



PALENTENTE DE INVENCION
=====

Ref: I.C.I. Case No. W/P20030/20729.

Memoria Descriptiva **35 1273**

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de etileno".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1. Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de etileno y, en especial, a la polimerización a presión elevada de etileno empleando compuestos metálicos de transición π -alilicos como iniciadores.

5.



Los procedimientos empleados industrialmente para la polimerización de etileno caen dentro de tres categorías generales: aquellas caracterizadas porque la polimerización se inicia por medio de radicales libres a presión elevada (1000 atmósferas o más), aquellas caracterizadas porque la polimerización se inicia por medio de iniciadores de complejos organometálicos a bajas presiones (1 a 30 atmósferas) y aquellas que emplean catalizadores de óxidos metálicos soportados a presiones intermedias (10 a 80 atmósferas). El primer procedimiento mencionado se suele denominar comúnmente "proceso de alta presión" y los otros dos "procesos de baja presión", denominándose generalmente los productos como polietilenos de "baja densidad" y de "alta densidad", respectivamente.

Con anterioridad a este invento se ha propuesto emplear compuestos metálicos de transición π -alílicos como iniciadores para la polimerización de monómeros olefinicamente insaturados, incluyendo el etileno. No obstante, tales polimerizaciones se han realizado siempre en condiciones normales de baja presión. En particular, no ha habido propuesta alguna respecto al uso de un compuesto π -alílico para iniciar la polimerización de etileno a una presión superior a 100 atmósferas.

Nosotros hemos descubierto ahora que se pueden emplear determinados compuestos metálicos de transición π -alílicos para iniciar la polimerización de etileno en condiciones de alta presión. En dichos procesos de elaboración se pueden producir polietilenos con mayores densidades, resultando más lineales y más fuertes que los que se han producido mediante los procedimientos de alta



presión y con un costo económico. También se realiza la actividad de los iniciadores, lo que permite un menor consumo de iniciador.

5. Según el presente invento, un procedimiento para polimerizar etileno comprende el poner etileno en contacto con un iniciador que comprende un compuesto π -alifático de un metal de transición de los Grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica a una presión de 1000 atmósferas por lo menos.
10. La Tabla Periódica a la que nos referimos es la Tabla Periódica de los Elementos larga ilustrada en la parte interior de la cubierta posterior de la publicación "General and Inorganic Chemistry" de Partington, publicada por Macmillan, 2ª edición.
15. De preferencia, la combinación de presión y temperatura de la reacción se eligen de forma que la mezcla de reacción exista en una sola fase fluida en el reactor, porque el empleo de combinaciones de presión/temperatura en las que la mezcla de reacción no exista como un solo fluido puede dar por resultado una desuniformidad indeseable del producto y, además, el mantenimiento de una sola fase fluida reduce notablemente el riesgo de que tengan lugar descomposiciones explosivas dentro del reactor. Además, cuando el proceso de polimerización se lleva a cabo de una forma continua, supone una ventaja el que se mantenga la mezcla de reacción en una sola fase fluida hasta que se saque del reactor, puesto que la separación en dos fases puede demorar la extracción del producto y permitir que ocurra una degradación del producto.
- 20.
- 25.
- 30.



- Según un aspecto adicional del invento, un procedimiento para la polimerización continua de etileno comprende el hacer pasar el etileno a través de una zona de reacción continua y pasar un compuesto π -alílico de un metal del Grupo IVA a VIA de la Tabla Periódica por dicha zona para producir la iniciación de la polimerización, siendo tales las condiciones combinadas de temperatura y presión que la mezcla de reacción de monómero/polímero exista como una sola fase fluida y permanezca como tal hasta salir de la zona de reacción. Es preferible que la presión no sea inferior a 1600 atmósferas y la temperatura un inferior a 125°C.
- 5.
- 10.

