

408866



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: ICI CASE H.24498-SPAIN.

408866

Memoria Descriptiva

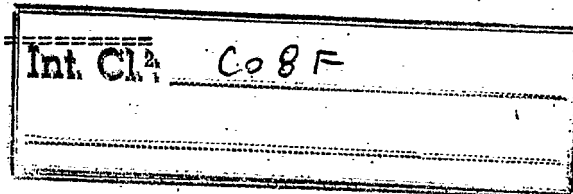
sobre:

Procedimiento para la producción de copolímeros
de etileno.

=====

Solicitante

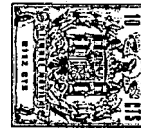
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.L.P 3JF, Inglaterra.



La presente invención se relaciona con la producción de polímeros y, en particular, con la producción de copolímeros de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, opcionalmente junto con un dieno no conjugado.

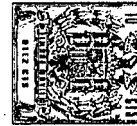
5.

408866



De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la producción de copolímeros de etileno y una α -olefina que contiene 3 a 10 átomos de carbono, opcionalmente junto con un dieno no conjugado, comprende:

5. a) Introducir continuamente en una zona de polimerización, una lechada de catalizador de acuerdo con lo que se define más adelante y etileno, una α -olefina líquida que contiene 3 a 10 átomos de carbono y opcionalmente un dieno no conjugado,
 10. b) Hacer reaccionar continuamente el etileno, la α -olefina y el dieno opcional en la α -olefina líquida de modo de producir una lechada de partículas de copolímero suspendidas en la α -olefina,
 15. c) Retirar continuamente de dicha zona dicha lechada de partículas de copolímero suspendidas en α -olefina líquida que contiene cualquier etileno no reaccionado, y dieno opcional, y
 20. d) Separar continuamente las partículas de copolímero y reciclar la α -olefina y cualquier etileno, y dieno opcional, hacia dicha zona de polimerización.
- La α -olefina que tiene 3 a 10 átomos de carbono es de preferencia propileno. En el resto de esta descripción, se explica el procedimiento de la presente invención con referencia a propileno, aunque se la deberá considerar igualmente aplicable a otras α -olefinas que tienen 3 a 10 átomos de carbono.
25. De preferencia se introduce también hidrógeno en la zona de polimerización, como medio para controlar el peso molecular del producto copolímero. Se puede retirar hidrógeno no reaccionado en la etapa (c), separarlo del polímero en la etapa
 - 30.



pa (d) y reciclarlo.

5. La lechada de catalizador que se introduce en la zona de polimerización es una suspensión de un catalizador sólido elegido entre los descritos y reivindicados en las solicitudes de patente británica N° 40416/69 y 40417/69 (equivalentes a la patente alemana OLS N° 2.040.353), suspendido en un hidrocarburo líquido tal como propano líquido. Este hidrocarburo líquido, al cual se elige de modo de ser sustancialmente inerte en la subsiguiente polimerización, representa solamente un pequeño porcentaje, por ejemplo 1 a 5 % p/p de los hidrocarburos en la zona de polimerización. Por lo tanto, no actúa como solvente o diluyente en la zona, en la cual el agente de suspensión líquido es la α -olefina, por ejemplo propileno líquido. Los catalizadores reivindicados en las ya mencionadas solicitudes de patente británica, son el producto de hacer reaccionar un complejo de metal de transición de la fórmula general R_mMX_p , con un material de matriz sustancialmente inerte que tiene una superficie hidroxílica que está libre de agua adsorbida. En esta fórmula, M es un metal de transición de los Grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, de preferencia titanio, vanadio o circonio; R es un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo sustituido; X es un ligando monovalente tal como un halógeno, y m y p son enteros, teniendo m un valor desde 2 hasta la máxima valencia del metal M, y teniendo p un valor de 0 hasta 2 menos que la valencia del metal M, excepto cuando M es un metal del Grupo VIA cuando p es siempre 0. Grupos hidrocarburo apropiados R incluyen grupos alquilo y alqueno, que contienen de preferencia hasta 20 átomos de carbono, especialmente grupos alquilo y alqueno que contienen hasta 6 átomos de carbono, tales como grupos neopentilo, π -alilo y
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- π -metalilo, y en particular grupos alquilo sustituido de la fórmula general $-\text{CH}_2\text{Y}$, sigma-ligados al metal de transición a través del átomo de carbono, según se indica. En la fórmula, Y es un átomo o grupo capaz de interacción con las orbitales d vacantes del metal M, por ejemplo un grupo aromático tal como fenilo, tolilo o xililo, un grupo poliaromático tal como naftilo o un grupo cicloalqueno tal como ciclooctenilo. También puede comprender un grupo de la fórmula general $\text{Z}(\text{R}')_3$ donde Z representa silicio, germanio, estaño o plomo, y R' representa un grupo hidrocarburo o hidrógeno, pero es de preferencia un grupo alquilo, particularmente un grupo alquilo C_1 a C_6 . Ejemplos de esta clase preferida de complejos incluyen circonio y titanio tetrabencilo, cloruro de tris-(bencil) circonio, circonio tetraquis-(p-metilbencilo)-, circonio y titanio tetraquis-(1-metilen-1-naftilo) y circonio tetraquis-(trimetilsililmetileno).
- Bajo la expresión "superficie hidroxílica" debe entenderse aquí una pluralidad de grupos $-\text{OH}$ fijados a la superficie del material de matriz, siendo capaz el átomo de hidrógeno del grupo $-\text{OH}$ de actuar como fuente de protones. Un material de esta clase será sustancialmente inerte en el sentido de que, aunque los grupos $-\text{OH}$ son capaces de reaccionar con el complejo de metal de transición hidrocarbilo, el cuerpo principal del material de matriz es químicamente inerte.
- Ejemplos preferidos de superficies de esta clase son las provistas por alúmina o sílice, o mezclas de las mismas. El material de matriz debe estar libre de agua adsorbida y se puede lograr esto calentando el material, de preferencia a una temperatura comprendida en la gama de 150 a 1000°C .

