



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. Q/P. 20295/  
20370/20605.

# Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de polimerización de  
etileno"

.....

35 48 12

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

.....

Esta invención se relaciona con la polimeriza-  
ción de etileno y especialmente usando compuestos metáli-  
cos de transición  $\gamma$ -alílicos como iniciadores.

Se ha propuesto la polimerización de monómeros  
5. olefínicamente insaturados usando como iniciadores com-



8 JUN 1968

puestos metálicos de transición  $\pi$ -alílicos. Por ejemplo, se ha polimerizado etileno a presiones elevadas (1000 atmósferas y superiores) y bajas (1 a 50 atmósferas) para dar polímeros sólidos, generalmente del tipo denominado por lo común polietileno de "elevada densidad".

5. También se ha propuesto añadir compuestos orgánicos que contienen halógeno a tales iniciadores para mejorar su actividad como iniciadores para la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo metacrilato de metilo. Sin embargo, estas propuestas han previsto la adición de una cantidad virtualmente incontralada de compuesto que contiene halógeno, siendo muchas veces la concentración de compuesto que contiene halógeno comúnmente igual a la de iniciador.

10. Hemos descubierto ahora que la actividad de algunos de estos compuestos  $\pi$ -alílicos como iniciadores para la polimerización de etileno puede acentuarse considerablemente mediante la incorporación de una cantidad controlada de un compuesto no metálico que contenga halógeno, en la mezcla de reacción.

15. De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la polimerización de etileno comprende la puesta en contacto de éste con un iniciador que comprende un compuesto  $\pi$ -alílico de un metal de transición del grupo IVA de la tabla periódica, en presencia de un activador que comprende un compuesto no metálico que contiene halógeno, siendo tal la relación entre activador e iniciador que se acentúa la actividad de polimerización del etileno por parte del iniciador. Preferiblemente, la relación entre activador e iniciador no será superior a 4:1, expresa-

20.

25.

30.



8 JUL 1930

da como la relación de átomos-gramo de halógeno presentes en el activador con moles de iniciador de compuesto K-alí-lico.

5. El grado de acentuamiento del iniciador producido por nuestro procedimiento depende estrechamente de la relación entre activador e iniciador, de manera que la cantidad de activador añadida ha de ser cuidadosamente controlada. Esto es especialmente importante en lo que respecta a evitar un exceso demasiado grande de activador, puesto que ello no sólo disminuiría el grado de acentuamiento obtenido, sino que además tendería a inhibir la actividad del iniciador por completo si se añade un suficiente exceso de activador, por ejemplo un exceso superior al cuádruple.
- 10.
15. Sin embargo, la relación efectiva entre activador e iniciador que resulta eficaz para acentuar la actividad del iniciador, así como la relación efectiva con que se produce el efecto inhibitor, dependerán de la naturaleza del activador usado, de las condiciones bajo las cuales se realice la polimerización (por ejemplo, temperatura y presión) y de la naturaleza del iniciador. Sin embargo, la relación adecuada se determina fácilmente mediante el simple expediente de variar la relación activador/iniciador en una serie de polimerizaciones de etileno, por lo demás idénticas, y determinar la cantidad de polímero producido. Mediante estas determinaciones, puede calcularse la actividad de polimerización de la adecuada combinación activador/iniciador.
- 20.
- 25.
30. Generalmente, la actividad de polimerización de una determinada combinación de activador/iniciador pasará



- a través de un máximo al incrementarse la proporción de activador, de manera que puede determinarse una relación óptima activador/iniciador. Sin embargo, esta relación óptima y la gama de relaciones sobre la que se obtiene el acentuamiento de la actividad pueden variar también con diferentes condiciones de polimerización. Aunque es ordinariamente deseable operar usando la relación activador/iniciador que proporciona una actividad óptima para la combinación que se use, es posible que bajo ciertas circunstancias aparezcan otras ventajas con relaciones útiles pero no óptimas, de manera que resulte deseable una operación realizada de este modo.
- 5.
- 10.

- Aunque las relaciones efectivas óptimas y máximas para cualquier combinación determinada entre activador e iniciador sólo pueden determinarse mediante experimento, se ha observado, especialmente en el caso de simples compuestos que contienen halógeno, que la relación efectiva es raramente superior a 4:1, expresada como la relación de átomos-gramo de halógeno presentes en el compuesto activador y moles de iniciador de compuesto  $\pi$ -alílico. En muchos casos, la relación efectiva máxima es inferior a 2:1.
- 15.
- 20.

