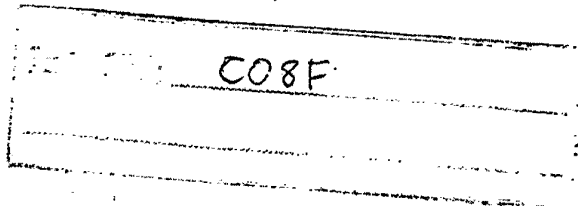


435196

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Q/P.26821-16 N.

435196



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION
DE ETILENO.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para la polimerización o copolimerización de etileno em-
pleando, como catalizador, un compuesto organometálico so-
portado sobre un material inorgánico inerte.

5

En la Patente británica No. 1.314.828, se descri-

be y reivindica uno de tales procedimientos, incorporándose dicha patente en esta memoria con fines de referencia.

5 Se ha encontrado ahora que cuando el etileno se polimeriza empleando, como catalizador, composiciones de metales de transición específicas, soportadas sobre alúmina particu-
da, y bajo condiciones de polimerización específicas, el polímero producto comprende partículas que son resistentes a la atrición, siendo ciertos grados de las mismas particularmente adecuadas para utilizarse en el moldeo por soplado directo.
10

Según la presente invención, un procedimiento para polimerizar o copolimerizar etileno, opcionalmente con otro monómero olefinicamente insaturado, comprende poner en contacto el monómero o monómeros con una composición catalítica que es el producto de reacción de un complejo de zirconio o hafnio de fórmula general R_mMX_p , con alúmina finamente dividida que está libre de agua adsorbida, en donde M es un átomo de zirconio o hafnio, R es un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido y X, cuando está presente, es un ligando aniónico simplemente cargado o un ligando neutro monodentado, y m y p son enteros, teniendo m un valor de 2 a 4 y p un valor de 0 a 2, efectuándose la polimerización en condiciones libres de oxígeno y humedad en presencia de un diluyente hidrocarbonado, cuyo nivel de impurezas (como más adelante se define) se mantiene durante toda la reacción en un valor igual o inferior a 1 ppm y continuándose el proceso hasta que el contenido en cenizas del polímero o copolímero producto es inferior a 0,5 % en peso. Preferiblemente, el contenido en cenizas es inferior a 0,03 %.
15
20
25

30 Grupos hidrocarburo adecuados, R que pueden ser igua

les o diferentes, incluyen grupos alquilo, alqueniilo (incluyendo grupos π -alqueniilo tal como π -alilo) o derivados sustituidos de los mismos. Sin embargo, una clase preferida de grupos hidrocarburo son los alquilos sustituidos de fórmula general $-\text{CH}_2\text{Y}$, en donde Y puede ser un grupo aromático o poliaromático tal como fenilo o naftilo; o un derivado sustituido en el anillo tal como p-metilfenilo. Y puede comprender también un grupo de fórmula general $\text{Z}(\text{R}^1)_3$ en donde Z representa silicio, germanio, estaño o plomo y R^1 representa un grupo hidrocarburo o hidrógeno; preferiblemente, Z es silicio.

Complejos metálicos particularmente adecuados son tetrabencil-zirconio y tetrabencil-hafnio. Otros complejos adecuados incluyen tetra(trimetilsililmetil)-zirconio y -hafnio y tetra(π -alilo)-zirconio y -hafnio.

Las composiciones catalíticas útiles en la práctica de la invención, se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar el complejo adecuado con alúmina finamente dividida, mediante uno de los procedimientos detallados en la Patente británica No. 1.314.828. La alúmina es preferiblemente una γ -alúmina que tiene un tamaño de partícula del orden de 20-150 μm , más preferiblemente del orden de 50-100 μm y que tiene partículas sustancialmente esféricas, como se describe en la solicitud de patente copendiente No. 32.811/72.

Las impurezas del diluyente, que deben mantenerse a un nivel igual o inferior a 1 ppm, son aquellas que reaccionarían de otro modo con el complejo de metal de transición, desactivándolo, a utilizar como iniciador de polimerización, y de aquí en adelante se denominarán "venenos catalíticos". Ejemplos de tales venenos catalíticos son la humedad, oxígeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. La humedad puede eli-

minarse del diluyente poniéndolo en contacto con cualquier agente de secado sólido adecuado; pero con preferencia se pasa a través de un tamiz molecular de tipo 4A ó 5A. El oxígeno y las impurezas que contienen oxígeno se pueden eliminar poniendo en contacto el diluyente con un medio desoxigenante sólido adecuado. Ejemplos de tales medios incluyen cobre finamente dividido (por ejemplo, catalizador BTS suministrado por BASF) y óxido manganeso.

