

PATENTE DE INVENCION

=====
ICI CASE Q/P.26847-SPAIN.

435485

Int. Cl.:	C 08 F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA 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 copolimerización de etileno con otras mono- α -olefinas, utilizando como catalizador un compuesto organometálico soportado sobre un material inorgánico inerte.

Procedimientos de este tipo se describen y reivindican en la Patente británica No. 1.314.828, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

5 Se ha encontrado ahora que cuando se copolimeriza etileno con otras alfa-olefinas, especialmente buteno-1 ó hexeno-1, utilizando un catalizador que comprende un compuesto hidrocarbílico de un metal de Grupo IVA soportado sobre alúmina particulada, el grado de incorporación de dicha otra olefina en el copolímero producto se puede incrementar utilizando un compuesto del Grupo IVA de pureza muy elevada.

10 Según la presente invención, un procedimiento para la copolimerización de etileno con una o más mono-alfa-olefinas distintas, en cuyo proceso los monómeros se ponen en contacto con una composición iniciadora que es el producto de reacción de un compuesto organometálico de fórmula general R_mMX_p , con alúmina finamente dividida libre de agua adsorbida, en donde M es un metal del grupo IVA, R es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido y X, cuando está presente, es un ligando aniónico simplemente cargado o un ligando neutro de monodentato y m y p son enteros, teniendo m un valor de 2 a 4 y p un valor de 0 a 2, siendo la suma de m y p no superior a 4, está caracterizado porque el citado compuesto organometálico tiene una relación de pureza (como más adelante se define) de por lo menos 100/1.

25 Puesto que los compuestos organometálicos que son útiles en la práctica de esta invención, se producen normalmente haciendo reaccionar un compuesto metálico del grupo IVA, por ejemplo el haluro, con un compuesto hidrocarbílico de un metal de los grupos I a III, la "pureza" del compuesto organometálico en la presente memoria se puede expresar con-

venientemente en términos de la cantidad residual de metal del grupo I a III que contiene. Por lo tanto, el término "relación de pureza" significa la relación molar de metal del grupo IVA a metal del grupo I a III en el compuesto organometálico.

5 Cuando los compuestos organometálicos de metales del grupo IVA se preparan por los procesos utilizados hasta el presente, por ejemplo como se describe en la Patente británica No. 1.265.747 y solicitud de patente copendiente No. 10 32.808/72 (publicada como patente USA No. 3:855.258), las relaciones de pureza de los productos son normalmente del orden de 50/1 o menores. Sin embargo, cuando tales productos se purifican adicionalmente para dar relaciones de pureza de por lo menos 100/1 o preferiblemente 500/1 y mayores, se ha encontrado que el uso de composiciones iniciadoras, soportadas en 15 alúmina, preparadas a partir de tales compuestos, en la copolimerización de etileno, da lugar al realzamiento antes mencionado del grado de incorporación de comonomero en el copolímero. Con el fin de reducir el efecto de las menores variaciones de lote a lote, en la pureza de los compuestos usados, es deseable que los compuestos tengan relaciones de pureza de 20 como mínimo 1000/1.

En la mayoría de los procesos de polimerización en lechada, comerciales, se utiliza un catalizador organometálico soportado, la conversión de etileno es suficientemente alta para hacer que la recuperación del etileno sin reaccionar sea económicamente innecesaria, permitiendo así la simplificación útil del proceso y planta. Sin embargo, cuando se introduce un comonomero en el sistema, con frecuencia se encuentra que 25 debido a su reactividad inferior hacia el catalizador, deberá 30

5 estar presente en el reactor en una concentración mucho más grande que la que podría creerse necesaria para obtener la concentración deseada de copolímeros en el producto final. Esto, junto con el precio inherentemente más grande de ciertos comonómeros, conduce a unos costes de operación y cargas de capital, mayores, ya que el efluente gaseoso del reactor debe ser sometido a una etapa adicional para recuperar el comonómero sin reaccionar. Por lo tanto, cualquier modificación del proceso de polimerización, que evite o reduzca la necesidad de dicha etapa adicional, es comercialmente atractiva.

