



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Caso No. P.20225

353811

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA POLIMERIZACION DE
ETILENO"

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad ingle
sa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
London, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un proce-
dimiento para la polimerización de etileno a eleva-
das presiones.

El politeno (polietileno) se fabrica ac-
tualmente por dos métodos generales. En el primero,

5.



11 MAY. 1968

- se polimeriza a presiones superiores a 500 atmósferas, ordinariamente superiores a 1000 atmósferas y a elevada temperatura, en presencia de un compuesto peroxigenado, como iniciador de polimerización, o de otro compuesto capaz de producir radicales libres. En el segundo método general, se usan presiones y temperaturas relativamente bajas, siendo la presión generalmente inferior a 100 atmósferas y la temperatura de 50 a 100°C, usándose como iniciadores complejos de compuestos órgano-metálicos, los iniciadores de tipo Ziegler. Mediante el procedimiento a elevada presión, se producen politenos que tienen gravedades específicas que generalmente no pasan de 0,935 aproximadamente, produciéndose mediante el procedimiento a baja presión politenos que tienen ordinariamente gravedades específicas del orden de 0,94 y superiores.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha propuesto el uso de iniciadores órgano-metálicos a presiones de 50 atmósferas por lo menos y a temperaturas de 175°C por lo menos, para obtener una incrementada eficiencia del iniciador. Sin embargo, en general, los dos tipos de procedimiento se han considerado como procedimientos completamente separados, dando politenos de "baja densidad" y "elevada densidad", respectivamente.
- 20.
- 25.

- En la polimerización de etileno a elevada presión y con iniciadores productores de radicales libres, se sabe que puede obtenerse un producto dotado en ciertos aspectos de propiedades perfeccionadas, efectuando la polimerización en dos o más zo-
- 30.



- nas de un reactor continuo. En tales procedimientos, la polimerización se ha realizado en la primera zona a una temperatura suficientemente baja para producir un politeno de mayor linealidad de la típica para los politenos de elevada presión, habiéndose pasado la mezcla de reacción a otra zona o zonas y sometida a polimerización adicional, en presencia de otro iniciador o iniciadores y a una temperatura o temperaturas superiores. Los iniciadores seleccionados para iniciar la polimerización en cada zona han sido los que muestran una máxima eficiencia en la gama de temperaturas a la que se desea la operación en una zona determinada. De esta manera, se han producido politenos en los que se han combinado en cierto modo las deseadas propiedades características de los politenos de baja densidad y las propiedades características de los politenos de elevada densidad. Así, por ejemplo, puede obtenerse un equilibrio entre las características de tenacidad del politeno de baja densidad y las buenas propiedades reológicas de los politenos de elevada densidad. También son obtenibles unas elevadas relaciones de conversión de monómero a polímero mediante la polimerización en dos zonas.
5. Hemos descubierto ahora que los iniciadores de complejos órgano-metálicos hasta ahora usados para la fabricación de politenos de "elevada densidad" pueden usarse ventajosamente como iniciadores de la primera zona en el procedimiento a elevada presión para la polimerización de etileno en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dos o más zonas de polimerización, tal como se describe.

- De acuerdo con la presente invención, un procedimiento continuo para polimerizar etileno en
5. dos o más zonas de un reactor continuo, comprende el paso del etileno a través de una primera zona de polimerización a una presión no inferior a 1600 atmósferas y a una temperatura no inferior a 125°C en presencia de un iniciador tipo Ziegler, y el paso
10. de la mezcla de reacción de polímero y etileno sin reaccionar, con o sin etileno adicional, a través de una segunda zona de polimerización, a una presión de 1600 atmósferas por lo menos y a una temperatura superior, en presencia de un iniciador de po
15. limerización productor de radicales libres, siendo tales las condiciones combinadas de temperatura y presión en cada zona, que la reacción de polimeriza
20. ción tiene lugar en ella en una sola fase fluida y la mezcla de reacción permanece como fase fluida simple hasta su retirada de dicha zona.

- Como es bien sabido en el arte, los iniciadores tipo Ziegler son complejos órgano-metálicos obtenibles mediante mezcla de un compuesto reductor de un metal de no transición (incluyendo silicio)
25. con un compuesto, distinto de un óxido, de un metal del grupo IVA, VA o VIA del Sistema Periódico, según Mendeleef. Los compuestos reductores metálicos de no transición son bien conocidos e incluyen los hidruros y compuestos órgano-metálicos (véase
30. por ejemplo, Gaylord y Mark, Polymer Reviews, Vol.