Empleando tales medios resulta posible conseguir niveles de impurezas inferiores a 1 ppm; pero también es esencial comprobar el nivel de impurezas del diluyente de forma regular, especialmente cuando la polimerización se efectúa por medio de un proceso continuo.

Un método de ensayo conveniente implica la valoración de un volumen conocido de diluyente, bajo una atmósfera inerte, utilizando como agente de valoración una solución de un compuesto de hidrocarbilo coloreado de un metal de transición de los grupos IVA a VIA de la Tabla periódica, hasta que aparece una coloración permanente en el diluyente, tras lo cual se relaciona la pureza del diluyente con el volumen de agente de valoración empleado. Para esta finalidad, se pueden usar los compuestos de metal de transición que contienen grupos hidrocarbilo R como anteriormente se han definido; pero los π -alilos y bencilos de metales del Grupo IVA son especialmente adecuados, por ejemplo tetra(π -alilo)zirconio y tetrabencilos de titanio y zirconio. En general se prefiere el tetra(π -alil)zirconio ya que sus soluciones en disolventes hidrocarbonados poseen un color rojo intenso que es desechado para dar una solución incolora cuando se hace reaccionar completamente con las impurezas a detectar. La concentración del

compuesto de metal de transición en la solución valorante, deberá ser del orden de 0,1 a 5 % peso/volumen, preferiblemente de 1 % peso/volumen aproximadamente.

5 Aunque, como ya ha sido indicado, los venenos catalíticos del diluyente incluyen oxígeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, su concentración total se expresa más convenientemente como la cantidad de agua que reaccionaría con el agente de valoración empleado. Sobre esta base, se calcula así la cifra de 1 ppm.

10 El contenido en cenizas del producto polimérico se determina convenientemente carbonizando unos 2 g del polímero en un disco de platino que previamente ha sido calentado hasta peso constante, calentándose entonces el residuo carbonizado a elevada temperatura hasta oxidarse el material carbonáceo
15 en su totalidad. Deberán tomarse las debidas precauciones para evitar la ignición del polímero antes de que haya sido completamente carbonizado. La ignición final se efectúa en un quemador Meker a su temperatura total. El peso del residuo final se expresa como un porcentaje en peso de la muestra polimérica
20 inicial, denominado de aquí en adelante como el "contenido en cenizas" del polímero.

25 Con el fin de conseguir el contenido requerido en cenizas, la polimerización debe efectuarse a una elevada conversión. Esto se puede realizar simplemente incrementando el tiempo de residencia en el reactor de polimerización y/o incrementando la presión de reacción; pero preferiblemente se usa un catalizador altamente activo, es decir uno que contenga una elevada relación de compuesto de metal de transición a
30 alúmina. Esto se denominará de aquí en adelante como la característica de tener una "elevada carga". Podrá apreciarse

que puesto que la mayor parte del contenido en cenizas del polímero se deberá a la presencia de alúmina del catalizador, el empleo de un catalizador que tenga una carga superior permitirá la consecución del mismo nivel de cenizas en un tiempo de residencia inferior.

Cuando los catalizadores de hidrocarbilo de zirconio, soportados en alúmina, se preparan por el procedimiento descrito en la Patente británica No. 1.314.828, es decir añadiendo una solución de hidrocarbilo de zirconio a una lechada de alúmina en un disolvente hidrocarbonado, a temperatura ambiente, hasta que ha reaccionado todos los grupos -OH disponibles, normalmente da lugar a una concentración de aproximadamente 0,4 a 0,5 mA de zirconio por gramo de alúmina. Sin embargo, se pueden conseguir concentraciones apreciablemente mayores mediante el empleo de un procedimiento modificado. Según este procedimiento modificado, se añade una lechada de alúmina en un hidrocarburo a una solución hidrocarbonada que contiene al complejo de metal de transición. Este procedimiento se denominará "adición inversa".