- Las indicaciones de si la mezcla de reacción de monómero/polímero existe o no como una sola fase serán fácilmente reconocibles por los expertos en la materia, o se harán evidentes al consultar los datos dados en "Fluid Phase Equilibria in the System Polyethylene-Ethylene" (Equilibrios de la Fase Líquido en el Sistema Polietileno-Etileno), I y II, Rec.Trav. Chim. 84, 261 (1965) (por Swelheim, de Swaan Arons y Diepen), y 85, 504-516 (1966), por Koningsveld, Diepen y Chermin). La presión y temperatura mínimas a las que una mezcla dada de reacción de monómero/polímero se mantiene en una sola fase fluida son independientes. Así, para una mezcla que contenga aproximadamente un 20 % en peso de polímero, a una temperatura de 125°C se necesitará una presión superior a 1600 atmósferas, mientras que a una presión de 1600 atmósferas se necesitará una temperatura superior a 125°C para mantener una sola fase. La fase de equilibrio se ve afectada por la velocidad de conversión del
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

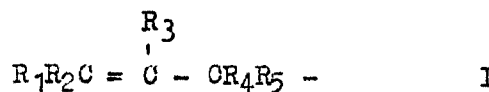


monómero a polímero, por el peso molecular del producto y, en un menor grado, por el grado de linealidad del producto.

5. A pesar de que se puede evitar y preferiblemente se evita la adición de líquido inerte como medio de reacción y como medio de suspensión o disolvente para el producto en los procedimientos del invento, se pueden introducir pequeñas cantidades de un líquido o varios líquidos inertes según se necesite como vehículos para la introducción en la zona de reacción del iniciador o de cualquier modificador de polimerización empleado en el proceso de elaboración, introduciéndose preferentemente los compuestos π -alílicos en forma de soluciones homogéneas.
- 10.

15. Por el término "compuesto metálico de transición π -alílico" se entiende un compuesto organometálico de un metal de los Grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, ambos inclusive, que contengan al menos un grupo alílico de fórmula general.

20.



enlazado con el metal.

25. En la fórmula I, R₁ a R₅, que pueden ser iguales o diferentes, representan átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como son los grupos hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o alquenilo (donde alquilo incluye ciclalquilo) o un derivado sustituido de los mismos, o grupos -NO₂, -CN, -SR o
30. -OR, en los que R es un grupo hidrocarbilo. Alternativa

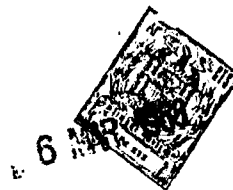
mente, dos o más de las tres valencias satisfechas por R_1 - R_5 pueden hallarse enlazadas entre sí por medio de un radical orgánico divalente, como por ejemplo un grupo polimetileno o alquilideno.

5. Como metales idóneos se citan el titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio y cromo.

Se ha descubierto que, en ciertos casos, los compuestos π -alílicos que tienen grupos coordinadores de fórmula I en la que R_3 sea un sustituyente nucleofílico monovalente, por ejemplo un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metilo, y R_1 , R_2 , R_4 y R_5 sean átomos de hidrógeno, poseen actividades reforzadas como iniciadores para la polimerización de etileno. Dichos compuestos se denominarán en adelante como compuestos π -alílicos 2-sustituídos. Se citan como ejemplos de tales compuestos el tris(π -2-metalil)-cromo, tetraquis(π -2-metalil)titanio y tetraquis(π -2-metalil)zirconio.

Los iniciadores que son útiles para nuestro invento contienen solamente grupos coordinadores π -alílicos; pero pueden haber presentes también otros grupos coordinadores según se desee pudiendo ser éstos aniónicos, catiónicos neutros y de carácter mono- o polidentado, en el supuesto que no afecten perjudicialmente las características de polimerización del iniciador.

Los compuestos π -alílicos pueden prepararse empleando una pluralidad de técnicas, algunas de las cuales se hallan perfectamente descritas en lo publicado en la materia. Por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar un haluro metálico o un haluro metálico compuesto