10 Los grados de pureza superiores, antes mencionados, de los compuestos organometálicos usados para preparar los presentes catalizadores soportados, pueden obtenerse por cualquier método adecuado, pero a modo de ejemplo se pueden mencionar varios métodos convenientes:

- 15 (1) El compuesto organometálico se puede recrystalizar un número adecuado de veces en un disolvente etéreo o hidrocarbónico adecuado, por ejemplo hexano o dietiléter.
- 20 (2) Se puede hacer reaccionar parcialmente una solución hidrocarbonada del compuesto organometálico con un poco de la alúmina libre de humedad proyectada para utilizarse como soporte, y filtrarse para producir una solución del compuesto organometálico purificado.
- 25 (3) Se puede filtrar una solución hidrocarbonada del compuesto organometálico a través de un lecho que contiene una pequeña cantidad de alúmina seca y recrystalizarse el compuesto organometálico en el filtrado.

30 Los compuestos organometálicos de fórmula R_nMX_p que pueden utilizarse en el proceso de esta invención, incluyen compuestos de titanio, zirconio o hafnio en los cuales los

grupos hidrocarbilo R, que pueden ser iguales o diferentes, incluyen grupos alquilo y alquénilo (incluyendo grupos π -alquénilo tal como π -alilo) o derivados sustituidos de los mismos. Sin embargo, una clase preferida de grupos hidrocarburo son los alquilo 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, germania, estaño, o plomo y R^1 representa un grupo hidrocarbonado o hidrógeno; preferiblemente Z es silicio.

Ejemplos de compuestos metálicos del grupo IVA adecuados incluyen tetrabencil-zirconio, hafnio o titanio y tetraquis (trimetilsililmetil)-zirconio, hafnio o titanio. En general se prefieren los compuestos de zirconio.

Las composiciones catalíticas usadas en la práctica de la presente invención, se pueden preparar convenientemente haciendo reaccionar el complejo metálico del grupo IVA adecuado con alúmina finamente dividida, seca, utilizando uno de los procedimientos detallados en la patente británica nº 1.314.828 antes mencionada. La alúmina usada es preferiblemente una α -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 británica copendiente nº 3281/72 (equivalente a la solicitud de patente holandesa nº 7309727).

En estos procedimientos, se añade normalmente una solución del compuesto metálico del grupo IVA a una lechada

de la alúmina con un disolvente hidrocarbonado, a temperatura ambiente, para permitir que el compuesto reaccione con los grupos OH disponibles de la alúmina. Esto normalmente da lugar a una composición catalítica que tiene una concentración (o "carga") de metal del grupo IVA de aproximadamente 0,4 a 0,5 mA por gramo de alúmina. Sin embargo, sería deseable, poder conseguir concentraciones superiores (por ejemplo de hasta 0,7 mA por gramo) cuando se utilizan compuestos de metales de transición que tienen relaciones de pureza $>100/1$ y preferiblemente $>500/1$, permitiendo que la solución de compuesto metálico del grupo IVA permanezca en contacto con la alúmina durante un largo período. Cuando se efectúa ésto, es conveniente sacudir la lechada de alúmina, que contiene una cantidad suficiente del compuesto metálico del grupo IVA para proporcionar la carga deseada durante un cierto período de tiempo, permitir que sedimente la lechada e inspeccionar entonces el líquido sobrenadante. Si el líquido posee todavía color, deberá continuarse la sacudida durante un período adicional y de modo inspeccionarse el líquido sobrenadante. Este procedimiento debe ser repetido hasta que el líquido sobrenadante sea incoloro.