30. El catalizador está de preferencia dividido en particu-

- las finas, por ejemplo con un tamaño de partícula comprendido en la gama de 10 a 200 micrones, y más preferiblemente 50 a 200 micrones, y de preferencia se le almacena bajo un hidrocarburo inerte tal como hexano normal o tolueno en una atmósfera libre de oxígeno, por ejemplo de nitrógeno o argón, es decir bajo condiciones tales que se le mantiene libre de venenos de catalizador tales como agua, oxígeno, anhídrido carbónico, monóxido de carbono, acetilenos, etc.
5. El etileno y propileno, y el dieno con conjugado opcional, deberán estar libres de agua, oxígeno y venenos de catalizador similares, antes del uso en el procedimiento, y se puede lograr esto, si así fuera necesario, poniéndolos en contacto con adsorbentes y agentes de tratamiento químico apropiados, por ejemplo alúmina, secadores tamiz molecular y agentes desoxigenantes comercialmente disponibles tales como cobre soportado sobre alúmina. Se almacena apropiadamente el etileno bajo la forma de un líquido a una temperatura desde -40 hasta 0°C y presiones de 14 a 60 atmósferas. En una manera similar, se almacena de preferencia el propileno y se le alimenta al procedimiento bajo la forma de un líquido, por ejemplo a una temperatura de +30 a -30°C o menos, y una presión de 2 a 30 atmósferas. Se puede alimentar hidrógeno al procedimiento bajo la forma de un gas y tiene por función proveer un control del peso molecular del polímero. Para esta finalidad se requiere una cantidad solamente pequeña de hidrógeno, por ejemplo 0,01 a 1,0 %, y de preferencia 0,1 a 0,2% v/v, de los contenidos de la zona de polimerización, y de preferencia se recicla el hidrógeno en exceso, controlándose el ingreso de nuevo hidrógeno de manera de mantener la concentración deseada en la zona de polimerización.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Se puede elegir el dieno no conjugado, que se puede emplear en el procedimiento, entre uno de los siguientes grupos:

5. a) Diolefinas acíclicas en las cuales los dobles enlaces están separados por más de 2 átomos de carbono y en que por lo menos un doble enlace está ubicado terminalmente, por ejemplo 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno,
10. b) Dienos monocíclicos o dienos monocíclicos sustituidos con alquilo, en que ambos dobles enlaces están cituados en el anillo y que contienen de preferencia 6 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ciclooctadieno,
- c) Alquenilcicloalquenos, que contienen de preferencia hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo 4-vinilciclohexano,
15. d) Dienos bicíclicos con núcleos condensados que comparten 2 o más átomos de carbono, en que los dos dobles enlaces están dispuestos en diferentes anillos. Por lo tanto, 2 átomos de carbono pueden ser compartidos, como en un indeno tal como 4,7,8,9-tetrahidroindeno o pueden ser compartidos 3 átomos de carbono como en 2-alkilnorborna-2,5-dienos, en que el grupo alquilo puede contener hasta 6 átomos de carbono,
20. e) Dienos bicíclicos sustituidos por un grupo alqueni-
lo en que un doble enlace está situado en uno de los anillos y el otro doble enlace une el grupo alqueni-
lo a un átomo de carbono en el otro anillo, por ejemplo 5-alkenilnorbornenos-
2 que contienen hasta 6 átomos de carbono en el grupo alqueni-
lo, tal como 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborne-
no,
25. f) Dienos bicíclicos sustituidos por un grupo alqueni-
lo, en que un doble enlace está situado en uno de los anillos
- 30.