Cuando se utiliza la "adición inversa", puede conseguirse fácilmente una carga de hasta 0,9 mA de zirconio por gramo de alúmina.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear bien para la homopolimerización de etileno o bien para la copolimerización de etileno con uno o más monómeros olefinicamente insaturados distintos. Dichos monómeros o monómero distintos, comprenden una o más α -olefinas. Preferiblemente, la α -olefina es una que contiene de 3 a 10 átomos de carbono. El buteno-1 y el hexeno-1 son unos comonómeros particularmente adecuados.

Como anteriormente se ha mencionado, la alúmina debe estar libre de humedad adsorbida. Esto se consigue adecuadamente por secado a una temperatura elevada, con preferencia bajo una atmósfera inerte. La temperatura de secado deberá ser lo suficientemente alta para secar el agua adsorbida, pero no tan elevada que se eliminen los grupos -OH de la superficie de la alúmina. Resultan adecuadas las temperaturas del orden de 200-800°C; pero preferiblemente se utilizan las temperaturas de 400 a 700°C.

Las polimerizaciones según la invención se pueden efectuar empleando una amplia gama de condiciones, como se menciona en la Patente británica No. 1.314.828. Sin embargo, las mismas se efectúan más convenientemente introduciendo la composición catalítica, como una lechada en un diluyente hidrocarbonado adecuado, en un recipiente de reacción agitado al cual se suministran continuamente etileno e hidrógeno y como número, si es adecuado, estando presente el hidrógeno como agente de transferencia de cadenas. Debe apreciarse que el recipiente, gases y diluyente deben purificarse y liberarse cuidadosamente de oxígeno, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetileno y otros venenos catalíticos.

Si bien se pueden emplear presiones de reacción de hasta 40 kg/cm², es preferible trabajar con una presión total del orden de 1 a 30 kg/cm², preferiblemente 4 a 15 kg/cm², y una presión parcial de etileno del orden de 1 a 20 kg/cm², preferiblemente 1 a 10 kg/cm². Sin embargo, es también posible incrementar la presión total, dentro de los límites globales, para incrementar la conversión de monómero a polímero y reducir por lo tanto el contenido en cenizas del polímero. La temperatura de polimerización dependerá de varios factores, por

ejemplo de la elección del catalizador y del diluyente; pero en general será de 70 a 100°C. Sin embargo, puesto que la reacción de polimerización es exotérmica, es necesario en general separar el calor del recipiente de reacción, por ejemplo mediante enfriamiento con aire o agua, con el fin de regular la temperatura.

La relación de hidrógeno a etileno deberá elegirse según el índice de flujo en fundido deseado (MFI) del polímero producido y el MFI se controlará regulando el suministro de catalizador, como se describe y reivindica en la solicitud de patente No. 32.809/72 (equivalente a la solicitud de patente holandesa No. 7.309.727).

Cuando se polimeriza etileno utilizando el proceso de esta invención, el polietileno producto, que es del tipo denominado generalmente como de "alta densidad", adquiere la forma de partículas duras que poseen buena resistencia a la atrición. Esto es particularmente ventajoso cuando se desea producir un polvo de polímero de libre fluencia con buenas características de almacenamiento y manipulación.

Además, cuando se utilizan catalizadores de elevada carga, la densidad en masa (o aparente) del polvo polimérico, se incrementa. Esto es ventajoso ya que mejora las características de almacenamiento del polímero al reducir su masa, pero se obtiene otras ventajas en el caso de que el polvo haya de utilizarse para el moldeo por soplado directo, es decir cuando se utiliza como alimentación a una máquina de moldeo por soplado sin fusión, extrusión y granulación intermedias. En particular, las propiedades de libre fluencia mejoran la alimentación a la máquina y la densidad en masa incrementada da lugar a un caudal incrementado por revolución del husillo y re-

duce, e incluso evita, la incidencia de formación de burbujas en los productos moldeados por soplado.

5 El grado de incremento de la densidad en masa, que se puede obtener mediante el uso del presente proceso, variará en función del catalizador preciso usado, pero lo que se indica a continuación constituirá una indicación del incremento que se puede esperar.

10 El etileno polimerizado por el proceso de la solicitud de patente No. 32.809/72, empleando tetrabencil-zirconio soportado sobre alúmina teniendo una carga de 0,3 mA de zirconio por gramo de alúmina, siendo el contenido en cenizas del polímero de 0,068 % en peso, tenía una densidad en masa de 379 g/l. Por otro lado, cuando el etileno se polimeriza mediante el presente procedimiento, empleando un catalizador similar pero con una carga de 0,9 mA de zirconio por gramo de alúmina, para dar un polímero que tiene un contenido en cenizas de 0,011 % en peso, la densidad en masa del producto es de 450 g/l. Por lo tanto podrá apreciarse que, en general, una reducción del nivel de cenizas viene acompañada por un incremento en la densidad en masa.