Otro procedimiento para producir composiciones catalíticas que tienen cargas superiores (que por conveniencia se denomina adición "inversa"), comprende añadir una lechada de alúmina a una solución hidrocarbonada de compuesto metálico del grupo IVA la cual se mantiene fuertemente agitada durante la adición. Utilizando el procedimiento ultimamente mencionado, se pueden producir cargas de hasta 0,9 mA de metal del grupo IVA por gramo de alúmina.

Comonomeros adecuados incluyen las mono- α -ole-

finas que contienen tres o más átomos de carbono. Preferiblemente, contienen de 3 a 10 átomos de carbono. El buteno-1 y hexeno-1 son unos comonómeros particularmente adecuados.

5 Las copolimerizaciones según la invención se pueden realizar utilizando una amplia gama de condiciones, como se menciona en la patente británica nº 1.314.828. Sin embargo, dichas copolimerizaciones se efectúan de un modo más conveniente introduciendo la composición catalítica, como
10 una lechada en un diluyente hidrocarbonado, adecuado, en el interior de un recipiente de reacción agitado al cual se suministran continuamente etileno, comonómero e hidrógeno, estando presente el hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Debe apreciarse que el recipiente, gases y diluyente deberán purificarse cuidadosamente y liberarse del
15 hidrógeno, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, acetileno e impurezas que contienen oxígeno, que podrían reaccionar con el componente organometálico del catalizador y destruirlo.

20 Preferiblemente estas impurezas se mantienen por debajo de 1 ppm, calculado como agua, controlándose su presencia para asegurar que no excedan de éste límite, especialmente si se utiliza un procedimiento continuo de polimerización, el cual implica normalmente el reciclado del diluyente.

25 Los diluyentes y gases se pueden purificar a los niveles requeridos por cualquier medio adecuado. Preferiblemente, la humedad se elimina pasando el gas o diluyente a través de un tamiz molecular del tipo 4A ó 5A, y el oxígeno e impurezas que contienen oxígeno se pueden eliminar pasando
30 el diluyente o gas sobre cobre finamente dividido, por ejemplo

catalizador "ZTS", suministrado por BASF.

El nivel de impurezas en los diluyentes utilizados, se puede determinar convenientemente por valoración de un volumen conocido con una solución hidrocarbonada de un compuesto hidrocarbílico de metal de transición, coloreado, hasta que la muestra de diluyente muestra un color permanente debido a la presencia de agente valorante en exceso. Un agente de valoración particularmente adecuado es el tetra(π -alil)zirconio que tiene un color rojo fuerte. El agente de valoración se puede calibrar fácilmente contra cantidades conocidas de agua y el nivel de impurezas se puede expresar de éste modo como ppm de agua.

Aunque se pueden usar presiones de reacción de hasta 40 kg/cm^2 , es preferible trabajar con una presión total del orden de 1 a 30 kg/cm^2 , preferiblemente 4 a 15 kg/cm^2 , y una presión parcial de etileno del orden de 1 a 20 kg/cm^2 , preferiblemente 1 a 10 kg/cm^2 .

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

La elección de la relación hidrógeno/etileno dependerá del MFI deseado del copolímero producido, y se puede establecer fácilmente por medio una serie adecuada de experimentos, como se describe en la solicitud de patente británica nº 32.809/72 (equivalente a la solicitud de patente holandesa nº 7.309.727).

Los copolímeros producidos por el proceso de la invención son normalmente del tipo conocido como de "alta densidad" que son aquellos que poseen densidades superiores a $0,941 \text{ g/cm}^3$ (véase ASTM D 1248-72). Sin embargo, mediante el uso del presente procedimiento resulta posible incorporar comonomero suficiente en el copolímero para obtener productos con densidades inferiores a $0,941 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo densidades tan bajas como $0,92 \text{ g/cm}^3$ e incluso inferiores, que está dentro de la gama denominada como de "baja densidad"

En los copolímeros del tipo mencionado en primer lugar, el contenido en comonomeros es generalmente del orden de 0,1 a 3 molar %, en función de la elección de monómero, mientras que los polímeros del tipo mencionados en segundo lugar tienen unos contenidos en comonomero de por lo menos 2 molar %.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos.