y el otro doble enlace está situado internamente en el grupo alqueno, por ejemplo 5-alqueno-norborneno-2- en que el grupo alqueno contiene hasta 6 átomos de carbono, tal como 5-(1-propeno)-norborneno-2,

5.

g) Dienos bicíclicos sustituidos con un grupo alqueno en que un doble enlace está situado en uno de los anillos y el otro doble enlace se encuentra en una posición terminal en la cadena alqueno, por ejemplo 5-alqueno-norborneno-2 en que el grupo alqueno contiene hasta 6 átomos de carbono, tal como 5-isopropeno-norborneno-2, y

10.

h) Dienos policíclicos que contienen tres o más anillos, en que los dobles enlaces están situados en diferentes anillos, por ejemplo dicitopentadieno o un ciclohexeno-norborneno, en que de preferencia el anillo ciclohexeno contiene sustituyentes alqueno inferior sobre uno o ambos de los átomos de carbono con doble enlace, tales como 1,4-endometileno-6-metil-1,4,5,8,9,10-hexahidronaftaleno.

15.

Si así fuera conveniente, en el procedimiento de la presente invención se puede emplear conjuntamente dos o más dienos no conjugados.

20.

La zona de polimerización hace que los monómeros y catalizador se encuentren en contacto, de preferencia durante un periodo de 0,1 a 10 hr, y más preferiblemente 0,5 a 3 hr, a una temperatura comprendida de preferencia entre -30 y +80°C, y más preferiblemente +10 a +80°C, bajo una presión que es de preferencia 4 a 60 atmósferas, y más preferiblemente 7 a 30 atmósferas. La zona puede afectar apropiadamente la forma de un reactor de circuito cerrado, o un recipiente para presión con agitación, que de preferencia está provisto de medios capaces de mantener la temperatura necesaria, por

25.

30.



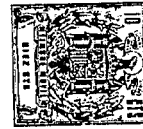
ejemplo una camisa de calentamiento y/o un sistema con agua de enfriamiento o de refrigeración.

- Bajo condiciones de operación estable, la relación entre las concentraciones de propileno y de etileno en la zona de polimerización está de preferencia comprendida en la gama de 5:1 a 20:1, mientras que la concentración del dieno opcional está de preferencia provista de manera de obtener un producto de copolímero que contiene 1 a 12 % p/p de dieno. La concentración de catalizador está de preferencia comprendida en la gama de 0,1 a 1,0 milimoles de complejo de metal de transición por cada litro de medio de polimerización de α -olefina líquida. La cantidad de material de matriz que está presente dependerá de la carga de complejo de metal de transición sobre la matriz, que puede ser convenientemente hasta 0,05 milimoles/g, y de preferencia 0,01 a 0,05 milimoles/g.
- Al término del periodo de reacción, abandona a la zona de reacción una lechada de partículas de polímero, que puede contener también el catalizador, en propileno líquido que puede contener un poco de etileno, hidrógeno y dieno no conjugado opcional. Resulta ventajoso, en esta etapa, separar las partículas de polímero con respecto a los monómeros no reaccionados, en particular propileno, con la mayor rapidez posible de modo de reducir al mínimo la formación de homopolímeros de propileno. También es ventajoso mantener el producto de polimerización bajo presión a fin de facilitar la relicuación de los monómeros recuperados para reciclación subsiguiente.
- Se puede lograr la separación mediante una centrífuga que trabaja a una presión de 2 a 30 atmósferas, y el funcionamiento de la centrífuga incorpora un ciclo de lavado con pro-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- pileno líquido, librándose subsiguientemente las partículas de polímero, así separadas, del propileno residual mediante medios apropiados, por ejemplo un secador con lecho fluidificado en que se emplea gas portador nitrógeno. Se puede separar también las partículas de polímero con respecto al monómero inalterado, mediante un secador de contacto con película delgada (como el producido por Luwa Limited), trabajando también en este caso bajo presión. Este tipo de secador comprende un recipiente cilíndrico que de preferencia está provisto de una camisa de calentamiento, en el cual mediante un rotor, se hace pasar la lechada de polímero en propileno líquido hacia abajo por el cilindro bajo la forma de una película contra la pared interna (el tiempo de permanencia en el secador es aproximadamente 0,1 a 5 min). El propileno líquido, etileno y dieno opcional se evaporan en el secador a una temperatura comprendida de preferencia entre 60 y 100°C, y se los separa, pero se mantiene de preferencia la presión a 15 atmósferas o más de manera que se pueda subsiguientemente recondensar el propileno mediante agua de enfriamiento solamente, evitando la necesidad de una costosa etapa de compresión o el uso de refrigeración. De preferencia se emplea dos de estos secadores, el primero de los cuales trabaja entre 60 y 100°C y presión elevada, es decir 15 atmósferas o más, de modo de separar el cuerpo principal de propileno, etc., y el segundo de los cuales trabaja a una temperatura similar, es decir 60 a 100°C, pero bajo presión reducida, por ejemplo 20 a 50 mm, y que provee una etapa de secado final. En una disposición conveniente, el primer secador está dispuesto verticalmente, en cuyo caso se introduce tangencialmente la lechada de polímero por la parte superior, mientras
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

408866



que el segundo secador está dispuesto horizontalmente, alimentándose el polímero a través del mismo mediante un alimentador helicoidal.