- Por ejemplo, en el sistema bromuro de alilo/tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio, a una presión gaseosa total de 40 kg/cm<sup>2</sup>, la relación óptima era aproximadamente de 1:1 y el efecto inhibitor anteriormente mencionado se observó en una relación de 2:1. Cuando se usó una combinación similar entre activador e iniciador por cargas, con una presión gaseosa total de 2000 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, la relación óptima fue de 1,3:1 aproximadamente y el efecto inhibitor se observó en una relación de 4,5:1.
- 25.
- 30.

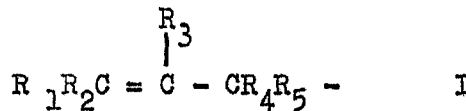


- Preferiblemente, el activador se selecciona de manera que sea soluble en el medio de reacción y/o en el disolvente en que se introduce el iniciador en el recipiente de polimerización, para facilitar una reacción homogénea. Adecuados compuestos que contienen halógeno son las parafinas u olefinas halogenadas, por ejemplo cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de 2-metalilo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromopropano, cloruro de n-propilo, cloruro de isopropilo, bromuro de n-propilo, bromuro de isopropilo, fluoruro de alilo, yoduro de alilo, cloruro de 1-cloro-2-metalilo, 2,3-dicloropropeno, 1-cloropropeno, cloruro de t-butilo y bromuro de t-butilo. Sin embargo, pueden emplearse otros compuestos orgánicos halogenados, por ejemplo clorobenceno.
15. También es posible usar un halógeno elemental o un haluro de hidrógeno como activador. Por ejemplo, cuando se añadió tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio a un recipiente de polimerización cargado con etileno y yodo a 160°C, se activó el iniciador. Sin perjuicio para la invención, se considera posible que se formase di-yodoetano como especie transitoria y que esto pueda haber causado la activación. En términos generales, el uso de halógenos elementales o de haluros de halógeno es más conveniente que el uso de compuestos orgánicos que contienen halógeno, muchos de los cuales pueden obtenerse fácilmente como líquidos inocuos.
20. Pueden usarse en nuestro procedimiento activadores que contengan cualquier halógeno. El mecanismo preciso de activación no se comprende plenamente, pero parece probable que la inestabilidad del átomo de halógeno implicado constituye por lo menos un factor contribuyente. Por ejem-
- 25.
- 30.



5. plo, se ha observado que el bromuro de alilo y el cloruro de alilo son más eficaces que el clorobenceno o el fluoruro de alilo, siendo los átomos de halógeno de los dos primeros compuestos más inestables que los de los dos últimos compuestos.

10. Por el término "compuesto  $\gamma$ -alílico de un metal de transición", se entenderá un compuesto órgano-metálico de un metal de transición, tal como anteriormente se define, que contiene por lo menos un grupo alílico de fórmula general:



unido al metal.

15. En la fórmula I,  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_5$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, tales como un grupo hidrocarbilo, por ejemplo alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o alquenilo (en los que el alquilo incluye al cicloalquilo), o un derivado sustituido del mismo, o grupos  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SH}$  u  $\text{OH}$ . Como variante, pueden unirse entre sí dos o más de las valencias libres satisfechas por  $\text{R}_1$ - $\text{R}_5$  mediante un radical orgánico divalente, por ejemplo un grupo polimetileno o alquilideno.

20.

25. La tabla periódica a la que se ha hecho referencia es la tabla periódica larga de los elementos que se muestra dentro de la contracubierta de "General and Inorganic Chemistry" de Partington, publicado por MacMillan, segunda edición. El metal preferido del grupo IVA es el circonio.

30. Los iniciadores órgano-metálicos útiles en nues-



- 8 JUN 1968

tra invención contienen preferiblemente sólo grupos coordina-  
dores  $\gamma$ -alílicos, pero pueden encontrarse presentes o-  
tros grupos coordinadores que se deseen y éstos pueden  
ser de carácter aniónico, catiónico o neutro, así como mo-  
5. no- o poli-dentato, siempre que no afecten adversamente  
a las características de polimerización del iniciador.

Los requeridos compuestos  $\gamma$ -alílicos pueden  
prepararse mediante una serie de técnicas, algunas de las  
cuales son bien descritas en la literatura publicada. Pue-  
den prepararse, por ejemplo, reaccionando un haluro metá-  
10. lico o complejos de haluros metálicos con un reactivo Grig-  
nard alílico, ordinariamente en solución etérea a bajas tem-  
peraturas. Los compuestos  $\gamma$ -alílicos sustituidos pueden  
prepararse usando el adecuado reactivo de Grignard alíli-  
15. co sustituido. Se comprenderá que no es necesariamente  
aplicable ningún procedimiento único a la producción de  
toda la gama de compuestos  $\gamma$ -alílicos.