11 1968

- II: Interscience Publishers, Inc.: 1959). Los iniciadores de este tipo para la polimerización de etileno pueden obtenerse también mediante reducción del compuesto de un metal del Grupo IVA, VA ó VIA con metales de no transición; se supone que en presencia del etileno, se crean enlaces organo-metálicos. Así, por ejemplo, el Cl_4Ti reducido con aluminio es eficaz como iniciador de polimerización del etileno.
- 5.
10. Aunque la adición de líquido inerte como medio de reacción y como medio de suspensión o disolvente para el producto puede evitarse y preferiblemente se evita en el procedimiento de la invención, pueden introducirse pequeñas cantidades de un líquido o líquidos inertes según se requiera, para que actúe como vehículos en la introducción en la reacción del iniciador o cualquier modificador de polimerización usado en el procedimiento.
- 15.
20. Las indicaciones acerca de si la reacción de polimerización está procediendo o no en una sola fase fluida, serán fácilmente reconocidas por los expertos en el arte o resultarán evidentes por los datos indicados en "Fluid Phase Equilibria in the System Polyethylene - Ethylene", I y II, Rec. Trav. Chim. 84, 261 (1965) (de Swelheim, de Swaan Arons y Diepen) y 85, 504 a 516 (1966), (de Koningsveld, Diepen y Chermín). La presión y temperatura mínimas a las que progresará la reacción en una sola fase flúida, son interdependientes.
- 25.
30. Así, a una temperatura de 125°C , se requerirá una



1968

5. presión superior a 1600 atmósferas, mientras que a una presión de 1600 atmósferas, se precisará una temperatura superior a 125°C , para mantener una reacción en fase simple. La fase de equilibrio es afectada también por la relación de conversión de monómero a polímero, por el peso molecular del producto y, en menor cuantía, por el grado de linealidad del producto.

10. Hemos descubierto que el uso de presiones y temperaturas inferiores a aquéllas a las que tiene lugar la reacción en una sola fase fluida, tiene por resultado una indeseable falta de uniformidad del producto, y que el mantenimiento de un sistema de fase fluida única reduce grandemente los
15. riesgos de producción de descomposiciones explosivas. La separación en fases puede demorar la retirada del producto de la zona de reacción, permitiendo que tenga lugar una degradación, pudiendo causar también una falta de uniformidad en la reacción,
20. conduciendo a descomposiciones explosivas.

La polimerización se realiza preferiblemente a una temperatura de 145 a 220°C en la primera zona; generalmente, son preferibles unas temperaturas del orden de 160 a 200°C , siendo suficientemente
25. elevadas para dar una velocidad de reacción óptima, pero suficientemente bajas para proporcionar un deseable equilibrio de polimerización en las dos zonas. Es preferible a tales temperaturas operar bajo una presión de 1700 atmósferas por lo menos, para
30. asegurarse de que la reacción progrese en una sola



fase fluida. La temperatura de operación en la segunda zona y en cualquier zona subsiguiente es superior a la de la primera zona, pero generalmente no excederá de 300°C.

5. Como en los procedimientos convencionales de polimerización de etileno a elevadas presiones, las temperaturas y presiones a usar en las diversas zonas están predeterminadas por la experiencia y por experimentación, para dar un producto que posea el deseado equilibrio de propiedades. La presión de la
10. reacción se controla al nivel predeterminado y los niveles de inyección de los iniciadores se controlan de manera que se mantenga la reacción a la temperatura predeterminada en cada zona.
15. Nosotros preferimos que el iniciador de tipo Ziegler usado sea uno que cause la conversión de 3000 moles por lo menos de etileno, por mol del compuesto metálico del grupo IVA, VA ó VIA usado, en polímero, a la temperatura y presión seleccionadas para la polimerización en la primera zona, y con
20. un tiempo de permanencia en ella no superior a 6 minutos y preferiblemente no superior a 2 minutos e incluso tan bajo como de 30 segundos. Para el procedimiento en autoclave, hemos observado que los iniciadores de tipo Ziegler preferidos son tales que
25. la velocidad de reacción disminuye rápidamente con el tiempo si se interrumpe la inyección del iniciador. Para una estabilidad del control, nosotros preferimos iniciadores tales que las subidas de temperatura puedan interrumpirse a lo sumo en un espacio
- 30.