5. Una centrífuga o un secador de contacto con película delgada, representan solamente dos medios mediante los cuales se pueden separar las partículas de polímero. Se puede emplear también otros métodos, por ejemplo un secador por pulverización, en que se pulveriza la lechada de polímero en una región de presión reducida; o un filtro bajo presión, en que se filtra el polímero a través de un filtro en el cual se emplea fluctuaciones de presión para facilitar el paso de monómeros y la liberación del polímero con respecto al filtro. Cualquiera sea el método de separación utilizado, es deseable mantener una presión suficientemente elevada (15 a 30 atmósferas) de manera que se pueda recondensar el propileno evaporado, simplemente mediante enfriamiento sin compresión o refrigeración. El secador de contacto con película delgada es por lo general el medio preferido de separación, debido a que proporciona una rápida separación del producto sin necesidad de la purificación posterior que es inherente a los otros métodos.
- 10.
- 15.
20. Se recupera el polímero de la etapa de separación en forma granulada o de miga, y es apropiado para tratamiento. De preferencia, el polímero contiene 35 a 65 % en peso de etileno, 65 a 35 % en peso propileno y opcionalmente 3 a 12 % en peso de dieno no conjugado. El peso molecular del polímero está comprendido de preferencia en la gama de 3000 a 1.000.000, y se puede vulcanizar el polímero mediante técnicas comunes para este tipo de producto, facilitándose el procedimiento mediante la incorporación de un dieno no conjugado que provee in
- 25.
- 30.

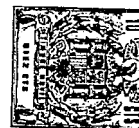


saturación residual en el polímero no vulcanizado.

- Si la lechada de polímero ha sido separada mediante medios tales como centrifugación o filtración, en que el propileno y otros monómeros se separan en forma líquida, se podrá
5. destilar el propileno y el etileno a partir de cualquier dieno residual y, después de relicuación, se los puede reciclar al proceso. De preferencia se redestila el dieno residual, que contiene subproductos del proceso alcano y alqueno superiores, es decir C_4 y superiores, antes de reciclarlo a la
10. zona de polimerización. Si la lechada de polímero ha sido separada mediante una técnica de evaporación, por ejemplo mediante un secador de contacto con película delgada, se podrá evaporar el etileno y propileno en una primera etapa del secador y evaporar cualquier dieno opcional, que es menos volátil,
15. en una segunda etapa del secador. Comúnmente se puede licuar el propileno por enfriamiento, mientras que el etileno requiere por lo general tanto compresión como enfriamiento. También en este caso se redestila de preferencia el dieno antes de reciclarlo, para liberarlo de subproductos alcano y alqueno superiores. En cualquier método de separación de polímero, el
20. hidrógeno permanece en general disuelto en el propileno, mientras que tanto el etileno como el propileno recuperados pueden contener etano y propano como subproducto de la polimerización. Se puede mantener estos últimos a un nivel tolerable para su
25. reciclación, ya sea descargando el etileno líquido y propileno líquido y permitiendo así que se evaporen los subproductos juntamente con parte de los monómeros, o bien mediante destilaciones separadas del etileno y propileno líquidos.

- Mediante el procedimiento de la presente invención, se
30. obtiene un producto de polímero que no requiere el procedimiento

408866



to convencional de "eliminación de cenizas". Además, el catalizador está efectivamente libre de halogenuros, lo cual reduce la corrosividad del medio de reacción y permite así el empleo de materiales más económicos de construcción para la planta.

5.

Se describirá ahora la presente invención con referencia al dibujo que se acompaña, que es un diagrama en bloques del procedimiento.

10.

Se purifica etileno y propileno mediante alúmina y secadores de tamiz molecular y material desoxigenante, y se los almacena en forma líquida en los recipientes 1 y 2 respectivamente. Se almacena el etileno a -30°C bajo una presión de 30 atmósferas, y el propileno a $+30^{\circ}\text{C}$ bajo una presión de 30 atmósferas. Se provee una fuente de nitrógeno 3

15.

para lavar los recipientes y tanques de almacenamiento antes del uso, mientras que se alimenta hidrógeno hacia el proceso a través de un tren de purificación 4 que es similar al utilizado para el etileno y propileno. Se almacena bajo tolueno el catalizador, que es el producto de reacción de circonio tetrabencilo con alúmina y se le filtra en el filtro 5 y luego se le lava del filtro, mediante propano líquido, llevándolo a la zona de polimerización 6. Se alimenta etilideno norborneno, que es un dieno no conjugado, hacia la zona de polimerización desde un alambique de purificación 7.

