, en los documentos US-A-4003712 y US-A-2005/0137364.

- 30 En los reactores de suspensión, se usa un disolvente hidrocarburo de bajo punto de ebullición tal como isobutano, hexano o heptano, como medio continuo, y el monómero, catalizador etc. se añaden a esta fase continua. El polímero formado es insoluble en el medio de reacción, produciendo una suspensión de polímero y catalizador. Los reactores de suspensión se pueden dividir en reactores en bucle y reactores de disolvente en ebullición. El calor se elimina al menos parcialmente por el calor de vaporización del disolvente, que más tarde se condensa y vuelve al reactor. El polímero se separa en forma de suspensión de la parte inferior del reactor y se vaporiza instantáneamente para separar el disolvente, que se recicla. Los reactores de suspensión en bucle pueden estar orientados en horizontal o en vertical. El agua que fluye entre los tubos sirve para eliminar el calor y mantener una temperatura relativamente constante. El flujo de suspensión se logra mediante bombas que mantienen la suspensión de polímero a velocidad relativamente alta. El producto se separa de forma continua o discontinua de un "brazo de sedimentación". Preferiblemente, la polimerización de etileno tiene lugar en un diluyente a una temperatura entre 80°C y 110°C. Los diluyentes adecuados incluyen, por ejemplo, isobutano y propano.

- 45 En el caso de la producción de un copolímero de etileno, el comonómero alfa-olefínico puede ser propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno.

El activante se puede añadir al catalizador directamente o por separado. Se prefieren las inyecciones separadas al reactor.

- 50 El polvo de HDPE del reactor obtenido con el proceso de acuerdo con la presente invención tiene:

- un índice de fusión de carga alta (HLMI) $\geq 0,1$ g/10 min y ≤ 50 g/10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133)

- $M_w/M_n \geq 10$ y ≤ 100 (de acuerdo con la medición por cromatografía de exclusión por tamaño molecular (SEC))

- 55 - una densidad ≥ 945 kg/m³ y ≤ 965 kg/m³ (de acuerdo con la norma ISO1183).

- 60 Los polímeros de etileno obtenidos con el proceso de acuerdo con la invención se pueden combinar con aditivos tales como, por ejemplo, lubricantes, cargas, estabilizantes, antioxidantes, compatibilizadores y pigmentos. Los aditivos usados para estabilizar los copolímeros pueden ser, por ejemplo, paquetes de aditivos que incluyen fenoles con impedimento estérico, fosfitos, estabilizantes de UV, antiestáticos y estearatos.

Un agente antiestático se puede usar para suprimir las incrustaciones de la pared del reactor. Los agentes antiestáticos adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 4182810 y EP 107127.

- 65 Los polímeros de etileno se pueden extruir o moldear por sopado en artículos tales como, por ejemplo, botellas, envases, tanques de combustible y tambores, y se pueden extruir o soplar en películas.

El documento US 5331070 A describe la polimerización de olefinas en presencia de una composición del sistema catalítico que comprende cromo soportado sobre un soporte de óxido inorgánico, un compuesto que contiene pirrol y un alquil-metal. El compuesto que contiene pirrol puede ser cualquier compuesto que contiene pirrol tal como, por ejemplo, hidrogenopirrolida o pirrol, derivados de hidrogenopirrolida y complejos de pirrolida metálica. A diferencia con el proceso de acuerdo con el documento US 5331070 A, el proceso de acuerdo con la presente invención no aplica un compuesto que contiene pirrol.

El proceso de acuerdo con el documento US 5331070 A produce un comonomero olefínico in situ. El polímero obtenido tiene una menor densidad y una mayor ramificación. De acuerdo con la tabla I, el rendimiento del polímero y la actividad disminuyen debido a la presencia de la pirrolida, mientras que la combinación de activante específico de acuerdo con la presente invención, da como resultado una mejor productividad.

El documento DE 19607888 A1 describe un proceso para la oligomerización de alfa-olefinas en un disolvente usando un sistema catalítico basado en cromo que comprende, al menos (a) un compuesto de cromo no soportado, (b) al menos un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de aminas, amidas e imidas, y (c) un compuesto de alquilaluminio, y los componentes del catalizador y los polímeros subproductos se recuperan simultáneamente de la disolución de la reacción. Los ejemplos preferidos de los compuestos de cromo son alcóxidos de cromo, carboxilatos de cromo, dicetonatos de cromo y sales de cromo con aniones de cetoésteres y haluros de cromo. El documento DE 19607888 A1 no describe un catalizador basado en óxido de cromo soportado. El compuesto que contiene nitrógeno se selecciona de nitrilos, aminas y amidas, tales como por ejemplo, acetonitrilo, piridina, dimetilpiridina, dimetilformamida, N-metilformamida, anilina, nitrobenzeno, tetrametiletilendiamina, dietilamina, isopropilamina, hexametildisilazano y pirrolidona.