- con un reactivo Grignard alílico, normalmente en solución etérea a bajas temperaturas. Los compuestos π -alílicos 2-sustituídos pueden prepararse empleando el reactivo Grignard alílico 2-sustituído apropiado. Se verá
5. que no es necesariamente aplicable un solo proceso a la producción de toda la gama de compuestos π -alílicos.
- En todo momento se han de tomar precauciones para evitar el contacto con el aire y la humedad para evitar la pérdida de actividad catalítica. Muchos de los compuestos π -alílicos útiles para nuestro invento se almacenan, preferentemente, a temperaturas inferiores a 0°C.
10. Se verá que el procedimiento de nuestro invento puede realizarse de forma discontinua o continua; pero éste último método es preferible con mucho para una operación a gran escala industrial. En cualquiera de los casos, se puede emplear equipo normal de polimerización de polietileno a alta presión.
15. En los procesos de elaboración continua según nuestro invento, se pueden emplear un reactor de autoclave continuo agitado o un reactor tubular, de una forma ya conocida. El polímero y etileno sin reaccionar recibidos del reactor se pueden separar por medios normales y reciclarse el etileno sin reaccionar a la zona de reacción de polimerización.
20. Preferimos que el compuesto π -alílico empleado sea aquel que tiene una actividad tal que produzca al menos 7.500 moles de etileno por mol de iniciador añadido en el reactor, para convertirse en polímero a la temperatura y presión elegidas para la polimerización. En procesos continuos, esta actividad preferente deberá conseguir
- 25.
- 30.



- se en un tiempo de residencia no superior a 6 minutos, preferiblemente no superior a 2 minutos y aún a tan solo 30 segundos. Dicha utilización de iniciador relativamente pequeña permite que el iniciador residual en el polímero que sale de la zona de reacción sea destruido de una forma efectiva sin tener que modificar perjudicialmente el polímero, mientras se realizan los procesos normales para separar el polímero y obtenerlo en forma útil, por ejemplo en forma de gránulos para moldeo. También
5. tiene la ventaja de que frecuentemente no hay necesidad de "eliminar cenizas" del polímero. Con el fin de conseguir en el iniciador la eficacia deseada, se pueden emplear presiones particularmente elevadas. Por ejemplo, en una polimerización continua a una presión de 2300 kg/cm²
10. se descubrió que un iniciador de tris(π -2-metalil)-cromo poseía una actividad tal que se polimerizaron 8000 moles de etileno por milimol de iniciador durante un tiempo de residencia de 3 minutos. Se verá que, con el fin de conseguir la plena actividad del iniciador, se
15. deberá mantener a un nivel lo más bajo posible la presencia de impurezas que contengan oxígeno.
- 20.

- Hemos averiguado que, para procesos continuos en autoclave, los iniciadores π -alílicos preferidos tienen unas características tales que la velocidad de reacción disminuye rápidamente con el tiempo si se detiene la inyección del iniciador. Por razones de estabilidad en el control, preferimos iniciadores con características tales que se puedan detener las subidas de temperatura en
25. 30 segundos como máximo si se cortara la inyección de
30. iniciador después de una subida de temperatura de 10° por



encima de la temperatura calculada para la reacción. Los iniciadores que tienen estas características resultan también idóneos en particular para ser empleados en reactores tubulares continuos.

5. Al igual que en los procesos de polimerización de etileno a elevada presión, las temperaturas y presiones a emplear están determinadas por la experiencia y experimentación para obtener un producto que tenga el equilibrio deseado de propiedades. La presión se controla al nivel predeterminado, como asimismo la proporción de inyección del iniciador con el fin de que se mantenga la reacción a la temperatura predeterminada.

10. De los compuestos π -alílicos más fácilmente disponibles, nosotros preferimos los compuestos tris(π -alílicos) y tris(π -2-metalílicos) de cromo y los compuestos tetra(π -alílicos) y tetra(π -2-metalílicos) de zirconio, en virtud a su eficacia como iniciadores de polimerización y al pequeño efecto que producen en la naturaleza química del producto. Los compuestos de zirconio, en particular los alilos de zirconio, tienen actualmente la ventaja de su bajo costo, siendo además tolerable en el producto la presencia de cantidades muy pequeñas de zirconio.

15. El compuesto metálico de transición π -alílico puede introducirse inyectándolo, disuelto en un disolvente idóneo, en el conducto de alimentación de etileno o directamente en el reactor, del mismo modo que se introduce un iniciador productor de radical libre en los procesos normales de polimerización de etileno a elevada presión. Los disolventes apropiados comprenden, por
- 20.
- 25.
- 30.