Han de adoptarse precauciones en todo momento  
para evitar el contacto con el aire y la humedad a fin  
20. de impedir pérdida de actividad catalítica. Muchos de  
los compuestos  $\gamma$ -alílicos útiles en nuestra invención son  
preferiblemente almacenados a temperaturas inferiores a  
0°C.

Se ha demostrado que bajo ciertas circunstan-  
cias, la pureza de la solución de compuesto  $\gamma$ -alílico  
25. usada como iniciador ejerce un marcado efecto sobre su  
actividad. Esto parece peculiar de los actuales sistemas  
activados, puesto que no hay ninguna variación aprecia-  
ble de actividad con la pu eza en ausencia de activador  
30. que contenga halógeno. Para aprovechar este efecto, el



8 JUN 1954

compuesto  $\pi$ -alílico puede purificarse mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo mediante sublimación en vacío o mediante recristalización a partir de un adecuado disolvente, tal como pentano. Generalmente, es suficiente una sola recristalización.

5.

El procedimiento de polimerización de nuestra invención puede llevarse a cabo a cualquier presión superior a la atmosférica. El procedimiento puede realizarse por cargas o de modo continuo, realizándose preferiblemente éste último bajo condiciones combinadas de presión y temperatura, tales que el etileno, el activador polímero y el iniciador existan como una sola fase fluida, como se describe en nuestra anterior y copendiente solicitud de patente número 351.273 relativa al uso del iniciador metálico de transición  $\pi$ -alílico a una presión no inferior a 1600 atmósferas y a una temperatura no inferior a 125°C.

10.

15.

Tal polimerización continua puede efectuarse sustancialmente de igual manera que el procedimiento a elevada presión, bien conocido, para la polimerización de etileno, en el que se usan como iniciadores compuestos productores de radicales libres. En los procedimientos convencionales a elevadas presiones, no es normalmente necesario llevar a cabo un proceso de purificación para separar al iniciador residual del producto. Así, se han de usarse análogamente iniciadores órgano-metálicos, es deseable usar un iniciador de eficiencia suficientemente elevada para que sus residuos se hallen presentes en el producto sólo a bajas concentraciones que no sean nocivas para aquél en los usos más normales. Los iniciadores  $\pi$ -alílicos activados de la presente invención son por consiguiente de

20.

25.

30.



particular interés bajo este punto de vista.

5. A fin de satisfacer el citado requisito, la efectiva eficiencia del iniciador será preferiblemente tal que la cantidad que ha de añadirse al reactor no sea superior al 0,1 % en peso del polímero producido por el procedimiento, de manera que el residuo metálico del iniciador se encuentre presente en una cantidad tolerable.

10. Comparados con los productos de los procedimientos convencionales a elevadas presiones, los obtenidos mediante uso análogo de nuestros iniciadores  $\eta$ -alílicos activados muestran mayor linealidad que la obtenida normalmente a un nivel económico, siendo por consiguiente más rígidos y de superior densidad. Además, nuestros iniciadores  $\eta$ -alílicos activados poseen una particular ventaja sobre los catalizadores Ziegler cuando se usan en el procedimiento de polimerización a elevada presión, en el sentido de que, a diferencia de la mayoría de los catalizadores Ziegler, aquellos son solubles en una serie de líquidos inertes a la reacción de polimerización, pudiéndose introducir así más fácilmente a ritmos controlados en el medio de polimerización.

15. Las combinaciones de activador/iniciador de nuestra invención pueden usarse en la gama de temperaturas de 0 a 300°C, pero la elección de temperatura dentro de dicha gama dependerá de las condiciones de polimerización y de la naturaleza del iniciador usado. Por ejemplo, en un procedimiento de polimerización continua, en el que se use tetraquis ( $\eta$ -alilo)circonio, son preferibles unas temperaturas del orden de 150 a 200°C, pero

20.

25.

30. como queda dicho, en tal procedimiento la temperatura es



en gran parte codependiente de la presión, a fin de asegurar las deseadas condiciones de operación.