GENERAL

Purificación de gases y diluyentes

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

Se pasa hidrógeno de calidad electrolítica a través de un secador de tamices moleculares y de una unidad de desoxigenación con catalizador de platino.

Los disolventes y diluyentes son desoxigenados y secados pasándolos a través de dos columnas de 1,5 m rellenas de catalizador "B.T.S.) y tamiz molecular 5A.

Preparación de tetrabencil-zirconio

En un recipiente de reacción, a 0°C, se transfieren, bajo nitrógeno, 2,78kg de cloruro de bencilmagnesio como una solución en 25 l de éter dietílico. 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 dos horas, en cuyo tiempo se deja subir la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se añaden 65 litros de decalina y la mezcla se agita durante una hora más.

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

Se elimina el éter de la solución de decalina pasándola sobre serpentines de intercambio térmico a una temperatura aproximada de 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 %.

El análisis de los productos de éste proceso, demuestra que las relaciones molares de Zr/Mg son del orden de 20/1 a 50/1.

Purificación de tetrabencil-zirconio

(a) Recristalización

Una solución etérea de tetrabencil-zirconio se concentra hasta sequedad y el residuo se extracta con porciones de 3 x 500 ml de hexano hirviendo, seguido por filtración a través de un sinterizador G3 que contiene Kieselguhr

seco . Después de enfriar durante la noche a -20°C , se decantan los licores madre y el producto cristalino de tetrabencil-zirconio se disuelve en hexano hirviendo y se recristaliza de nuevo por la misma técnica. Mediante análisis, se encuentra que los productos finales tienen una relación molar Zr/Mg del orden de 350/1 a 1.200/1 en función del número de recristalizaciones efectuado.

5 **(b) Reacción parcial con Al_2O_3**

10 Una solución de tetrabencil-zirconio en decalina (1 litro) "dopada" con cloruro de bencilmagnesio para dar una relación molar Zr/Mg de 2,15/1 y que contiene 0,084 mA Zr/ml, se enlecha con 108 g de alúmina Ketjen de grado B, que ha sido secada a 500°C durante dos horas, bajo nitrógeno. La lechada se filtra a través de un sinter de cristal 15 G3. Se averigua que el filtrado contiene 0,021 mA Zr/ml y 0,00025 mA Mg/ml, lo cual demuestra que el tetrabencil-zirconio tiene entonces una relación molar Zr/Mg de 84/1. Esto es indicativo de que las impurezas de magnesio han reaccionado preferentemente con la alúmina.

20 **(c) Combinación de (b) anterior y recristalización.**

25 El filtrado etéreo procedente de una preparación de tetrabencil-zirconio, en la cual se utiliza 1M de cloruro de bencilmagnesio, se filtra a través de 30 g de alúmina Ketjen de grado B (que ha sido secada a 500°C durante 2 horas, bajo nitrógeno) mantenida en un sinter de cristal G3. El filtrado se concentra a un litro aproximadamente y se deja a -20°C durante la noche. Los licores madres se decantan de los cristales que se han formado en el fondo del recipiente, siendo el rendimiento del 39 %, calculado en base al tetracloruro de zirconio utilizado en la preparación inicial,

30

teniendo el tetrabencil-zirconio una relación molar Zr/Mg de 700/1. Los licores madre son entonces concentrados adicionalmente proporcionando una nueva cosecha de cristales que tienen una relación molar Zr/Mg de 480/1.

5

Preparación de tetrabencil-zirconio soportado sobre alúmina.

(a) Secado de la alúmina

10

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. Se pasa nitrógeno por la boca de los tubos una vez que el horno se ha hecho a la temperatura de funcionamiento.