15 Cuando estos dos productos se utilizan como alimentación a una máquina de moldeo por soplado, el producto que tiene la menor densidad en masa mostró una pronunciada formación de burbujas, mientras que el otro producto no mostró tendencia alguna a la formación de burbujas incluso después de largos periodos de operación.

20 La invención se ilustra ahora por los siguientes ejemplos.

GENERAL

30 Purificación de gases y diluyentes

El nitrógeno y el etileno fueron desoxigenados y secados pasándolos a través de dos columnas, de dos metros, rellenas con cobre finamente dividido, recientemente preparado, soportado sobre alúmina (catalizador BTS) y tamiz molecular de tipo 5A.

Se pasó hidrógeno de grado electrolito a través de un secador de tamices moleculares y de una unidad de desoxigenación de catalizador de platino.

Los disolventes y diluyentes fueron desoxigenados y secados pasándolos a través de dos columnas de 1,5 metros rellenas de catalizador BTS y tamiz molecular 5A.

Establecimiento del nivel de purzas del diluyente

(a) Preparación de la solución de valoración

Fue preparada del siguiente modo una solución de tetra(π -alil)zirconio:

Se añadió tetracloruro de zirconio anhidro en éter a cloruro de alil-magnesio, bajo nitrógeno, durante un periodo de 1 hora, a -20°C , y la mezcla se agitó durante la noche. La mezcla fue filtrada, el éter se separó bajo presión reducida y el producto se extrajo con pentano a una temperatura de -10 a -30°C . El tetra(π -alil)zirconio se cristalizó en la solución de pentano y los cristales de color rojo intenso obtenidos fueron recuperados del pentano y disueltos en tolueno.

(b) Normalización de la solución

Fueron inyectados con geringa 10 ml de la solución de tolueno en un crisol de sílice, quemado y pesado. El tolueno fue evaporado cuidadosamente utilizando un soplador de aire caliente y el residuo se quemó para dar 0,0378 g de residuo pesado como ZrO_2 . Esto corresponde a una concentración de Suba $\text{Zr}(\pi\text{-alquil})_4$ de 0,78 p/v de $\text{Zr}(\pi\text{-alquil})_4$.

(c) Ensayo del diluyente

Un matraz de tres cuellos, de fondo redondo, de 1 litro, que posee marcas de calibración en 100 ml y 600 ml, se mantiene cerca de la salida del tren de purificación del diluyente. Uno de los cuellos del matraz se conecta a un suministro de nitrógeno seco y puro, otro cuello se conecta a la citada salida por vía de un grupo de tres pasos y el tercer cuello se acopla con una junta Suba a través de la cual puede añadirse mediante una jeringa la solución de valoración.

El matraz se purga con nitrógeno y se fija la junta Suba. La salida se purga haciendo correr (hexano) hacia el desagüe a través del grifo de tres pasos. Entonces se deja fluir el hexano al interior del matraz hasta la marca de 3 ml. Al hexano del matraz, se añade entonces, con fuerte agitación, solución normalizada de $Zr(\pi\text{-alil})_4$ hasta que una gota produce un punto final rosa permanente. Se deja correr entonces hexano hasta la marca de calibración de 600 ml y se continua la valoración para reproducir el mismo punto final rosa permanente.

El nivel de impurezas del hexano se calcula a partir de la segunda valoración, siendo equivalente cada 0,01 ml de agente de valoración a 0,43 ppm de agua.

Preparación de tetrabencil-zirconio

Se transfieren 2,78 kg de cloruro de bencilmagnesio, como una solución en 25 l de éter dietílico, bajo nitrógeno, a un recipiente de reacción, a 0°C. Se añaden 1,2 kg de tetracloruro de zirconio contra una purga de nitrógeno en lotes de 300 g. en un periodo de 45 minutos. La mezcla se agita durante 2 horas, en cuyo tiempo la temperatura se deja subir hasta alcanzar la ambiente. Se añaden 65 l de decalina y la mezcla

se agita durante otra hora.