- Cualquiera que sea el método de operación usado, los dos componentes de la combinación activador/iniciador pueden añadirse a la mezcla de reacción aislada o conjuntamente, pero generalmente es más conveniente que se añadan en la misma etapa de la reacción, preferiblemente en forma de mezcla líquida. Esto se realiza fácilmente disolviendo los dos componentes en un solo disolvente inerte. Adecuados disolventes incluyen, por ejemplo, al espíritu blanco, aceites hidrocarburos, pentano, hexano, heptano, isooctano, tolueno y decahidronaftaleno. El etileno y cualquier disolvente usados han de ser rigurosamente secados y liberados de impurezas nocivas.
5. La solución iniciadora se mantiene fuera de contacto con el agua y el aire, preferiblemente bajo una capa de nitrógeno, antes de su introducción. La concentración de iniciador en la solución dependerá de varios factores, tales como la actividad del iniciador y, en el procedimiento continuo, de la velocidad de bombeo usada para inyectar la solución en el reactor, de las características de la tobera y el disolvente usados. La concentración óptima puede determinarse fácilmente mediante simple experimento, pero han resultado ser adecuadas unas concentraciones del orden del 0,1 al 5%.
10. Pueden usarse agentes de transferencia de cadenas en la reacción de acuerdo con la práctica normal y de hecho será necesario ordinariamente. En ausencia de agentes de transferencia de cadenas, los iniciadores
15.  $\pi$ -alílicos pueden dar polímeros de tan elevado peso mo-
- 20.
- 25.

30.



5. molecular y tan bajo índice de flujo en estado fundido, que resulten difíciles de manejar. El hidrógeno es un agente de transferencia de cadenas muy adecuado para usarlo conjuntamente con estos iniciadores, pudiéndose emplear adecuadamente en concentraciones del 1 al 5% molar, basado en el etileno presente en el reactor.

10. Aunque la invención se ha descrito con referencia a la polimerización de etileno solamente, no deseamos excluir la posibilidad de copolimerizar otros monómeros adecuados con el etileno. La actividad de algunos iniciadores de esta invención es sin embargo afectada por la presencia de algunos comonómeros.

15. La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero sin limitarse a ellos.

Por conveniencia, los ejemplos se dividen en cuatro grupos, dependiendo de la técnica de polimerización usada. Estos grupos pueden clasificarse como sigue:

Ejemplos 1 a 26.- Procedimientos por cargas a baja presión ( $< 100 \text{ kg/cm}^2$ ).

20. Ejemplos 27 y 28.- Procedimientos por cargas a presión intermedia (aproximadamente  $200 \text{ kg/cm}^2$ ).

Ejemplos 29 a 42.- Procedimientos por cargas a elevadas presiones ( $1000$  a  $2000 \text{ kg/cm}^2$ ).

25. Ejemplos 43.- Procedimiento continuo a elevada presión (aproximadamente  $2000 \text{ kg/cm}^2$ ).

El procedimiento general adecuado se describe inmediatamente antes de cada grupo de ejemplos.

30. A fin de proporcionar una indicación conveniente del grado de acentuamiento de la actividad conseguido en cada ejemplo, aquél se expresará como "coeficiente de



acentuamiento". Este coeficiente se define como:

$$\frac{\text{Actividad del iniciador activado}}{\text{Actividad del iniciador solamente}}$$

- Debido a los diferentes procedimientos de polimerización usados en los diversos grupos de ejemplos, la actividad del iniciador se calcula de diferentes maneras. El método adecuado se indica en la sección correspondiente al procedimiento general, antes de cada grupo de ejemplos. Sin embargo, como se usa el mismo método para calcular la actividad de los iniciadores tanto activados como inactivados de cada grupo, pueden calcularse en cada caso los coeficientes de acentuamiento. Se observará que el polietileno producido en todos los ejemplos era del tipo comúnmente denominado de "elevada densidad".
15. Ejemplos 1 a 26: Procedimiento general
- Se purgó un autoclave de acero inoxidable de 1 litro de capacidad con etileno de elevada pureza y se cargó con 450 ml de tolueno, indicándose en los ejemplos específicos la cantidad de activador. Se calentó el recipiente a una temperatura ( $T^{\circ}\text{C}$ ) y se introdujeron el etileno e hidrógeno hasta que se alcanzaron unas presiones parciales de 27 kg/cm<sup>2</sup> y 10 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Cuando el recipiente se encontraba a temperatura adecuada (aproximadamente 160<sup>o</sup>C), la presión parcial del disolvente era
20. de 3 kg/cm<sup>2</sup>, dando una presión gaseosa total de 40 kg/cm<sup>2</sup>. Se bombeó al interior del recipiente iniciador de compuesto  $\alpha$ -alílico (en la cantidad indicada), disuelto en un disolvente inerte, por ejemplo decalina o pentano, y se dejó continuar la polimerización durante el período de tiempo indicado, tras lo cual se enfrió y ventiló el aparato.
- 25.
- 30.