La alúmina se enfría luego y se almacena bajo nitrógeno, hasta que sea necesaria.

15

(b) Reacción con tetrabencil-zirconio

20

A una lechada de alúmina seca en hexano purificado se añade una cantidad suficiente de una solución de tetrabencil-zirconio (50 g/l en tolueno) para proporcionar la carga deseada. La lechada se sacude fuertemente a temperatura ambiente durante la adición. La lechada se deja entonces sedimentar y se observa el color del licor sobrenadante. Si el licor es todavía de color, la lechada se agita durante otro periodo y se observa nuevamente. Este procedimiento se repite hasta que el licor sobrenadante es incoloro.

25

Procedimiento de polimerización

30

Se prepara un recipiente a presión, de acero inoxidable, de 3,78 litros, calentándolo a 100°C y evacuándolo con una bomba de vacío eficaz. El recipiente se enfría entonces a 60°C y se añaden 2 litros de hexano purificado.

El recipiente se pulveriza entonces, a la presión de reacción, con unos 200 litros de etileno puro, en un periodo de 30 minutos, para separar cualquier humedad residual y oxígeno, tras lo cual se ventila y se inyecta el catalizador soportado en alúmina (conteniendo 0,2 m A Zr) contra una corriente de etileno. El recipiente se seca entonces y se presuriza con 300 l/hora de etileno, 100 l/hora de hidrógeno y 50 ml/hora de buteno-1 líquido. Una vez alcanzada la presión de reacción total (5 kg/cm^2), el recipiente se agita a 1.000 rpm y se inicia la polimerización. La reacción se deja avanzar durante dos horas a 80°C , sangrándose los gases en exceso del recipiente a través de una válvula de control de la presión y un gasímetro, de modo que pueda seguirse la velocidad de reacción, tras lo cual se detiene el suministro de gas y el recipiente se enfría y ventila. El contenido de producto se recupera entonces por filtración a temperatura ambiente.

El copolímero se seca y pesa y se mide su índice de flujo en fundido (MFI) por el método de ASTM 1238-62T utilizando un peso de 2,16 kg a 190°C .

La incorporación de comonomero en moles % se obtiene a partir de análisis IR de la cuenta total de grupos metilo del copolímero. La cuenta total de grupos metilo, es decir tanto los grupos metilo que se encuentran en los extremos de las moléculas como aquellos que se encuentran en los extremos de las ramificaciones de cadena, se mide utilizando una comparación matemática, o computador, de la curva de absorbancia de $1.310-1.430 \text{ cm}^{-1}$ con dos polietilenos convencionales de cuenta en grupos metilo conocida. Se efectúa entonces una corrección para aquellos grupos metilo que se

encuentran en los extremos de las moléculas, por sustracción de la cuenta del grupo metilo de un polietileno lineal preparado utilizando el mismo catalizador y que tiene un MFI similar. La cuenta de grupos metilo, corregida, se toma entonces como el contenido en grupos laterales y se expresa como la incorporación de comonomero en moles %.

EJEMPLO 1

Se sigue el procedimiento de polimerización arriba descrito utilizando tetrabencil-zirconio recristalizado, soportado en alúmina, que tiene una relación molar Zr/Mg de 350:1, siendo la carga del catalizador de 0,6 mA Zr/g de alúmina. El producto consiste en 327 g de copolímero de polietileno de alta densidad que tiene las siguientes propiedades

MFI	10,5
Buteno-1	2,42 molar %

El procedimiento se repite luego utilizando el mismo lote de tetrabencil-zirconio al cual se ha añadido una cantidad suficiente de cloruro de bencilmagnesio, para dar una relación molar Zr/Mg de 38/1. En esta ocasión, la incorporación de buteno-1 es solamente de 1,05 molar %.