El objeto del proceso de acuerdo con el documento DE 19607888 A1 es proporcionar un proceso industrialmente ventajoso para preparar oligómeros de alfa-olefinas cuyo proceso sea sencillo y capaz de separar eficazmente los polímeros subproductos y componentes del catalizador. A diferencia con el proceso de polimerización de acuerdo con la presente invención, el proceso de acuerdo con el documento DE 19607888 A1 se dirige a un proceso de oligomerización en el que el polímero es un subproducto no deseado. El documento DE 19607888 A1 no describe un proceso para producir polietileno de alta densidad por polimerización del etileno en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo soportado y un activante que comprende la mezcla de reacción de un compuesto de boro y un compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene nitrógeno.

El documento EP 67607 A2 describe un catalizador que contiene un componente de catalizador sólido y un componente de compuesto organometálico. El catalizador sólido se obtiene por calcinación de un producto de reacción de (a) al menos un compuesto seleccionado de un compuesto amina, una amida de ácido fosfórico, un compuesto hidrocarboxiloxi de titanio, vanadio, hafnio o circonio, y un compuesto específico de germanio con (b) al menos un compuesto de cromo, estando soportado dicho producto de reacción sobre un vehículo de óxido inorgánico.

El objeto del documento EP 67607 A2 es proporcionar un catalizador adecuado para usar en la polimerización de olefinas, cuyo catalizador tenga una actividad alta y sea capaz de producir polímeros de olefinas que tengan una excelente fluidez del fundido. El componente del compuesto organometálico se selecciona de un componente organomagnésico soluble en hidrocarburo específico, un componente organoaluminico obtenido haciendo reaccionar un compuesto de trialquilaluminio con un carbinol, un silanol o siloxano, un componente que comprende el componente organomagnésico soluble en hidrocarburo específico y un componente organoaluminico, un componente que comprende el componente organomagnésico soluble en hidrocarburo específico y un compuesto de organoboro, organocinc u organolitio y un componente que comprende un componente organoaluminico, y un compuesto de organoboro, organocinc u organolitio.

El proceso de acuerdo con el documento EP 67607 A2 y el proceso de acuerdo con la presente invención son completamente diferentes, porque entre otros, en el caso de que se aplique una amina en el proceso de acuerdo con el documento EP 67607 A2, esta amina se calcina con un compuesto de cromo. Además, el componente organoaluminico se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de trialquilaluminio con un carbinol, un silanol o siloxano. El proceso de acuerdo con la presente invención no comprende el compuesto organometálico específico.

La invención se elucidará mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Las propiedades de los polímeros producidos en los ejemplos se determinaron como sigue:

Índice de fluidez:

Índice de fusión (2.16): ASTM D-2338 condiciones E medido a 190°C dado como gramos por 10 minutos.

Índice de fluidez: (FI₂₁) ASTM D-1238 condiciones F medido a 190°C usando 10 veces el peso usado en el índice de fusión anterior.

MFR: relación del flujo de fusión es el índice de fluidez/índice de fusión

5

Densidad:

La densidad (g/cm³) se determinó como se especifica en la norma ASTM D 1505-68 con la excepción de que la medición de la densidad se tomó 4 h en lugar de 24 h después de poner la muestra en la columna de densidad.

10

Cromatografía de gel permeable (GPC):

El peso molecular del polímero y su distribución (MWD) se determinaron con un cromatógrafo de gel permeable Polymer Labs 220. Los cromatogramas se realizaron a 150°C usando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente con un caudal de 0,9 ml/min. Se usa el detector de índice de refracción para recoger la señal para los pesos moleculares. El software usado es Cirrus de PolyLab para pesos moleculares por GPC. La calibración del HT-GPC usa una calibración tipo Hamielec con patrón ancho y nueva calibración con cada conjunto de muestras.

15

EXPERIMENTOS A-F

20

Preparación de un activante que comprende la mezcla de reacción de un compuesto de alquilboro y/o un compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene nitrógeno

En una atmósfera de nitrógeno seco, se cargó un matraz Schlenk con triisobutilaluminio (TIBAL) (disolución en heptano), trietilaluminio (TEAL) o trietilboro (TEB) y una disolución de hexano (temperatura 65°C) de octadecilamina (C₁₈H₃₇NH₂). La relación molar de Al/N o B/N se indica en la tabla 1. Los compuestos se mezclaron para formar una disolución coloreada.