6 MAR.



- ejemplo, trementina mineral, aceites hidrocarburos, pentano, hexeno, heptano, isooctano, tolueno y decanhidro-naftaleno. Cualquier disolvente empleado debe secarse ri-
gurosamente y dejarse libre de impurezas que contengan
5. oxígeno. La solución de iniciador se mantiene fuera de todo contacto con agua y aire, preferiblemente bajo una capa protectora de nitrógeno, antes de su introducción. Asimismo el etileno deberá hallarse libre de agua y oxígeno. La concentración de iniciador en la solución depen-
10. derá de varios factores, como son la actividad del ini-
ciador, velocidad de bombeo para inyectar la solución en el reactor, las características de la tobera y el disol-
vente empleado. La concentración óptima puede determinar se fácilmente mediante simple experimentación, pero se
15. ha descubierto que las concentraciones del orden del 0,1 al 5 % resultan apropiadas.

- Se pueden utilizar agentes de transferencia de ca-
dena en la reacción según es práctica normal y normalmen-
te resultarán necesarios. En ausencia de agentes de
20. transferencia de cadena, los iniciadores π -alílicos pue-
den dar polímeros de un peso molecular tan elevado y un
índice tan bajo de fluencia en fundido que resulten di-
fíciles de manejar. El hidrógeno es un agente de trans-
ferencia de cadena muy apropiado para emplearse junto
25. con estos iniciadores y se puede emplear adecuadamente
en concentraciones de 1 a 5 moles % basado en el etileno
existente en el reactor.

- Según se indicó anteriormente, mediante el uso de
los iniciadores π -alílicos a presiones elevadas y rea-
lizando la polimerización en las condiciones de tempera-
30.



- tura y presión enteriamente definidas, se obtiene una pluralidad de ventajas. Comparados con los productos obtenidos en procesos normales de elaboración a presión elevada, los productos obtenidos por medio de los iniciadores π -alílicos demuestran una mayor linealidad que lo que se puede obtener a escala económica y, por consiguiente, son más fuertes y de mayor densidad. El disponer de este procedimiento es una ayuda de utilidad respecto a la flexibilidad con que los procesos de elevada presión pueden adaptarse a la producción de una amplia gama de productos. Debido a la inesperada eficacia de ciertos iniciadores π -alílicos a las elevadas temperaturas y presiones empleadas en el proceso de elaboración, solo pueden haber presentes residuos de catalizador metálico en el producto en bajas concentraciones que no son perjudiciales al producto en la mayoría de los casos y usos normales. Aún más, los residuos de iniciadores π -alílicos, cuando los iniciadores contienen solamente grupos coordinadores hidrocarbilo o de otro modo se hallan libres de grupos coordinadores corrosivos, no son de la naturaleza que produce corrosión de los aparatos de manufactura en el ulterior uso del producto. Esto supone una ventaja respecto a la mayoría de los catalizadores de Ziegler que, a causa de la presencia de halógeno, dejan residuos corrosivos en el producto. Una ventaja particular que tienen los iniciadores π -alílicos sobre los catalizadores de Ziegler en los procesos de polimerización a elevada presión es que, al contrario que la mayoría de los catalizadores de Ziegler, son solubles en un cierto número de líquidos inertes a
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



la reacción de polimerización y, de esta forma, se pueden introducir más fácilmente en proporciones controladas en la zona de reacción de polimerización.

5. A pesar de que el invento se ha descrito con relación a la polimerización de etileno solamente, no deseamos excluir la posibilidad de copolimerizar otros monómeros apropiados con etileno. La actividad de algunos de los iniciadores de este invento se ve afectada, no obstante, por la presencia de algunos comonómeros o monómeros mixtos.
- 10.

A continuación se ilustra el invento de un modo adicional por medio de los ejemplos que siguen y que, en modo alguno, suponen limitación al alcance del mismo.

15. Ejemplo 1

- Se purgó un autoclave de acero inoxidable de 300 ml con etileno, que había sido cuidadosamente deshidratado y liberado de oxígeno, haciéndolo pasar a través de un tamiz molecular 4A y sobre óxido de cobre reducido sobrecalentado. El contenido en oxígeno era del orden de 1 p.p.m. Entonces se calentó el autoclave a 188°C y se presionó con etileno seco, libre de oxígeno, a 2050 atmósferas. Se inyectó un iniciador que comprendía 0,036 milimoles de tetra(π -alil)zirconio disuelto en heptano, en el autoclave contra la presión del etileno y se dejó que prosiguiera la polimerización del etileno por espacio de 10 minutos. Al final de este período, se enfrió el autoclave, se purgó y se abrió. El polietileno producido pesaba 1,7 g, tenía una viscosidad de
- 20.
- 25.
30. $>10^{10}$ poises y un contenido en grupo metilo de 6,3/1000



átomos de carbono. La actividad del iniciador, expresada como peso de polímero producido por milimol de iniciador en una hora, fue de 283 g/mmol/hora.