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento general del ejemplo 1 utilizando como catalizador un tetrabencil-zirconio soportado que tiene una relación Zr/Mg de 600/1 y una carga de 0,4 mA Zr/g. Sin embargo, la velocidad de adición de buteno-1 se incrementa a 200 ml/hora y la velocidad de flujo de hidrógeno se reduce a 20 l/hora. El copolímero, que es del tipo denominado en general como de "baja densidad" tiene las siguientes propiedades:

Densidad*	0,921 g/cc
MFI	12,5
Buteno-1	6,7 molar %

*Determinado como se describe en ASTM 1928/70. Método A.

5

EJEMPLO 3

Se sigue el procedimiento general del ejemplo 1, pero utilizando como comonomero hexeno-1 en lugar de buteno-1, añadiéndose hexeno-1 (1 mol) desoxigenado y seco al diluyente de polimerización antes de pulverizar el recipiente con

10

nitrógeno. El catalizador usado es un tetrabencil-zirconio re-
cristalizado, soportado, que tiene una relación molar Zr/Mg de
700/1 y una carga de 0,4 mA Zr/g Al₂O₃. El rendimiento de copolí-
mero, después de 2 horas de polimerización, es de 271 g,

15

teniendo las siguientes propiedades:

MFI	52,6
Hexeno-1	6,7 molar %

En un experimento similar, utilizando un tetrabencil-
zirconio impurificado que tiene una relación molar Zr/Mg de 20/1,
el rendimiento en copolímero es de 261 g y la incorporación de
hexeno-1 es solamente 3,8 molar %.

20

EJEMPLOS 4 a 7

Preparación de tetrabencil-zirconio

En un matraz de 250 ml, purgado con nitrógeno, seco,
se colocan 130 g de tetracloruro de zirconio. Se enfrían a -20°C,
con agitación, 2,932 litros de una solución en éter dietílico
de cloruro de bencilmagnesio (preparada por reacción de 53,5
de virutas de magnesio con 232 ml de cloruro de bencilo) y se
añaden 126 g de tetracloruro de zirconio desde el matraz de
250 ml, en un periodo de 30-45 minutos, efectuándose la adición
por vía de un conector flexible, purgado con nitrógeno. La tem-
peratura de reacción se mantiene entre -15 y -10°C durante la

25

30

adición y se excluye la luz rodeando el recipiente de reacción con una hoja de aluminio. El baño frío se mantiene en su sitio, al mismo tiempo que la mezcla de reacción se procesa a 0°C, tras lo cual se separa dicho baño. La mezcla de reacción se almacena durante la noche a temperatura ambiente.

La solución etérea de tetrabencil-zirconio se separa de $ZrCl_4$ y $MgCl_2$ precipitado por filtración a través de unos 20 g de alúmina Ketjen de grado B (previamente secada durante dos horas a 500°C) sobre un sinter G3/G4. A los residuos del recipiente de reacción se añade otro litro de éter seco y, después de agitar durante 30 minutos, se filtra a través del mismo sinter. Los filtrados combinados se concentran bajo vacío hasta aproximadamente la mitad del volumen original, separándose cristales de color naranja de tetrabencil-zirconio. Los cristales y licor madre se dejan durante la noche a -20°C.

Tras la decantación del licor madre etéreo, los cristales se bombean en seco (aproximadamente 1 hora) antes de disolverse en hexano, poniendo en contacto los cristales, tres veces, con un litro de hexano hirviendo cada vez, siendo cada periodo de contacto de 1 hora. Utilizando presión de nitrógeno, las soluciones de hexano caliente se fuerzan rápidamente a través de un sinter G2 que aloja unos 10 g de alúmina Ketjen de grado B previamente secada durante 2 horas a 500°C. Tras enfriar, se separan cristales de tetrabencil-zirconio del filtrado el cual se deja de nuevo durante la noche a -20°C hasta la cristalización completa.