20.

25.

La zona de polimerización 6 comprende un recipiente de presión cilíndrico provisto de agitador, camisa de enfriamiento con agua y serpentín. La presión en el recipiente es 30 atmósferas, la temperatura es 60°C y el tiempo de permanencia de los monómeros y catalizador es 60 min. La relación entre etileno y propileno es 15:1, con una concentración del

30.



catalizador de 0,25 milimoles de metal de transición por cada litro de propileno, y una concentración del hidrógeno de 0,1 a 0,2 % v/v.

5. El polímero abandona la zona de polimerización bajo la forma de una lechada en propileno líquido, que contiene también etileno inalterado, etilidennorborneno, hidrógeno y subproductos inertes, tales como etano, propano y alcanos y alquenos superiores. Se alimenta esta lechada hacia un separador que trabaja a 15 atmósferas, que comprende un secador de contacto con película delgada vertical 8 seguido por un secador horizontal 9 del mismo tipo, pero que trabaja a una presión de 50 mm de Hg (ambos calentados a 100°C). En el primer secador, el polímero tiene un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 min y el nivel del monómero en el polímero se reduce a menos de 1 % p/p. El segundo secador horizontal completa el procedimiento de separación, separando el cuerpo principal del etilidennorborneno, almacenándolo en el recipiente 10 el polímero secado. Se enfría los vapores, que abandonan al primer secador, en un condensador de agua 11 en el cual se condensa el propileno, licuándose entonces el etileno, no condensado, mediante el compresor 12 y el enfriador 16. Se almacena en el recipiente 15 el propileno licuado que contiene hidrógeno disuelto, y el etileno licuado en el recipiente 13, estando provistos ambos recipientes de descarga para eliminar parte del etano y propano juntamente con un poco de etileno y propileno, respectivamente. El vapor proveniente del segundo secador 9 contiene etilidennorborneno inalterado y se la combina con nuevo etilidennorborneno proveniente del recipiente de almacenamiento 14, formando la alimentación al alambique 7 que trabaja a una temperatura
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

408866



- 14 -

5. ra de 70°C del hervidor y una presión de 50 mm, separándose productos inertes alcano y alqueno superior de este alambique bajo la forma de productos de la parte superior. Hacia la zona de polimerización 6 se recicla el propileno y etileno líquidos recuperados que se encuentran en los recipientes 15 y 13, respectivamente.

Se describirá ahora mejor la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos.

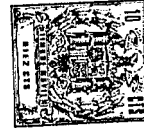
EJEMPLO 1

10. Producción de un copolímero de etileno/propileno.

El aparato consiste en una autoclave de acero dúctil de 4 lt provisto de un agitador de turbina de gas, desviadores, un indicador de nivel, entrada de monómero y catalizador, y conductos para retirar el producto. El conducto para retirar el producto está conectado a un recipiente reductor de presión.

15. El catalizador consiste en el producto de reacción de alúmina de calidad B y circonio tetraquis-(trimetilsililmetileno), y se le alimenta al reactor bajo la forma de una lechada en propano líquido. El régimen de alimentación de propileno es 2700 ml de líquido por hora, el régimen de alimentación de etileno es 45 a 80 g/hr, y el régimen de alimentación de catalizador, es 0,05 a 0,1 milimol de metal de transición en 700 ml/hr de propano líquido. La temperatura del reactor es 50°C y la presión es 24,6 a 26,7 kg/cm². Se admite también hidrógeno al reactor a razón de 4 lt/hr.

20. Se retira continuamente el producto de copolímero del reactor en propileno líquido. Se transfiere esta lechada al recipiente reductor de presión donde se evapora el etileno, propileno e hidrógeno para su reciclación (precedida por li-
- 25.
- 30.



cuación del propileno).

La producción de polímero es 35 a 60 g/hr que tiene una composición de 35 % en peso de propileno y 65 % en peso de etileno.

5.

EJEMPLO 2

Copolimerización de etileno, propileno y etilidennorborneno.

El aparato es el mismo que el descrito en el ejemplo 1.

10.

El régimen de alimentación de propileno es 250 a 400 ml de líquido por hora, el régimen de alimentación de etileno es 27 a 33 g/hr, el régimen de alimentación de 5-etiliden-2-norborneno es 60 ml de líquido por hora, y el régimen de alimentación de catalizador es 0,1 a 0,2 milimoles de metal de transición por hora, en 900 ml/hr de propano líquido, El catalizador es el mismo que en el ejemplo 1 y el hidrógeno está presente de modo de dar una presión parcial de 1,41 kg/cm² en el propileno.