Ejemplo 2

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 pero se presionizó el autoclave a 2100 atmósferas con etileno que contenía una fracción de 10 moles % de propileno. Se calentó el autoclave a 160°C y se inyectó 0,048 mmoles de iniciador. Al cabo de 5 minutos la producción de polímero fue de 5,9 g. Tenía una viscosidad de $>10^9$ poises demostrando que el polímero tenía un elevado peso molecular y que no se había modificado por la presencia de propileno. Actividad del iniciador: 1475 g/mmol/hora.
- 10.

15. Ejemplo 3

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero se presionizó el autoclave a 2000 atmósferas con etileno que contenía una fracción de 5 moles por ciento de hidrógeno. Se calentó el autoclave a 159°C y se inyectó 0,06 mmoles de iniciador. Al cabo de 17 minutos la producción de polímero fue de 16 g. Tenía un contenido de grupo metilo de 5,7/1000 átomos de carbono, una viscosidad en fundido de aproximadamente 5×10^3 y una viscosidad intrínseca de 0,83. Esta era notablemente menor que las viscosidades intrínsecas de los productos de los Ejemplos 1 y 2, indicando que el hidrógeno había actuado como agente de transferencia de cadena, reduciendo así el peso molecular del producto. Actividad del iniciador: 940 g/mmol/hora.
- 20.
- 25.



Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero se presionizó el autoclave a 2000 atmósferas con etileno que contenía una fracción de 5 moles por ciento de hidrógeno. Se calentó el autoclave a 164°C y se inyectó 0,045 mmoles de iniciador. Al cabo de 18 minutos la producción de polímero era de 19,5 g. La actividad del iniciador fue de 1440 g/mmol/h. Se obtuvo una actividad de 50 g/mmol/hora con un sistema similar de iniciador/monómero a una presión de 50 atmósferas.

Ejemplos 5-11

Estos ejemplos se refieren a polimerizaciones llevadas a cabo de forma discontinua en cortos periodos de polimerización del mismo orden que los tiempos de permanencia susceptibles de ser empleados en condiciones de reacción continua.

Con el fin de normalizar las condiciones de reacción se siguió el procedimiento general citado a continuación, al objeto de eliminar impurezas susceptibles de reaccionar con el iniciador y que podrían hallarse presentes en cantidades variadas en el recipiente de reacción.

Se presionizó un autoclave agitado de 300 ml. con etileno, deshidratado al igual que en el Ejemplo 1, a X kg/cm² y se calentó a Y °C. Se disolvió el iniciador apropiado en éter de petróleo (5 g de iniciador por litro) y se inyectaron pequeñas porciones sucesivas de esta solución en el autoclave, sin efecto al principio, lo que indicaba que las impurezas eran destruidas por el iniciador. Se continuó con este procedimiento hasta



que una porción produjo una elevación de temperatura, lo que indicaba que se había destruido toda impureza y que la polimerización había comenzado. Entonces se inyectó una porción complementaria de iniciador y se calculó la cantidad de polímero producido durante un período de un minuto después de la inyección a partir del descenso de presión del etileno. En la Tabla I se indican los resultados.

Tabla I

Ejemplo No.	Iniciador utilizado	Presión kg/cm ²	Temperatura °C	Concentración del iniciador (moles/mol) †	Eficacia del iniciador (moles/mol) ††
5	CM	1900	181	1,6 x 10 ⁻⁶	22.000
6	CM	1740	176	1,7 x 10 ⁻⁶	27.000
7	CM	1550	174	2,4 x 10 ⁻⁶	24.000
8	CM	1300	156	2,3 x 10 ⁻⁶	23.000
9	CM	1020	156	1,3 x 10 ⁻⁶	24.000
10	ZA	1990	158	0,9 x 10 ⁻⁶	8.000
11	‡CA	2003	171	10,5 x 10 ⁻⁶	1.300

CM = tris(2- π -metilil) cromo

ZA = tetraquis(π -alil) zirconio

CA = tris(π -alil) cromo

† Moles de iniciador por mol de etileno en el reactor al principio del periodo de 1 minuto de polimerización.