11 MAY 1968

- de 30 segundos, si se corta la inyección de iniciador después de una subida de temperatura de 10°C por encima de la temperatura pretendida de reacción. Los iniciadores que poseen estas características son también adecuados para su uso en reactores tubulares.
- 5.

- La cantidad de iniciador de tipo Ziegler añadida al reactor será preferiblemente no superior al 0,1 % en peso total del polímero producido por el procedimiento de dos zonas. Tal uso de una cantidad relativamente pequeña de iniciador permite destruir eficazmente el iniciador residual del polímero que sale de la primera zona de reacción, sin modificar nocivamente al polímero, mientras que los procedimientos habituales se realizan para la última parte de la polimerización y para separar el polímero y ofrecerlo en forma útil, por ejemplo en forma de gránulos para moldeo.
- 10.
- 15.

- Iniciadores de tipo Ziegler particularmente adecuados son los que no contienen halógenos que causen efectos corrosivos, si no se separan los residuos del catalizador del producto. Tales iniciadores incluyen, por ejemplo, los representados por la fórmula $Ti(O-nBu)_4 / AlEt_3$, en la que Bu representa un radical butílico y Et un radical etílico, y complejos similares, tales como por ejemplo los derivados del titanato tetraisobutílico, titanato tetraetílico, titanato tetrapropílico, titanato tetraisopropílico o titanato 2-etilhexílico, y un dialquil aluminio o una mezcla del mismo con un hidruro de dialquil aluminio o hidróxido de dialquil aluminio.
- 20.
- 25.
- 30.



- De estos, nosotros preferimos los que presentan la ventaja adicional de una elevada solubilidad en hidrocarburos, como suspensión coloidal, si no como solución verdadera, de manera que puedan introducirse fácilmente en la reacción de polimerización.
5. Otros complejos órgano-metálicos que pueden usarse para iniciar la polimerización (algunos de los cuales contiene halógeno) incluyen, por ejemplo, los formados por mezcla de trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, triisobutil-aluminio ó alquilos similares o hidruros de alquil aluminio u otros metales, por ejemplo litio, magnesio, cinc, cadmio, estaño, o alcóxidos de tales metales, con un haluro, oxihaluro, hidróxido, carboxilato, acetato o acetil-acetonato de titanio, zirconio, cromo u otro metal del Grupo IVA, VA ó VIA. Adecuados complejos que contienen silicio son los descritos en la memoria nº 830.424. Como compuesto reductor, nosotros preferimos compuestos de aluminio o mezclas o complejos del mismo con otros metales; por ejemplo, pueden usarse los representados por las fórmulas LiAlEt_4 ó LiAlEt_3H .
10. Aunque los iniciadores Ziegler que contienen halógeno, por ejemplo trihaluros de titanio, tales como tricloruro de titanio, o haluros de zirconio o vanadio, particularmente cloruros, causan efectos corrosivos, observamos que la eficiencia de polimerización, particularmente del tricloruro de titanio, es tan grande que solo se requieren unas pequeñas cantidades del iniciador, en comparación con
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



11 MAY 1950

muchos materiales que no contienen haluro. Esto significa que aunque los haluros son más corrosivos, solo han de usarse en tan pequeñas proporciones que esta tendencia a causar la corrosión puede tolerarse o controlarse. El tricloruro de titanio, existente en las formas cristalinas alfa o gamma, es nuestro preferido iniciador con contenido de haluro.

El iniciador tipo Ziegler puede introducirse inyectándolo en solución o dispersión en un adecuado líquido inerte, directamente en la primera zona del reactor. Líquidos adecuados incluyen, por ejemplo, espíritu blanco, aceites hidrocarburos, pentano, hexano, heptano y tolueno. Se evita el contacto de la dispersión con agua y aire, preferiblemente bajo una capa de nitrógeno, antes de su introducción. El etileno también deberá estar esencialmente libre de agua y oxígeno.