25

Tabla 1

	Compuesto de alquil-aluminio o boro	Compuesto de nitrógeno	Relación molar de Al/N o B/N
A	TIBAL (1 M)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	1
B	TIBAL (1 M)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	1,5
C	TIBAL (1 M)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	2
D	TMAL (2 M)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	2
E	TEAL (1 M)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	2
F	TEB (1 M)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	2

30

EJEMPLOS I-IV Y EJEMPLO COMPARATIVO A

Polimerización en proceso en suspensión

Se usó el catalizador de CrO₃ (F3; Dow) como catalizador en la polimerización de etileno y 1-buteno como comonómero. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un autoclave agitado de 2 litros, en isopentano desoxigenado. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 100°C y 15 bares (15,10⁵ MPa) de presión total. Los activantes de acuerdo con los experimentos A-D se usaron en una cantidad de 1 ml. Se usó etileno gaseoso para mantener esta presión. Tras completarse la polimerización, el reactor se ventiló y se enfrió a temperatura ambiente para recuperar el polímero. Los detalles de cada polimerización y las características de las resinas producidas se proporcionan en la tabla 2.

35

40

Tabla 2

	Activante	Prod. (g de PE/g de cat.h)	MI ₅	FI	MFR	Mw	Mw/Mn
I	C	402	0,4	10,5	26	207.500	36,8
II	A	230	0,12	7,0	58	500.000	88,9
III	B	296	0,1	6,7	67	681.000	122,7
IV	D	210	0,27	11,8	44	403.000	49,7
A	TEAL	278	5,8	78,0	13	123.200	16,7

EJEMPLO V Y EJEMPLOS COMPARATIVOS B-C

45

Polimerización en un proceso en fase gaseosa

5 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un autoclave de 2 litros equipado con un agitador helicoidal con un catalizador de CrO₃ (F3; Dow). Se usó NaCl (300 g), que se había cocido durante 24 h a 120 °C como lecho de siembra. Se aplicaron mezclas de B y C como activante. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 102 °C y 20 bar (20,10⁵ MPa) de presión total. Se usó etileno gaseoso para mantener esta presión. Tras completarse la polimerización, el reactor se ventiló y se enfrió a temperatura ambiente para recuperar la mezcla de NaCl y polímero de polietileno. La mezcla se agitó en agua durante 24 h antes de filtrarla y secarla para recuperar el polímero.

10

Tabla 3

	Activante	Relación molar Al/Cr	Prod. (g de PE/g de cat.h)
V	B	6,7	408
B	TIBAL	6,7	167
C	TEAL	6,7	133

Estos ejemplos muestran que la mezcla que comprende TIBAL y C₁₈H₃₇NH₂ mejora la productividad.

15 EJEMPLOS VI-VIII Y EJEMPLOS COMPARATIVOS D-FPolimerización en un proceso en fase gaseosa

20 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en otro autoclave de 2 litros equipado con un agitador helicoidal con un catalizador de CrO₃ (F3; Dow). Se usó NaCl (300 g), que se había cocido durante 24 h a 120 °C como lecho de siembra. Se aplicó la mezcla C como activante. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 102 °C y 20 bar (20,10⁵ MPa) de presión total. Se usó etileno gaseoso para mantener esta presión. Tras completarse la polimerización, el reactor se ventiló y se enfrió a temperatura ambiente para recuperar la mezcla de NaCl y polímero de polietileno. La mezcla se agitó en agua durante 24 h antes de filtrarla y secarla para recuperar el polímero.

25

Tabla 4

	Activante	Al/Cr	Prod. (g de PE/g de cat.h)
VI	C	6,7	133
VII	C	13	260
VIII	C	20	307
D	TEAL	6,7	67
E	TIBAL	6,7	93
F	TIBAL	20	87

Estos ejemplos muestran que el activante C mejora la productividad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir polietileno de alta densidad por polimerización de etileno en presencia de un catalizador basado en óxido de cromo soportado y un activante, caracterizado porque el activante comprende la mezcla de reacción de un compuesto de boro y/o un compuesto de alquilaluminio y un compuesto que contiene nitrógeno, en el que el compuesto de boro es un compuesto de alquilboro (C_1-C_{10}) o un compuesto de boro aromático (C_5-C_{20}), en el que el compuesto de alquilaluminio es un compuesto organoaluminico que tiene la fórmula AlR_3 en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y en el que el compuesto que contiene nitrógeno comprende $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, en los que R puede ser un alquilo o un alquilo sustituido que tiene de 1 a 40 átomos de carbono.
- 10
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de alquilboro es trimetilboro, trietilboro o tripropilboro.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque el compuesto que contiene nitrógeno es un compuesto que tiene la fórmula $R-NH_2$ en la que R representa un alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto que contiene nitrógeno es decilamina, undecilamina, octilamina, octadecilamina, dodecilamina, N-metiloctadecilamina, N-etil-dodecilamina, hexadecilamina y/o N,N"-dimetil-n-octadecilamina.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto que contiene nitrógeno es octadecilamina, dodecilamina y/o hexadecilamina.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el compuesto organoaluminico de fórmula AlR_3 es trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y/o trioctilaluminio.
- 30 7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el proceso es un proceso en fase gaseosa o un proceso en suspensión.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el proceso es un proceso en fase gaseosa.