El hexano se decanta y los cristales se bombean en seco antes de la disolución en 500 ml de tolueno desoxigenado y seco. En éste momento, se lleva a cabo el examen por espectroscopia infrarroja para confirmar la ausencia de éter residual (1120 cm^{-1}) y productos oxigenados (1100 cm^{-1}). Finalmente la solución se completa a un litro con tolueno y se analiza con respecto al zirconio, magnesio y cloro. La relación molar Zr/Mg (relación de pureza) re-

sulta ser de 4.700/i.

Usando este material bastante puro, se prepara una serie de soluciones de tetrabencil-zirconio de una relación de pureza decreciente, por la adición de cantidades adecuadas de cloruro de magnesio.

A partir de estas soluciones, se prepara una serie de catalizadores soportados, utilizando la técnica descrita anteriormente, y utilizándose entonces para copolimerizar etileno y hexeno-1 utilizando el procedimiento de polimerización general anteriormente descrito. Sin embargo, en estos experimentos, en lugar de buteno-1, se añaden inicialmente al reactor 125 ml de hexeno-1, añadiéndose 30 ml más por hora durante la polimerización. La carga del catalizador es de 0,5 mA Zr/g.

Los resultados de la polimerización se resumen en la siguiente tabla 1. En cada caso se produce unos 300 g de polímero.

T A B L A 1

Ejemplo	Relación de pureza	MFI del copolímero	Incorporación de hexeno
4	200	4,3	1,8
5	500	6,0	2,4
6	1000	4,1	2,9
7	4700	11,9	3,1
Control	50	0,72	1,8

Estos resultados fueron trazados en un gráfico (figura 1) a partir del cual podrá observarse que se presenta un cambio significativo en el grado de incorporación de comonomero a una relación de pureza de aproximadamente 500/1 y que una vez alcanzada una relación de pureza de aproximadamente 1.000/1, se presenta poca incorporación adicional al incrementar la relación de pureza.

N O T A

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 10.686/74 de 11 de marzo de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACION DE ETILENO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la copolimerización de etileno con una o más mono- α -olefinas distintas, en donde los monómeros se ponen en contacto con una composición iniciadora que es el producto de reacción de un compuesto organometálico de fórmula general $R_M M X_p$ con alúmina finamente dividida libre de agua adsorbida, en donde M es un metal del grupo IVA, R es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido y X, cuando está presente, es un ligando aniónico simplemente cargado o un ligando neutro de monodentato y m y p son enteros, teniendo m un valor de 2 a 4 y teniendo p un valor de 0 a 2 y siendo la suma de m y p no superior a 4; caracterizado porque dicho compuesto organometálico tiene una relación de pureza de por lo menos 100/1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de pureza del compuesto organo-

metálico es de por lo menos 500/1.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación de pureza del compuesto organometálico es de por lo menos 1.000/1.

5

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mono- α -olefina u olefinas tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

10

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mono- α -olefina es buteni-1 o hexeno-1 o mezcla de ambos.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se copolimeriza etileno con 0,1 a 3 molar % de una o más α -olefinas.

15

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto organometálico es tetrabencil-zirconio.

20

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto organometálico se purifica por recristalización en un disolvente hidrocarbonado adecuado.

25

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto organometálico se hace reaccionar parcialmente con un poco de alúmina libre de humedad proyectada para usarse como soporte, antes de cristalizarse.

10.- Procedimiento para la copolimerización de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

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

Madrid, - 9 OCT. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER
P. S. Firmados L. Gato Ferrández