†† Moles de etileno polimerizado por mol de iniciador consumido.

15. Hidrógeno (5%) añadido como agente de transferencia de cadena.



Los Ejemplos 5 a 9 demuestran que, a una presión comprendida entre 1,000 y 2.000 kg/cm², la eficacia del iniciador es virtualmente independiente de los cambios de presión y temperatura. Se verá que las eficacias indicadas en la última columna no se conseguirían plenamente en un reactor de elaboración continua puesto que siempre habrá presente una pequeña cantidad de impureza perjudicial.

Ejemplo 12

Se repitió el procedimiento general de los Ejemplos 5-11, empleando un iniciador de alil zirconio pero cuando se añadió la porción de catalizador, seguido de la destrucción de impurezas se siguió el curso de la polimerización por un periodo de un minuto. En la Tabla II se indican los resultados.

T a b l a II

Presión kg/cm ²	Temperatura °C	Concentración de iniciador (moles/mol)	Eficacia del Iniciador (moles/mol)		
			Después de 60 seg.	Después de 240 s.	General
2.000	161	41 x 10 ⁻⁶	8.000	18.000	6.000

La columna final de una eficacia "general" del iniciador calculada en 240 segundos que es la eficacia/sobre la utilización total del iniciador incluyendo el iniciador necesario para destruir impurezas en la zona de reacción. Esta cifra sería comparable a los resultados que se obtendrían empleando un reactor de elaboración continua con



el mismo régimen de conversión durante 1 minuto de permanencia.

Ejemplo 13

5. Se polimerizó etileno seco en un reactor continuo agitado a una temperatura de 180°C y a una presión de 2276 kg/cm^2 empleando como iniciador tris(π -2-metilil) cromo. Se inyectó el iniciador como una solución al 0,48 % en isooctano, a una velocidad regulada para mantener la temperatura de la reacción a 180°C . El tiempo medio de permanencia en el reactor fue de 3 minutos.

10. Se necesitaron 0,097 g de iniciador para producir 100 g de polímero; o sea, se polimerizaron 8.100 moles de etileno por mol de iniciador. El polímero tenía una densidad de 0,947 g/cc y un índice de flujo en fundido de 2.

Ejemplo 14

20. Se polimerizó etileno seco en un reactor agitado de elaboración continua empleando tetraquis(π -alil) zirconio como iniciador. La presión fue de 2000 kg/cm^2 y la temperatura de 180°C . Se inyectó una solución al 1 % de iniciador en isooctano a una velocidad regulada para mantener la temperatura de la reacción a 180°C . El tiempo medio de residencia en el reactor fue de 4 minutos. Se empleó hidrógeno en una concentración de 1,5 moles % como modificador del peso molecular.

25. Se necesitó 0,64 g de iniciador para producir 100 g de polímero; o sea, se polimerizaron 1,430 moles de etileno por mol de iniciador. El polímero tenía una densidad de 0,959 g/cc y un índice de flujo en fundido de 0,9.

30.



Ejemplo 15

5. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 14 a una temperatura de 220°C pero sin modificación de hidrógeno. El tiempo medio de residencia en el reactor fué de 2,5 minutos.

10. Se necesitó 0,5 g de iniciador para producir 100 g de polímero; o sea, se polimerizaron 1860 moles de etileno por mol de iniciador. El polímero tenía una densidad de 0,946 g/cc y un índice de flujo en fundido de 0,95.

El término Índice de Flujo en Fundido empleado en los ejemplos anteriores se refiere a los resultados obtenidos empleando el procedimiento de pruebas ASTM D 1238/62T.