8 JUN 1952

Luego se separó el polímero, se lavó con metanol, se secó bajo vacío a 80°C y se pesó. Se calculó la actividad sobre la base de gramos de polietileno producido por milimol de iniciador por hora (g/mM/hr). A fin de calcular el coeficiente de acentuamiento, se efectuaron polimerizaciones con cada iniciador en ausencia de activador. Para el tetraquis ( $\eta$ -alilo)circonio sin activador, las condiciones y los resultados fueron como se muestran en la tabla 1.

T A B L A I

10.

Cantidad de iniciador	1,5 milimoles
Temperatura, T°C	150°C
Tiempo	60 minutos
Producción de polietileno	26,7 g.
15. Actividad	17,5 g/mM/hr.

Ejemplos 1 a 5

Estos ejemplos ilustran el efecto de variar la relación activador/ iniciador. El iniciador usado fué tetraquis ( $\eta$ -alilo)circonio (1,5 milimoles en decalina) siendo el activador de los ejemplos 1 a 3 el cloruro de alilo y el de los ejemplos 4 y 5 el tetracloruro de carbono. La temperatura de polimerización fue de 150°C en cada ejemplos. Los resultados se indican en la tabla 2.

25.



T A B L A 2

Ejemplo N°	Relación activador/iniciador	Tiempo minutos	Producción de polietileno	Actividad g/mM/hr	Coefficiente de acen tuamiento
5. 1	0,67:1	60	58,5	39	2,2
2	1:1	55	76,8	56	3,2
3	2:1	25	0	0	0
10. 4	4:1	40	<1	-	-
5	1:1	60	59	39	2,2

\* Basada en los átomos-gramo de halógeno en activador por moles de iniciador.

15. Puede verse por estos ejemplos que se consigue una actividad satisfactoria con relaciones inferiores a 2:1 aproximadamente y de 1:1 preferiblemente. Con relaciones de 2:1 y superiores, puede observarse el efecto inhibitor antes mencionado.

Ejemplo 6 a 12

20. Los siguientes ejemplos ilustran la ventaja a conseguir purificando el compuesto  $\pi$ -alílo usado como iniciador. El tetraquis( $\pi$ -alílo)circonio fué recristalizado en pentano antes de su uso.

25. Luego se disolvió en decalina antes de bombearse al reactor, con la excepción del ejemplo 12, en el que se disolvió en pentano. Estos ejemplos ilustran además el efecto de variar la relación activador/iniciador. Los resultados se indican en la tabla 3.



T A B L A 3

Ejemplo nº	Cantidad de iniciador (mM)	Activador		T°C	Tiempo (minutos)	Producción (g)	Actividad, g/mM/hr.	Coeficiente de acentuamiento
		Compuesto	Relación					
5. 6	0,75	A	0,33:1	160	100	75	60	3,4
7	1,0	"	0,5:1	160	85	130	79	4,5
8	1,5	"	1:1	150	10	73,5	294	16,8
10. 9	1,5	"	1,3:1	160	10	34	135	7,7
10	1,5	B	2:1	150	25	0	0	0
11	1,5	"	1:1	150	10	90	180	10,3
12	1,5	C	1:1	160	10	76,1	304	17,4

15. A = bromuro de alilo B = cloruro de alilo C = bromuro de t-butilo.

Ejemplos 13 a 21

20. Estos ejemplos ilustran la amplia gama de compuestos halogenados orgánicos que pueden usarse como activadores. Las relaciones son todas ellas de 1:1, basadas en átomos-gramo de halógeno por moles de iniciador. Por consiguiente, para los ejemplos 19 y 20, en los que el compuesto halogenado contiene dos átomos de halógeno, se empleó 0,75 milimoles de activador. Los resultados se indican en la tabla 4. El ejemplo 20 se realizó sin hidrógeno, siendo la presión de etileno de 37 kg/cm<sup>2</sup>. El tiempo de polimerización total fue de 60 minutos.

25.



T A B L A 4

Ejemplo nº	Activador	T <sup>o</sup> C	Producción (g)	Actividad, g/mM/hr.	Coefficiente de acentuamiento	
5.	13	cloruro de n-propilo	150	48,1	32	1,8
	14	bromuro de t-butilo	150	61,3	41	2,3
	15	bromuro de alilo	150	83,6	57	3,3
10.	16	cloruro de 2-metilalilo	150	43,6	29	1,7
	17	fluoruro de alilo	160	49,3	33	1,9
	18	yoduro de alilo	160	79,5	53	3,0
	19	cloruro de 1-cloro-2-metilalilo	160	68,5	46	2,6
15.	20	2,3-dicloropropano-1	160	47,0	31	1,8
	21	bromuro de alilo <sup>‡</sup>	50	90,0	60	3,0

<sup>‡</sup>El tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio dio una actividad de 20 g/mM/hr a esta temperatura.