La lechada resultante se deja sedimentar y el líquido sobrenadante es sifonado al interior de un filtro de acero inoxidable en donde se filtra bajo una ligera presión positiva de nitrógeno.

El éter se separa de la solución de decalina haciéndolo pasar sobre serpentines intercambiadores de calor a una temperatura de aproximadamente 50°C, al mismo tiempo que se pasa nitrógeno a través del líquido en contracorriente.

La solución de decalina de los intercambiadores de calor se filtra bajo nitrógeno. El rendimiento medio de tetrabencil-zirconio es de 61 %.

Preparación de tetrabencil-zirconio soportado en alúmina

(a) Secado de la alúmina

Alúmina Ketjen de grado B se tamiza a 53-99 μ m y se seca en un horno de tubo rotativo a 500°C durante 2 horas. Sobre la boca de los tubos se pasa nitrógeno una vez que el horno se ha puesto a la temperatura de operación.

La alúmina se enfria entonces y se almacena bajo nitrógeno, hasta que sea necesario su empleo.

(b) Tratamiento de alúmina por adición "inversa"

Una cantidad conocida de tetrabencil-zirconio en decalina pura (30 g/l) se coloca en un matraz mantenido bajo una atmosfera de nitrógeno. Se enlecha en hexano suficiente alúmina seca de grado B para dar la carga deseada cuando se hace reaccionar con el tetrabencil-zirconio del matraz, y la lechada se añade al matraz. La lechada resultante se agita entonces durante 15 minutos, tras lo cual se deja sedimentar. Se extrae una porción alicuota del licor sobrenadante y se analiza con respecto al zirconio. A partir de este

análisis, se calcula la carga exacta del catalizador. El catalizador se lava entonces tres veces con hexano.

Determinación de la densidad aparente del producto polimérico

5 Un peso conocido de polvo de polímero (50 g) se hace caer en cascada al interior de un cilindro de medición de 250 ml . El cilindro es golpeado entonces ligeramente sobre la parte superior de un asiento para provocar la sedimentación del polvo, Esto se continua hasta que el volumen del polvo es constante. Se registra entonces el volumen y la densidad aparente se calcula como g/l.

Determinación del contenido en cenizas del polímero

15 Un crisol de platino de 10 ml se limpia y quema a peso constante en un quemador Meker. Se pesan unos 2 g de polvo polimérico en el crisol y se carboniza lentamente en un micro-quemador, tomándose precauciones para no permitir la ignición del polímero. El crisol se calienta entonces a la temperatura total del quemador Meker, se enfria y se vuelve a pesar. Se repite la determinación y la media de los dos resultados se expresa como porcentaje en peso de ceniza.

Procedimiento de polimerización

20 La polimerización de etileno se efectua en un recipiente a presión, de acero inoxidable, de 3,78 l, secado bajo vacío, mantenido entonces a 60°C y cargado con 2 l. de hexano purificado mediante su paso a través de tamiz molecular y catalizador de desoxigenación BTS. El reactor se pulveriza entonces con unos 200 l. de etileno puro en unos 30 minutos, para separar cualquier agua y oxígeno residuales.

25 El catalizador se inyecta entonces como una lechada en hexano y el recipiente se sella y presuriza con 200 l/30 /hora de etileno más 200 l/hora de hidrógeno hasta que la

presión alcanza un valor de 17 kg/cm². En este momento, el contenido del reactor se agita a 1.000 r.p.m. y se deja proceder la polimerización durante 3 horas a 80°C. La presión se mantiene en 17 kg/cm², ventilándose los gases en exceso a través de una válvula de control de la presión a un gasímetro.

Después de 3 horas, se detiene el flujo de gases, se enfría el reactor, se ventila, y el polímero se recupera por filtración, se seca y se pesa. Se mide el índice de flujo en fundido (MFI) del polímero producto, utilizando 2,16 kg a 190°C.

EJEMPLOS 1 a 4

Se sigue el procedimiento general de polimerización, conteniendo la lechada catalítica 0,10 mM de tetrabencil-zirconio, a la carga de catalizador indicada. Los resultados se resumen en la siguiente tabla I.