15. Ejemplo 16

20. Se polimerizó etileno seco en un reactor agitado de elaboración continua empleando como iniciador tetraquis(γ -2-metilil) zirconio. La presión fué de 2000 kg/cm² y la temperatura de 180°C. Se inyectó una solución al 1 % de iniciador en isooctano a una velocidad regulada para mantener la temperatura de la reacción a 180°C. El tiempo medio de residencia en el reactor fué de 1,5 minutos. Se empleó hidrógeno en una concentración de 2 moles % como modificador del peso molecular.

25. Se necesitó 0,57 g de iniciador para producir 100 g de polímero; o sea, se polimerizaron 1.950 moles de etileno por mol de iniciador.

Ejemplo 17

30. Se polimerizó etileno seco en un reactor agitado de elaboración continua empleando tetraquis(2- π -me-

6 MAR



5. talil) zirconio como iniciador en las condiciones del Ejemplo 16. El tiempo medio de permanencia fue de 3 minutos y se empleo hidrogeno en una concentracion de 2 moles % como modificador del peso molecular. Se necesitó 0,52 g de iniciador para producir 100 g de polimero; o sea, se polimerizaron 2.150 moles de etileno por mol de iniciador.

Ejemplo 18

10. Se polimerizo etileno seco que contenia 20 moles % de n-buteno-1 en un reactor agitado de elaboracion continua a una temperatura de 180°C y una presion de 2000 kg/cm² empleando tris(π -2-metalil) cromo como iniciador. Se inyectó el iniciador como solucion al 1% en isooctano, a velocidad regulada para mantener la
15. temperatura de reaccion a 180°C. El tiempo de residencia medio en el reactor fue de 3 minutos.

20. Se necesito 1 g de iniciador para producir 100 g de polimero; o sea, se polimerizaron 770 moles de etileno por mol de iniciador. El polimero tenia una densidad de 0,927 g/cc y un indice de flujo en fundido de 77. La comparacion con el Ejemplo 13 demuestra que el buteno habia polimerizado conjuntamente con el etileno.

- N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a
30. unas solicitudes de Patentes, presentadas en Inglaterra



- con fechas y números siguientes: 6 de marzo de 1967, bajo el número 10464/67 y, el 20 de diciembre de 1967, bajo el número 57911/67; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1a.- "Procedimiento para la polimerización de etileno", caracterizado porque se pone en contacto etileno con un iniciador que comprende un compuesto π -alílico de un metal de transición de los Grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, a una presión de 1000 atmósferas por lo menos.
10. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las condiciones combinadas de temperatura y presión se eligen de forma que la mezcla de la reacción exista como una sola fase fluida.
15. 3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el etileno y el citado compuesto de metal de transición π -alílico se pasan a través de una zona de reacción, para producir la iniciación de la polimerización, siendo tales las condiciones combinadas de temperatura y presión que la mezcla de reacción de monómero/polímero exista como una sola fase fluida y permanezca como tal hasta salir de la zona de reacción.
20. 4a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la presión no es inferior a 1600 atmósferas y la temperatura no es inferior a 125°C.
25. 30.



5. 5a.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el iniciador de compuesto de metal de transición π -alílico, se elige de forma que tenga una actividad tal que haga que al menos 7.500 moles de etileno por mol de iniciador se conviertan en polímero en las condiciones de la polimerización dentro de un tiempo de residencia no superior a 6 minutos.
10. 6a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como metal del compuesto metálico de transición π -alílico se emplea uno elegido del grupo consistente en cromo, zirconio, titanio y niobio.
15. 7a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como compuesto metálico π -alílico de transición/se emplea uno elegido del grupo consistente en tris(π -alil) cromo, tris(π -2-metalil) cromo, tetraquis(π -alil) zirconio y tetraquis(π -2-metalil) zirconio.
20. 8a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y 7, caracterizado porque se emplean aquellos compuestos metálicos de transición π -alílicos que tienen solamente grupos coordinadores π -alílicos enlazados al metal.
25. 9a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto metálico de transición π -alílico se añade en forma de solución en un disolvente inerte.
30. 10a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade un agente de transferencia de cadena a la mezcla de po-



limerización.

11a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque como agente de transferencia de cadena se añade hidrógeno.

5.

12a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se polimeriza conjuntamente otro monómero con el etileno.

13a.- "Procedimiento para la polimerización de etileno", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10.

Esta memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

6 MAR. 1968

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

p. Firmado: F. Hernández Rula