20.

Ejemplo 22

A fin de mostrar el uso de halógeno elemental libre, se efectuó una polimerización usando yodo como activador. Se añadió 0,75 milimoles de yodo a un autoclave cargado con etileno e hidrógeno. Se bombearon 1,5 milimoles de tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio, disueltos en decalina, al autoclave, dando una relación activador/iniciador de 1:1. Las condiciones y los resultados se indican en la tabla 5.

25.



T A B L A 5

5.	Temperatura °C	160
	Tiempo	60 mins.
	Producción (g)	74,3
	Actividad, g/mM/h	49,5
	Cocficiente de acentuamiento	2,8

Ejemplos 23 a 26

10. Se polimerizó etileno usando otros compuestos  $\gamma$ -alílicos metálicos del grupo IV. El activador usado en todos ellos fué bromuro de alilo. Se usaron 1,5 milimoles de activador y de iniciador, dando una relación de 1:1. Como la actividad del iniciador sin activador difiere de la correspondiente al tetraquis( $\gamma$ -alilo) circonio, preceden a cada ejemplo los resultados de una prueba inactivada efectuada bajo condiciones por lo demás idénticas, usándose la actividad así obtenida para

15. calcular el cocficiente de acentuamiento. Los resultados aparecen indicados en la tabla 6.

20.

T A B L A 6

Ejemplo N°	Iniciador	T.°C.	Tiempo (minutos)	Producción (g)	Actividad, g/mM/hr	Cocficiente de acentuamiento
25.	TM	50	60	22,5	15	-
	23	TM	60	66,9	43	2,9
	--	ZC	160	15,4	10,3	-
	24	ZC	160	51,1	34	3,3
	--	ZM	160	33,0	22	-
	25	ZM	160	65,0	43,5	2,0
	--	HA	160	10,1	26,9	-
30.	26	HA	160	30,5	81,4	2,2



- TM = tetraquis( $\eta$ -metalilo)titanio)
- ZC = tetraquis( $\eta$ -crotil)circonio
- ZM = tetraquis( $\eta$ -metalil) circonio
- HA = tetraquis ( $\eta$ -alilo)hafnio.

5. Ejemplos 27 a 43: Procedimiento general

Estos ejemplos se relacionan con polimerizaciones efectuadas por cargas durante tiempos de polimerización cortos, del mismo orden que los tiempos de permanencia susceptibles de utilizar bajo condiciones de reacción continuas.

10. Para estandarizar las condiciones de reacción se efectuó el siguiente procedimiento general, a fin de eliminar impurezas susceptibles de reaccionar con el iniciador y que pudieran encontrarse presentes en cantidad variable en el recipiente de reacción.

15. Un autoclave de 300 ml de capacidad, de acero inoxidable, agitado, fué purgado con etileno altamente purificado. Luego se sometió a presión el autoclave con etileno a P kg/cm<sup>2</sup> y se calentó a T<sup>o</sup>C. Se inyectaron en el autoclave sucesivas y pequeñas porciones (aproximadamente 1 ml) de una solución al 0,5% p/v de tetraquis ( $\eta$ -alilo)circonio en n-heptano, al principio sin efecto, indicando que se estaban destruyendo impurezas. Este procedimiento se continuó hasta

20. que una porción ulterior produjo una elevación de temperatura, indicando que había sido destruída toda la impureza y que había comenzado la polimerización. Se inyectó luego otra porción de iniciador y se calculó, a partir de la caída de presión del etileno, la cantidad de polímero producido durante el periodo de 1 minu

25.

30.



to siguiente a la inyección.

5. Para calcular un coeficiente de acentuamiento, se efectuaron pruebas comparativas en ausencia de activador. Todas las actividades de estos ejemplos se calculan sobre la base de moles de etileno polimerizado por mol de iniciador presente en la inyección final, es decir en la efectiva.

10. Los resultados de la adecuada operación inactivada se indican en las tablas antes de los correspondientes ejemplos.

15. Los ejemplos 27 y 28 se relacionan con procedimientos realizados a presiones intermedias, mientras que los restantes ejemplos que usan el anterior procedimiento general se llevaron a cabo a elevadas presiones, del orden de 1000 a 2000 kg/cm<sup>2</sup>.