15.

Se produce 15 a 20 g/hr de polímero que tiene una composición de 25 % en peso de propileno, 71 % en peso de etileno y 4 % en peso de etilidennorborneno.

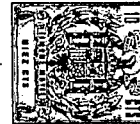
20.

- N O T A -

25.

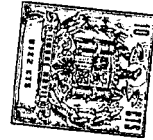
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento, corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 22 de noviembre de 1971, bajo el número 54119/71, 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 solici-

30.



ta Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI
MIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE ETILENO; caracte-
rizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno, y una α -olefina que contiene 3 a 10 átomos de carbono, opcionalmente junto con un dieno no conjugado, caracterizado porque comprende: (a) introducir continuamente, en una zona de polimerización, una lechada de catalizador de acuerdo con lo definido en la memoria y etileno, una α -olefina líquida
10. da que contiene 3 a 10 átomos de carbono, y opcionalmente un dieno no conjugado, (b) hacer reaccionar continuamente el etileno, α -olefina y dieno opcional en la α -olefina líquida de modo de producir una lechada de partículas de copolímero suspendidas en la α -olefina, (c) retirar continuamente desde
15. dicha zona dicha lechada de partículas de copolímero suspendidas en α -olefina líquida, que contiene cualquier etileno y dieno opcional no reaccionados, y (d) separar continuamente las partículas de copolímero y reciclar α -olefina, y cualquier etileno y dieno opcional, hacia dicha zona de polimeri-
20. zación.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la α -olefina es propileno.
25. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se introduce también hidrógeno en la zona de polimerización.
- 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador forma una lechada en hidrocarburo líquido.
30. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el hidrocarburo líquido es propano líquido.



- 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es el producto de la reacción de un complejo de metal de transición de la fórmula R_mMX_p con un material de matriz sustancialmente inerte que tiene una superficie hidroxílica que está libre de agua adsorbida, en que M es un metal de transición de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, R es un grupo hidrocarburo o un grupo hidrocarburo sustituido, X es un ligando monovalente tal como un halógeno, y m y p son enteros, teniendo m un valor desde 2 hasta la máxima valencia del metal M y teniendo p un valor desde 0 hasta 2 menos que la valencia del metal M, excepto cuando M es un metal del grupo VIA cuando p es siempre 0.
5. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque R es alquilo o alquenilo.
10. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los grupos alquilo o alquenilo contienen hasta 20 átomos de carbono.
15. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque los grupos alquenos son grupos π -alilo o π -metalilo.
20. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque R es un grupo alquilo sustituido de la fórmula $-CH_2Y$ donde Y es un átomo o grupo capaz de interacción con las orbitales d vacantes del metal M.
25. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y es un grupo aromático, un grupo poliaromático o un grupo cicloalqueno.
30. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque Y es fenilo, toliilo, xililo, naftilo o ciclo-

MM

408866



octenilo.

5. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque Y es un grupo de la fórmula general $Z (R')_3$ donde Z representa silicio, germanio, estaño o plomo, y R' representa un grupo hidrocarburo o hidrógeno.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el grupo hidrocarburo es un grupo alquilo.

10. 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal M es titanio, vanadio o circonio.

15. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el complejo de metal de transición es circonio tetrabencilo, titanio tetrabencilo, cloruro de tris-(bencilo) circonio, circonio tetraquis-(p-metilbencilo), circonio tetraquis-(1-metilen-1-naftilo), titanio tetraquis-(1-metilen-1-naftilo) o circonio tetraquis-(trimetilsililmetileno).

17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de matriz inerte es alúmina, sílice o mezclas de las mismas.

20. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de las partículas de catalizador está comprendido en la gama de 10 a 200 micrones.

25. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el tamaño de las partículas es 50 a 200 micrones.

30. 20ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los monómeros y el catalizador se encuentran en contacto en la zona de polimerización durante un periodo de 0,1 a 10 hr.

40,8866



- 21^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura en la zona de polimerización es -30 a $+80^{\circ}\text{C}$.
5. 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión en la zona de polimerización es 4 a 60 atmósferas.
- 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación entre las concentraciones de propileno y etileno, en la zona de polimerización, está comprendida en la gama de 5:1 a 20:1.
10. 24^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del catalizador, en la zona de polimerización, está comprendida en la gama de 0,1 a 1,0 milimol de complejo de metal de transición por cada litro de medio de polimerización α -olefina líquida.
15. 25^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se separa el producto de copolímero con respecto a la α -olefina líquida, mediante una centrífuga que trabaja bajo una presión de 2 a 30 atmósferas, mediante un secador de contacto con película delgada, un secador por pulverización, o un filtro de presión.
20. 26^a.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque se lleva a cabo la separación a una presión tal que se puede relicuar simplemente por enfriamiento el propileno evaporado.
25. 27^a.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque la presión es de 15 a 30 atmósferas.
30. 28^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero contiene

A handwritten signature or mark consisting of several overlapping, stylized loops.