T A B L A I

Ejemplo No.	Carga del catalizador (mA/g)	Rendimiento de polímero (g)	Propiedades del polímero		
			% cenizas	MFI	D.A. (g/l)
1	0,6	878	0,029	12	428
2	0,7	846	0,021	8,4	440
3	0,8	780	0,021	0,98	439
4	0,9	790	0,011	0,24	442
C.E.(a)	0,3	804	0,068	97	360

Los productos de polietileno de los ejemplos 1 a 4 son todos polvos con tamaños de partícula del orden de 250-500 μ , siendo resistentes las partículas a la atrición.

Debe observarse que los contenidos en cenizas de los polímeros de los ejemplos 1 a 4, fueron inferiores a 0,03 % y sus densidades aparentes superiores a 420 g/l. El polvo polimérico producido en un experimento comparativo (C.E.(a)) utilizando el mismo procedimiento pero con una carga de catalizador de 0,3 MA Zr/g, tenía un contenido en cenizas de 0,068 % y una densidad aparente de solo 360 g/l.

EJEMPLO 5

Se repite el procedimiento de los ejemplos 1 a 4, utilizando una carga de catalizador de 0,85 mA/g sobre alúmina de grado B secada durante 2 horas a 400°C. El rendimiento de polietileno es de 812 g, el MFI, es de 1,6, el contenido en cenizas es de 0,020 % y la densidad aparente es de 463 g/l.

EJEMPLOS 6 y 7

Se repite el procedimiento de los ejemplos 1 a 4, usando, como catalizador, tetrabencil-hafnio sobre alúmina. El tetrabencil-hafnio se prepara mediante un proceso análogo al usado para la preparación de tetrabencil-zirconio y se utiliza un procedimiento de preparación del catalizador similar. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla II.

T A B L A II

Ejem- plo No.	Carga del cataliza- dor (mA/g)	Rendimien- to de polí- mero (g)	Propiedades del polímero		
			% cenizas	MFI	D.A. (g/l)
6	0,52	739	0,025	0,09	410
7	0,78	768	0,029	0,05	426

EJEMPLO 8

Se repite el procedimiento de los ejemplos 6 y 7 usando tetra(trimetilsililmetil)zirconio, preparado por un proceso análogo y recristalizado, sobre alúmina. El rendimiento en polietileno es de 749 g, con un contenido en ceniza de 0,028 %, un MFI de 0,27 y una densidad aparente de 416 g/l.

EJEMPLO 9

Se repite el procedimiento de los ejemplos 1 a 4, usando como catalizador, tetrabencil-zirconio soportado sobre alúmina de grado B. El catalizador tiene una carga de 0,9 mA Zr/g, preparado por adición inversa. El polietileno producido tiene la forma de partículas duras, con un contenido en cenizas de 0,02 %, un MFI de 0,07 y una densidad aparente de 450 g/l.

Se lleva a cabo un experimento comparativo (C.E. (b)) en el cual la polimerización se efectúa a una conversión inferior, es decir efectuándose a presión más baja (10 kg/cm²) y durante un tiempo de residencia más corto (2 horas). Esto proporciona un polímero que tiene un contenido en cenizas de 0,10 %, un MFI de 0,06 y una densidad aparente de 330 g/litro.

EJEMPLO 10

Se sigue el procedimiento general de polimerización utilizando velocidades de flujo de etileno e hidrógeno de 200 litros/hora, una temperatura de polimerización de 80°C y 0,10 mM de tetrabencil-zirconio en 2 litros de hexano purificado, como catalizador. La polimerización se continúa durante 2 horas a una presión de 5 kg/cm². El producto consiste en 150 g de polvo de polietileno, cuyas partículas son del orden de 250-500 μm, y que son resistentes a la atrición.

La polimerización se repite entonces utilizando 1,8

litros de hexano purificado al cual se han añadido 200 ml de hexano sin purificar que, por valoración con $Zr(\pi\text{-alil})_4$, resulta contener 30 ppm de venenos catalíticos, calculados como agua. De este modo, el diluyente de hexano total contenía 3 ppm de venenos catalíticos. Sin embargo, el producto de esta polimerización contiene partículas que fueron parcialmente disgregadas, proporcionando una proporción considerable de "finos" (partículas que tienen diámetros $< 150 \mu\text{m}$). Además, las partículas más bastas fueron muy fácilmente friables entre los dedos.

Ensayos de moldeo por soplado

La instalación empleada es una máquina de moldeo por soplado Kaultex V8 equipada con un extruder F60 de 16 mm y un husillo de tipo Kaultex S.