Ejemplos 27 y 28

20. Estos dos ejemplos muestran el procedimiento a presiones intermedias, es decir del orden de 200 kg/cm<sup>2</sup>. El activador usado fué el bromuro de alilo, con una relación activador/iniciador de 1:1. El ejemplo 28 usa el mismo iniciador del ejemplo 27, pero después de la recristalización. Los resultados se muestran en la tabla 7.

T A B L A 7

Ejemplo N°	P Kg/cm <sup>2</sup>	T °C	Iniciador inyectado (moles)	Actividad (mol/mol)	Coficiente de acentuamiento
Inactivado	220	158	1,48x10 <sup>-5</sup>	1365	-
27	222	161	0,665 "	4800	3,5
Inactivado	177	161	1,97 "	760	-
28	195	162	2,00 "	4000	5,3



Ejemplos 29 a 34

Estos ejemplos ilustran el efecto de variar la relación activador/iniciador en el procedimiento por cargas a elevada presión. La solución iniciadora de preparó con 5 g de tetraquis (W-alilo)circonio por litro de disolvente. La cantidad de bromuro de alilo añadida en sucesivas operaciones se varió para cubrir relaciones del orden de 0,6:1 a 6:1. La cantidad efectiva de iniciador inyectado se calcula en estos ejemplos, y en otros subsiguientes, sobre la base de mol de iniciador/mol de etileno en el reactor. Los resultados se muestran en la tabla 8. El ejemplos 34 muestra el efecto de usar un iniciador recristalizado

T A B L A 8

15.	Ejemplo Nº	P kg/cm <sup>2</sup>	T:°C	Iniciador inyectado (mol/mol de etileno)	Relación activador/ iniciador	Activi- dad (mol mol)	Coefi- ciente acenta- tuamien- to
	--	1876	165	2,1 x 10 <sup>-6</sup>	Inactiva	10.000	-
	29	1850	164	0,9 "	0,6:1	18.000	1,6
20.	30	1800	158	1,5 "	1,3:1	30.000	3,0
	31	1740	164	1,6 "	3,0:1	28.000	2,8
	32	1890	163	1,0 "	3,5:1	8.000	0,8
	33	2020	160	2,9 "	6,0:1	8.000	0,8
25.	34	1940	162	0,8 "	1,2:1	32.000	3,2

Ejemplos 35 a 42

Estos ejemplos ilustran el uso de otros compuestos halogenados orgánicos como activador. Las relaciones en los ejemplos 35 a 42 fueron todas ellas de



8 JUN 1954

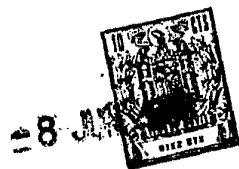
1,2:1, basado en los átomos-gramo de halógeno por moles de iniciador, a excepción del ejemplo 41, en el que el compuesto halogenado contiene dos átomos de halógeno; en este caso, la relación correspondiente era de 2,4:1. En el ejemplo 42, la relación fue de 4,8:1 y se observará que se produjo cierta inhibición de la polimerización. Las condiciones son, por lo demás, tal como se exponen en el procedimiento general antes explicado. Los resultados se indican en la tabla 9. El coeficiente de acentuamiento se calcula sobre la base de una actividad de 10.000 mol/moles para una operación realizada bajo condiciones similares, usando un iniciador de tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio inactivado.

T A B L A 9

Ejemplo n°	P kg/cm <sup>2</sup>	T°C	Iniciador inyectado (moles/mol de etileno)	Activador	Actividad (moles/moles)	Coeficiente de acentuamiento
20. 35	1890	163	0,7 x 10 <sup>-6</sup>	A	19000	1,9
36	1930	162	1,2 "	B	17000	1,7
37	1900	159	0,9 "	C	19000	1,9
38	1830	161	1,2 "	D	23000	2,3
39	1840	162	1,1 "	E	31000	3,1
25. 40	1870	154	1,2 "	F	15000	1,5
41	2000	157	0,9 "	G	11000	1,1
42	1970	160	1,0 "	H	5000	0,5

A = 1-cloropropeno

30. B = cloruro de alilo



- C = cloruro de i-propilo
- D = cloruro de n-propilo
- E = bromuro de n-propilo
- F = bromuro de i-propilo
- 5. G = 1,2-dibromopropano
- H = tetracloruro de carbono.

Ejemplo 43

10. Se comprimió a 2.000 atmósferas etileno seco que contenía un 5% molar de hidrógeno y se pasó a un reactor de polimerización continua, sometido a agitación. La polimerización se realizó y mantuvo a una temperatura de 180°C mediante bombeo al reactor de un catalizador constituido por una mezcla molar 1:1 de tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio y bromuro de alilo en un disolvente inerte. El tiempo de permanencia medio en el reactor fue de 2 minutos y la conversión de etileno a polietileno fue del 11%. Se necesitó 0,095 g de tetra-alilo-circonio para producir 100 g de polímero. La densidad del producto era de 0,956 a 23°C.