4088665



- 20 -

de 35 a 65 % en peso de etileno, 65 a 35 % en peso de α -olefina y 3 a 12 % en peso de dieno no conjugado.

5. 29ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso molecular del copolímero está comprendido en la gama de 3000 a 1.000.000.

10. 30ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dieno no conjugado opcional comprende 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-(1-propenil)-norborneno-2-, 5-isopropenilnorborneno-2, 1,4-endometilen-6-metil-1, 4,5,8, 9,10-hexahidronaftaleno o dicitlopentadieno.

15. 31ª.- Procedimiento para la producción de copolímeros de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta Memoria consta de 20 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

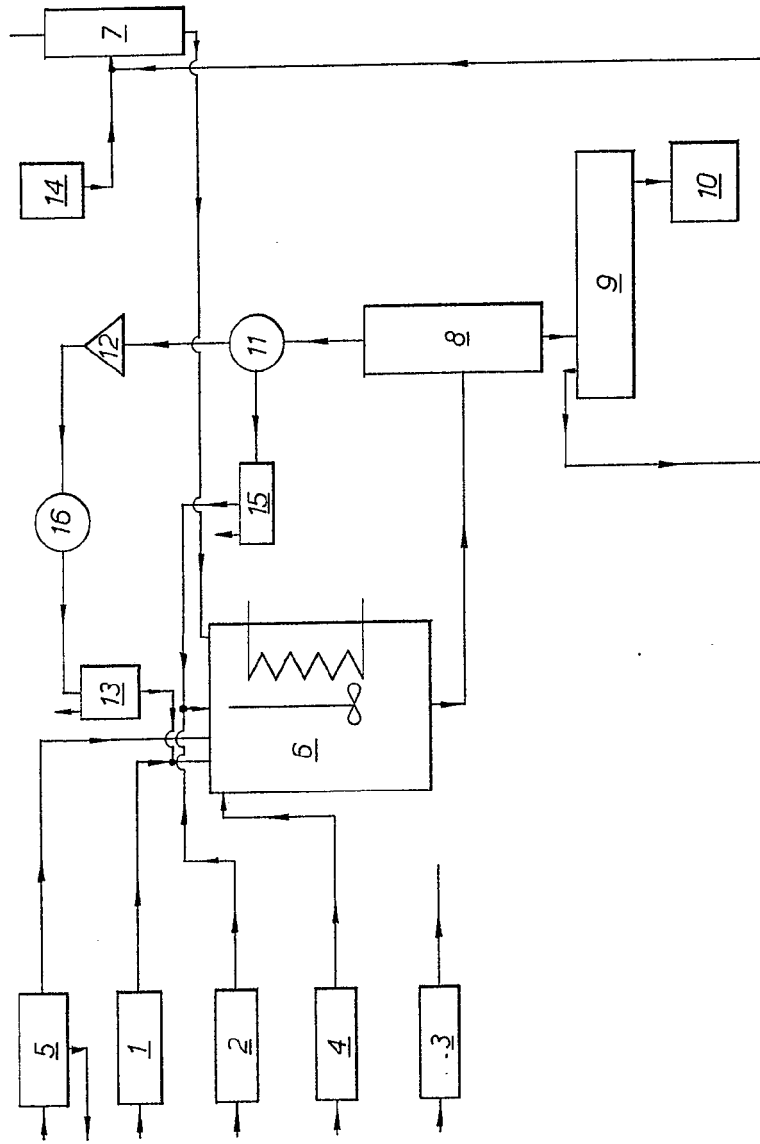
25 ENE. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
Ingeniero de Minas y Geología