El iniciador tipo Ziegler, si es insoluble en adecuados líquidos inertes, se dispersará preferiblemente en forma finamente dividida, de tal manera que sustancialmente todas las partículas tengan un diámetro no superior a 5 micras y preferiblemente inferior a 2 micras. El iniciador puede prepararse en tal forma finamente dividida mediante molido con bolas de los ingredientes conjuntamente, o por el método descrito en la memoria nº 979.123, en la que se obtienen iniciadores de polimerización olefínicos mediante la polimerización de una α -olefina no ramificada que contiene por lo menos 6 átomos de carbono, en presencia de un compuesto órgano-



-alumínico y un compuesto formado por la reacción de un compuesto de titanio trivalente con un compuesto órgano-alumínico.

Es ordinariamente preferible introducir el

5. iniciador productor de radicales libres para la reacción en la segunda zona directamente en esta zona del reactor. Sin embargo, si este iniciador es sustancialmente inactivo a la temperatura de reacción en la primera zona, como ocurre por ejemplo
10. con el peróxido di-t-butílico, puede introducirse en la alimentación etilónica a la primera zona o, de lo contrario, introducirse al mismo tiempo, pero separadamente del iniciador tipo Ziegler. Entra también en el ámbito de la invención la introducción
15. en la primera zona, junto con el iniciador tipo Ziegler, de un iniciador productor de radicales libres activo a la temperatura de la reacción en la primera zona, de manera que las reacciones iniciadas por el iniciador tipo Ziegler y el iniciador de radicales
20. libres tengan lugar colateralmente. Si se hace esto, se usará normalmente como iniciador para la segunda zona un segundo iniciador de radicales libres, activo a una temperatura superior a la del primero.
25. Adecuados iniciadores productores de radicales libres incluyen peróxidos y perésteres orgánicos y azonitrilos, incluyendo por ejemplo peróxido de benzofilo, peróxido di-t-butílico, peróxido de di-lauroilo, peróxido de di-(3,5,5-trimetil-hexanofilo),
30. peróxido de caprililo, perbenzoato de t-butilo,



peracetato de t-butilo, acetato t-butil per-trimetilico y dimetil azodi-isobutironitrilo. Estos iniciadores muestran su máxima eficiencia iniciadora en diferentes gamas de temperaturas, pudiéndose seleccionar un iniciador particular que se adapte a la temperatura de operación en una particular zona de reacción, de acuerdo con la práctica normal.

Si se desea, pueden usarse agentes de transferencia de cadenas en la reacción, también de acuerdo con la práctica normal, y ordinariamente se requerirán por lo menos en la primera zona, para descender el peso molecular y por consiguiente el índice de flujo en estado fundido del producto. En ausencia de agentes de transferencia de cadenas, los iniciadores de tipo Ziegler producen polímeros de tan elevado peso molecular y tan bajo índice de flujo en estado fundido, que son muy difíciles de manejar, Agentes de transferencia de cadena adecuados para uso conjuntamente con los iniciadores de tipo Ziegler, incluyen por ejemplo al hidrógeno. Se comprenderá que el mismo sistema iniciador puede dar lugar a productos de inferior o superior peso molecular, dependiendo de las condiciones de reacción. Con los iniciadores de tipo Ziegler, una elevada temperatura, elevada presión y elevada relación de alquilo a metal de transición, ayudarán a producir un polímero de elevado peso molecular. El preciso efecto de condiciones particulares puede determinarse solo mediante experimentación.

Agentes de transferencia de cadenas que



1. MAY 1968

- pudden usarse conjuntamente con los iniciadores de radicales libres, incluyen, por ejemplo, al hidrógeno, propano, propileno, 4-metil-penteno-1, ciclohexano e isobutano. Los agentes de transferencia de cadena pueden seleccionarse así, de manera que proporcionen un grado requerido de transferencia de cadenas en cada zona. Pueden inyectarse, cuando resulte adecuado, conjuntamente en la corriente principal de etileno suministrada a la primera zona, o separadamente a las dos zonas.

- El reactor usado en la realización del procedimiento de esta invención puede ser un reactor continuo y agitado o bien, en su totalidad o en parte, un reactor tubular continuo, utilizado de manera conocida. En el reactor agitado, la agitación se efectúa preferiblemente en la primera zona a fin de proporcionar un máximo de contra-mezclado, mediante adecuado diseño del agitador, y en la segunda zona y cualesquiera otras zonas subsiguientes, a fin de eliminar en la mayor medida posible toda contra-agitación hacia la primera y otras zonas precedentes. Las zonas son preferiblemente separadas por placas deflectoras para asegurarse contra tal contra-mezclado.