15. Una operación idéntica realizada con el uso de tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio, en ausencia de activador, requirió 0,76 g de iniciador para producir los 100 g de polímero. El coeficiente de acentuamiento es por consiguiente de 8.

N O T A

25. Describa 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 unas solicitudes de paten-

30.



- 8 JUN 1968

- te presentadas en Inglaterra con los números 26796/67 de 9 de Junio de 1967, 32319/67 de 13 de Julio de 1967 y 49729/67 de 1 de Noviembre de 1967, 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 DE POLIMERIZACION DE ETILENO", caracterizándose por lo siguiente:
5.                   1.- Procedimiento de polimerización de etileno, caracterizado porque se pone en contacto etileno con un iniciador que comprende un compuesto  $\pi$ -alílico de un metal de transición del grupo IVA de la tabla periódica, en presencia de un activador que comprende un compuesto no metálico que contiene halógeno, siendo tal la relación entre activador e iniciador que la actividad de polimerización del etileno por parte del iniciador resulta acentuada.
10.                   1.- Procedimiento de polimerización de etileno, caracterizado porque se pone en contacto etileno con un iniciador que comprende un compuesto  $\pi$ -alílico de un metal de transición del grupo IVA de la tabla periódica, en presencia de un activador que comprende un compuesto no metálico que contiene halógeno, siendo tal la relación entre activador e iniciador que la actividad de polimerización del etileno por parte del iniciador resulta acentuada.
15.                   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre activador e iniciador no es superior a 4:1, expresada como la relación entre átomos-gramo de halógeno presentes en el activador y los moles de iniciador de compuesto  $\pi$ -alílico.
20.                   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre activador e iniciador no es superior a 4:1, expresada como la relación entre átomos-gramo de halógeno presentes en el activador y los moles de iniciador de compuesto  $\pi$ -alílico.
25.                   3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como compuesto  $\pi$ -alílico se emplea tetraquis( $\pi$ -alilo)circonio.
30.                   4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto  $\pi$ -alílico se selecciona del grupo consistente en tetraquis( $\pi$ -2-metalilo)circonio, tetraquis( $\pi$ -crotilo)circonio, tetraquis( $\pi$ -2-meta



alilo)titanio y tetraquis(W-alilo)hafnio.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como activador se emplea un compuesto orgánico que contiene halógeno.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como activador se emplea una parafina u olefina halogenadas.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el activador se selecciona del grupo consistente en bromuro de alilo, cloruro de alilo, cloruro de n-propilo, bromuro de t-butilo, tetracloruro de carbono y cloruro de 2-metalilo.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el activador se elige del grupo consistente en 1,2-dibromopropano, cloruro de isopropilo, bromuro de n-propilo, bromuro de isopropilo, fluoruro de alilo, yoduro de alilo, cloruro de 1-cloro-2-metalilo, 2,3-dicloropropeno y 1-cloropropeno.

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como activador se emplea yodo.

25. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de polimerización se halla comprendida entre 0 y 300°C.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la temperatura de polimerización se encuentra entre 150 y 220°C.

30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado porque la relación ac

8 JUN 19



tivador/iniciador es de 1:1 aproximadamente.

5. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión no es inferior a 1600 atmósfera y la temperatura no es inferior a 125°C.
10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque las condiciones combinadas de temperatura y presión se seleccionan de tal manera que la mezcla de reacción exista como fase flúida simple.
15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque se pasa etileno a través de una zona de reacción continua, pasándose un iniciador de compuestos metálicos de transición  $\pi$ -alílicos del grupo IVA y un activador de compuesto no metálico que contiene halógeno a dicha zona para causar la iniciación de la polimerización, siendo tales las condiciones combinadas de temperatura y presión que la mezcla de reacción existe como una sola fase flúida y permanece como tal fase flúida única hasta su retirada de la zona de reacción.
20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el activador y el iniciador se añaden como solución a un solo disolvente inerte.
25. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el iniciador compuesto  $\pi$ -alílico se recristaliza antes de su uso.
30. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade un agente de transferencia de cadenas a la mezcla de polimerización.



19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque como agente de transferencia de cadenas se añade hidrógeno.

5. 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se copolimeriza otro monómero con el etileno.

21.- Procedimiento de polimerización de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 28 JUN 1968  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.  
A: GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Por: Firmado: F. Hernández Ruiz