Polvo de polietileno, producido según el ejemplo 9, se introduce en la tolva de la máquina de moldeo por soplado. Una vez alcanzadas las condiciones estables, la temperatura de la fusión es de 235°C , la velocidad del husillo de 20 rpm y la velocidad de alimentación es de 210 g/minuto. El parísón producido estaba totalmente libre de burbujas. El parísón se extrae de la máquina, se deja enfriar, tras lo cual no muestra todavía signo alguno de formación de burbujas. A partir del material, se soplan botellas libres de burbujas.

El polvo de polietileno producido por el experimento C.E. (b), se alimenta entonces a la tolva de la máquina de moldeo por soplado. Después de un periodo de purga de 10 minutos, la temperatura de la fusión se establece en 235°C , pero la velocidad del husillo ha de ser incrementada a 30 rpm para mantener una velocidad de alimentación de 200 g/minuto. En el espacio de 3 segundos, aparecen burbujas en el parísón.

Estos ensayos demuestran que el polvo de polietileno

5 producido según el proceso de esta invención proporciona productos moldeados por soplado, libres de burbujas, mientras que un polvo que tiene un contenido en cenizas superior y una densidad aparente inferior, es propenso a la formación de burbujas y proporciona una menor alimentación por revolución del husillo.

EJEMPLO 11

10 Se sigue el procedimiento general de polimerización, pero el etileno se suministra al recipiente a presión a una velocidad de 300 litros/hora y el hidrógeno a 100 litros/hora, y se suministra buteno-1 puro, en forma líquida, a una velocidad de 50 ml/hora. El catalizador empleado es tetrabencil-zirconio sobre alúmina con una carga de 0,76 mM/g, conteniendo la lechada catalítica el equivalente de 0,10 mA de zirconio.

15 Después de 3 horas de polimerización, a una presión total de 17 kg/cm² y una temperatura de 80°C, el rendimiento en copolímero es de 740 g. El producto tiene un MFI de 1,6, un contenido en cenizas de 0,021 % y contiene 0,85 moles % (1,7 % en peso) de buteno. La densidad aparente del copolímero resulta ser de 435 g/l.

20. N O T A

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 el nº 9067/74 de 28 de febrero de 1.974; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
30 esencia del referido invento por lo que se solicita Patente

de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION DE ETILENO; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para la polimerización o copolimerización de etileno, opcionalmente con otro monómero olefinicamente insaturado, caracterizado porque el monómero o monómeros se ponen en contacto con una composición catalítica que es el producto de reacción de un complejo de zirconio o hafnio de fórmula general



10 con alúmina finamente dividida que está libre de agua adsorbida, en cuya fórmula M es un átomo de zirconio o hafnio, R es un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido y X, cuando está presente, es un ligando aniónico simplemente cargado o un ligando neutro monodentado y m y p son enteros, teniendo
15 m un valor de 2 a 4 y teniendo p un valor de 0 a 2, efectuándose el proceso de polimerización bajo condiciones libres de oxígeno y humedad, en presencia de un diluyente hidrocarbonado, cuyo nivel de impurezas se mantiene durante toda la reacción en un valor igual o inferior a 1 ppm y continuándose el
20 proceso hasta que el contenido en cenizas del polímero producto o copolímero es inferior a 0,05 % en peso.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso se continua hasta que el contenido en cenizas del polímero o copolímero es inferior a 0,03 % en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los grupos R del complejo son alquilo sustituidos de fórmula $-CH_2Y$ en donde Y es un grupo aromático o poliaromático o un derivado sustituido en el anillo, del

mismo, o un grupo de fórmula general $Z(R^1)_3$ en donde Z representa silicio y R^1 representa un grupo hidrocarburo o hidrógeno.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el complejo es tetra**benzil**-zirconio o tetra**benzil**-hafnio.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición catalítica tiene una carga de complejo sobre la alúmina, equivalente a por lo menos 0,6 milimoles por gramo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el complejo y la alúmina se hacen reaccionar añadiendo una lechada de alúmina en un hidrocarburo a una solución hidrocarbonada conteniendo el complejo.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el etileno se copolimeriza con una o más alfa-olefinas.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el etileno se copolimeriza con buteno-1 o hexeno-1.

9.- Procedimiento para la polimerización o copolimerización de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

28 FEB. 1975

L. GONZÁLEZ AGUIRRE Y CAJAL
D. G. Ferrández, L. G. Ferrández