- Como anteriormente se indica, el etileno puede introducirse totalmente en la primera zona del reactor o bien puede introducirse etileno adicional en la segunda o subsiguientes zonas. Es generalmente preferible que pase una sustancial proporción del etileno total a través de la primera zona, a fin de producir una notable cantidad del polímero que pre-



sente la deseable estructura molecular producida en esta zona.

5. El polímero y el etileno sin reaccionar recibidos del reactor pueden separarse de manera convencional y el etileno sin reaccionar puede recircularse a la reacción de polimerización. Pueden introducirse comonómeros con el etileno en cualquier zona que se desee.

10. Aparte de proporcionar la posibilidad de producir politenos dotados de características particularmente deseables en cuanto a propiedades de flujo y elasticidad en estado fundido, el procedimiento de la invención proporciona una valiosa adición en la polimerización a elevada presión de etileno a la flexibilidad de selección de condiciones de polimerización, para establecer un deseado equilibrio de propiedades en el producto. El uso de los iniciadores de tipo Ziegler tiene por resultado la producción de un componente del producto que muestra mayor
15. linealidad respecto a la que puede obtenerse normalmente a un nivel económico mediante procedimientos a elevada presión, aumentando así el nivel de rigidez que puede proporcionarse al producto, Debido a la inesperada eficiencia de los iniciadores de tipo
20. Ziegler a las elevadas temperaturas y presiones usadas en el procedimiento, y debido a que el producto se diluye con producto iniciado con radicales libres, los residuos de catalizador metálico se encuentran presentes en el producto solo en bajas concen-
25. traciones, que no son perjudiciales para el producto
- 30.



- en sus usos más normales. Sin embargo, pueden separarse por cualquiera de los métodos bien conocidos, si se desea. La presencia del componente del producto iniciado con radicales libres hace al producto:
5. final más fácil de manejar y al índice de flujo en estado fundido más fácil de controlar. Además, el uso de un catalizador de radicales libres como operación adicional en la reacción de polimerización, permite obtener un mayor ritmo de conversión de número etilénico en politeno, respecto al que se obtendría con los iniciadores de tipo Ziegler solamente.
- 10.

EJEMPLO

- Se efectuaron tres polimerizaciones separadas de etileno usando procedimientos que eran idénticos, salvo variaciones en la temperatura, presión, tiempo de permanencia y concentraciones de catalizador, que se muestran en la tabla.
- 15.

- En las tres polimerizaciones, se bombeó gas etileno que contenía un 2 % de hidrógeno como modificador, en un reactor agitado y de dos zonas, mantenido a las presiones y temperaturas indicadas en la tabla. El volumen de la primera zona del reactor era igual a la mitad del correspondiente a la segunda zona y en la primera y segunda polimerizaciones se introdujeron tres cuartas partes de la alimentación monómera en la primera zona, mientras que el resto se pasó directamente a la segunda zona. En la tercera polimerización se pasó la mitad del monómero a la primera zona y la otra mitad a la segunda.
- 20.
- 25.
- 30.



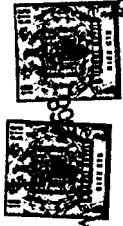
Se preparó un iniciador Ziegler como suspensión en pentametil-heptano mezclando 2 partes en peso de cloruro dietílico-alumínico con 1 parte de triclорuro de titanio preparado por reducción de tetracloruro de titanio con sesquiclорuro de aluminio, a una temperatura inferior a 20°C. Luego se expuso el iniciador Ziegler a hexono-1 durante 4 horas a 50°C, hasta que se hubieron formado sobre el catalizador 1,6 partes en peso de polihexeno. Luego se añadió el catalizador a la primera zona del recipiente de polimerización en las cantidades indicadas en la tabla.

El gas sin reaccionar y el polímero preparado en la primera zona del reactor pasaron a la segunda zona. Se introdujo en esta zona catalizador de radicales libres, perbenzoato t-butílico, a un ritmo necesario para mantener la temperatura de la segunda zona a los diversos niveles mostrados en la tabla. El producto final que salió de la segunda zona se separó del gas sin reaccionar y se midió su densidad.

Esta invención ha sido descrita con referencia a homopolimerizaciones de etileno; sin embargo, sus principios son también aplicables a copolimerizaciones de etileno con cantidades menores de otras monocolefinas, tales como propileno o ésteres vinilos, como acetato de vinilo.