408806

408806



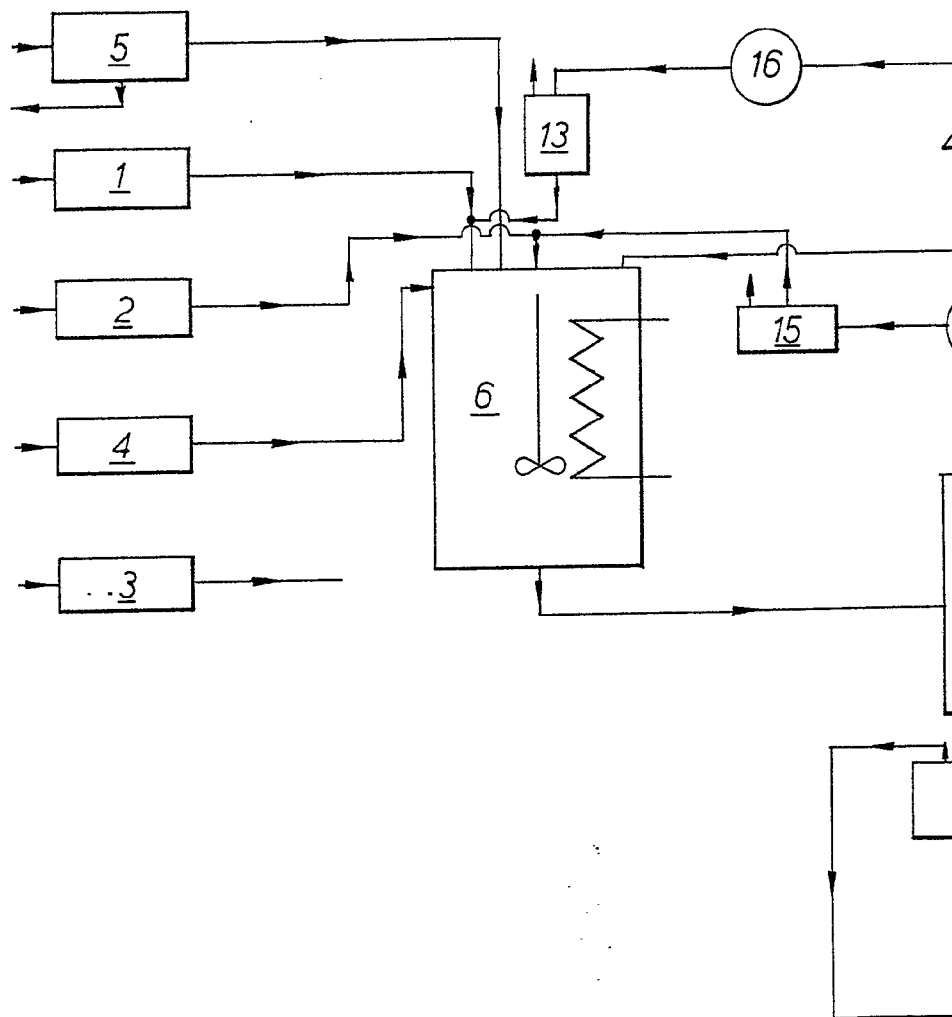
ESCALA VARIABLE

25 ENE. 1972

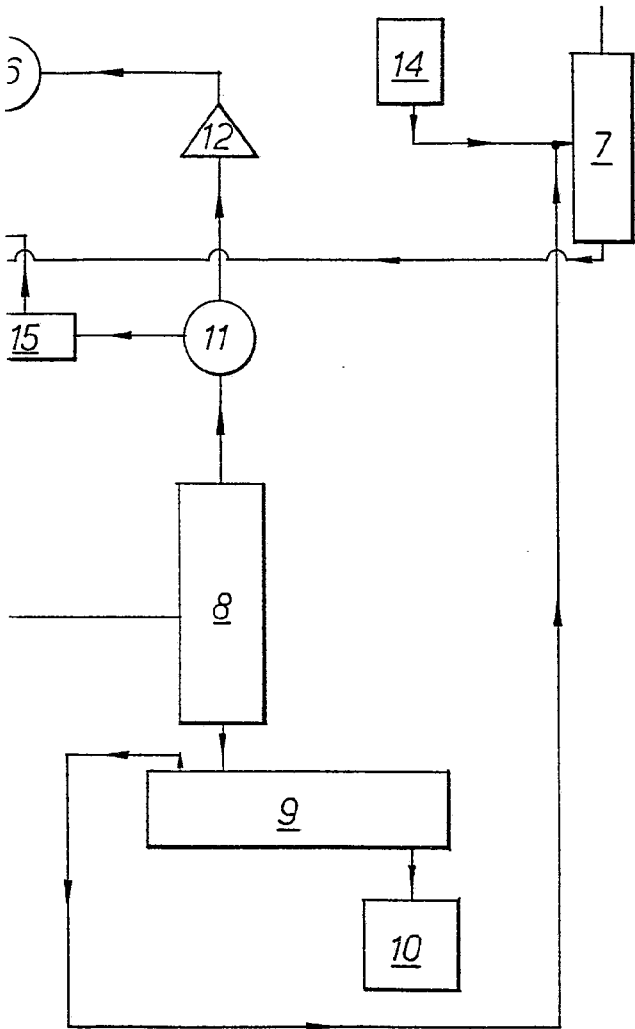
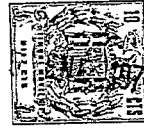
MEXICO

A. GOMEZ ACEBO Y ROJAS
P. P. Firmado: L. Gesta Ferrandis

408866



408866



ESCALA
VARIABLE

25 ENE. 1972

Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmado: L. Garcia Fernández