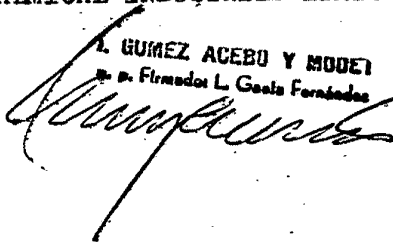
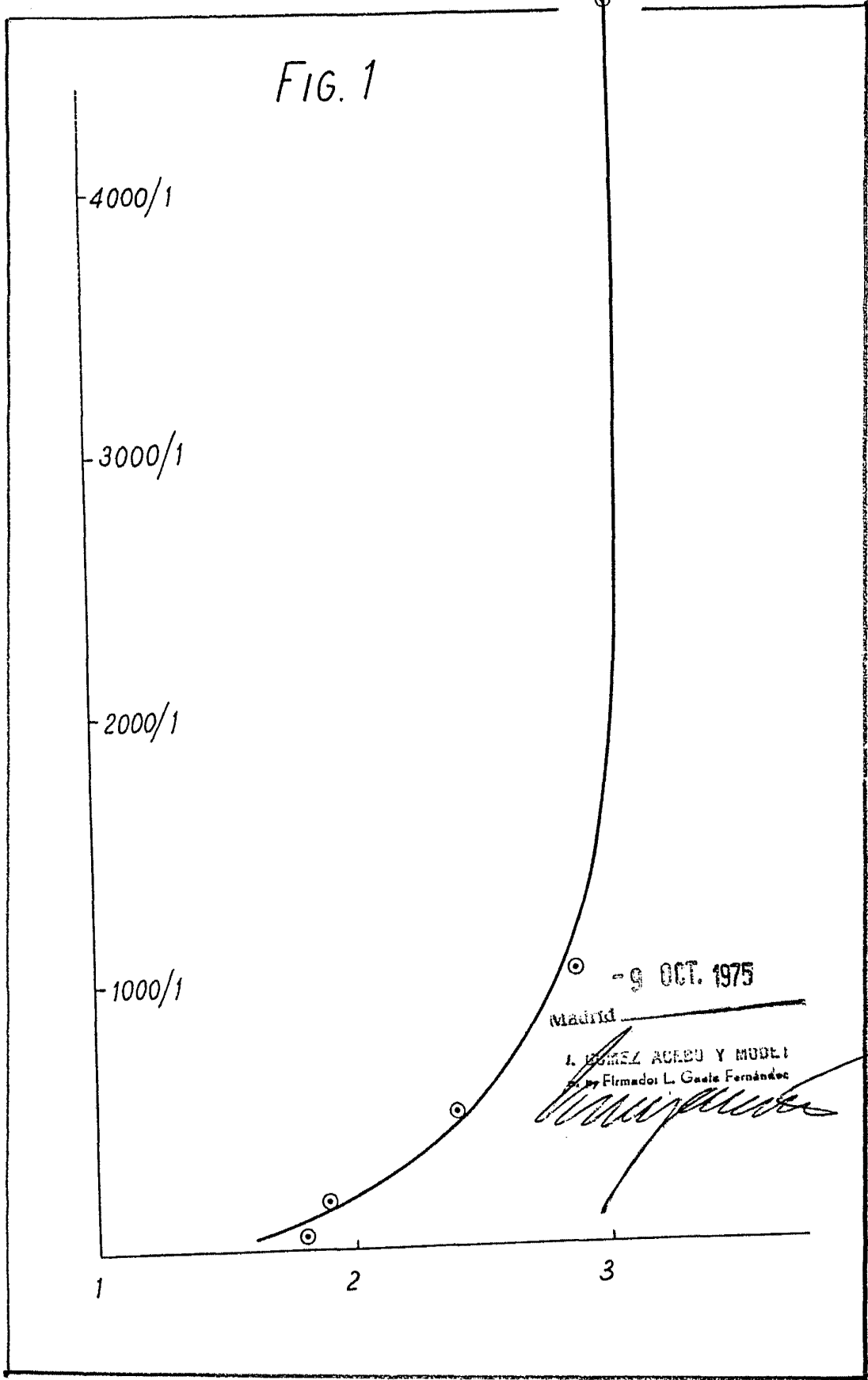


FIG. 1



- 9 OCT. 1975

Madrid

A. DOMÍNGUEZ ACEDO Y MODELO
Firmado: L. Gasca Fernández