-17-

- 17 - B-1



T A B L A

	Tiempo de residencia		Cantidad de cataliza- dor usada, en partes de titanio por millón de partes de etileno polimerizado	Presión en una u otra zona, at- mósferas.	Temperatura, °C		Densidad g/cm ³
	En la 1ª Zona	En la 2ª Zona			En la 1ª Zona	En la 2ª Zona	
1ª polimerización	63 segundos	92 segundos	24	1.935	160	240	0,944
2ª polimerización	67 segundos	99 segundos	21	1.935	200	250	0,947
3ª polimerización	99 segundos	101 segundos	28	1.740	180	240	0,944

TABLE

	Tiempo de residencia		Cantidad de unidades de título de polí- mero
	En la 1ª zona	En la 2ª zona	
1ª polimerización	65 segundos	72 segundos	
2ª polimerización	67 segundos	99 segundos	
3ª polimerización	99 segundos	101 segundos	

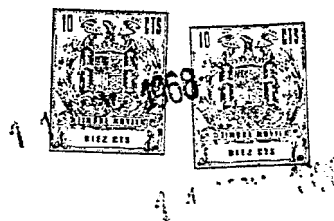


TABLE 1

No	Cantidad de catalizador usada, en partes de titanio por millón de partes de etileno polimerizado	Presión en una u otra zona, atmósferas.	Temperatura, °C		Cantidad g/cm ³
			En la 1ª Zona	En la 2ª Zona	
3	24	1.935	180	240	0,946
3	21	1.935	200	250	0,947
3	28	1.740	180	240	0,946



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Londres, con fecha y número siguientes: 12 de mayo de 1967, nº 22184/67; acogiéndose por 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 CONTINUO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento continuo para la polimerización de etileno, en dos o más zonas de un reactor continuo, caracterizado porque comprende el paso de etileno a través de una primera zona de polimerización a una presión no inferior a 1600 atmósferas y a una temperatura no inferior a 125°C, en presencia de un iniciador de tipo Ziegler, y el paso de la mezcla de reacción de polímero y etileno sin reaccionar, con o sin etileno adicional, a través de una segunda zona de polimerización a una presión de 1600 atmósferas por lo menos y a una temperatura superior, en presencia de un iniciador de polimerización productor de radicales libres, siendo tales las condiciones combinadas de temperatura y presión en ca-



da zona que la reacción de polimerización tiene lugar en ella en una fase fluida simple y la mezcla de reacción permanece como fase fluida simple hasta su retirada de dicha zona.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera zona de polimerización se mantiene a una temperatura de 145 a 220°C.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la primera zona de polimerización se mantiene a una temperatura de 160 a 200°C.

15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el tiempo de residencia de la mezcla de polimerización dentro de la primera zona no es superior a 6 minutos.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el tiempo de residencia dentro de la primera zona no es superior a 2 minutos.

25. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el iniciador de tipo Ziegler es uno que causa la polimerización de 3000 moles por lo menos de etileno por mol de componente de compuesto metálico del grupo IVA, VA ó VIA del iniciador de tipo Ziegler.

30. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-



que el iniciador Ziegler es un alcóxido de titanio o complejo de titanato tetra-alquílico con un compuesto de alquil aluminio.

5. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el iniciador Ziegler incluye un haluro de titanio constituido en complejo con un compuesto de alquil aluminio.

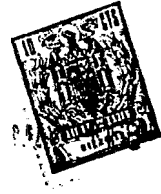
10. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el iniciador Ziegler incluye triclорuro de α -titanio ó γ -titanio, constituido en complejo con un cloruro trialquílico o dialquílico de aluminio.

15. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de partícula del iniciador de tipo Ziegler no excede de 5 micras.

20. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el tamaño de partícula del iniciador de tipo Ziegler es inferior a 2 micras.

25. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque el iniciador tipo Ziegler se pretrata polimerizando en contacto con él una α -olefina no ramificada que contenga por lo menos 6 átomos de carbono.

30. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se introduce también en la primera zona un catalizador de radicales libres activo a la temperatura



11

de dicha primera zona.

14^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se suministran a las zonas de polimerización uno o más agentes de transferencia de cadenas seleccionados entre hidrógeno, parafinas y α -olefinas.

5.

15^a.- Procedimiento continuo para la polimerización de etileno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 1968

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MOLLA
Por el Firmante F. Hernández Rola