



ES	NUMERO 445.852	(12) A1
	FECHA DE PUBLICACION 8-3-76	

PATENTE DE INVENCION

(32) FECHA 1975/75 7 de marzo de 1.975		(33) PAIS Inglaterra
(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08 F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA	
(73) TITULAR DE LA PATENTE Procedimiento para la copolimerización de etileno con al menos una mono-alfa-olefina 10 FEB. 1977		
(72) INVENTOR IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa.		
(71) REPRESENTANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P 3JF, Inglaterra.		
(74) ABOGADO DENIS GEORGE HAROLD BALLARD, ERIC JONES.		
(75) ABOGADO D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

5 Esta invención se relaciona con un procedimiento para la copolimerización de etileno con mono-alfa-olefinas, utilizando como catalizador un compuesto organometálico soportado en un material inorgánico inerte.

Dicho procedimiento se describe y reivindica en nuestra patente británica nº 1.314.828, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

10 En adición, en nuestra solicitud de patente británica copendiente nº 10686/74 (publicada como patente alemana nº 2510616.5), se describe un procedimiento para la copolimerización de etileno con mono-alfa-olefinas, especialmente buteno-1 y hexeno-1, empleando un catalizador que comprende un compuesto hidrocarbilo de un metal del grupo IVA

15 soportado en alúmina particulada, y en donde el compuesto metálico del grupo IVA es de un grado de pureza muy elevado, al objeto de incrementar el grado de incorporación de la citada otra olefina en el copolímero producto. Utilizando este procedimiento modificado, es posible producir copolímeros que

20 tienen contenidos en comonómeros superiores a 2 % molar, que puede tener densidades tan bajas como 0,91 g/cm³ e incluso inferiores. Dichos copolímeros caen dentro de la clase normalmente denominada como polietilenos de "baja densidad".

25 Sin embargo, estos copolímeros de baja densidad y, realmente cualquier copolímero que tenga una densidad inferior a 0,94, tienen una solubilidad mayor en muchos de los diluyentes hidrocarbonados, por ejemplo hexano, en el cual se efectúa preferiblemente nuestro proceso, que los productos de "alta densidad" que han sido producidos más generalmente

30 mediante tales procedimientos. Debido a esto, una pro-

porción del producto copolimérico puede permanecer en solución en el diluyente hidrocarbonado. Esto puede dar lugar a dos inconvenientes. En primer lugar, la parte insoluble del producto copolímero resulta difícil de separar de la mezcla de reacción mediante filtración o centrifugación; y, en segundo lugar, incluso cuando puede efectuarse dicha separación, una proporción significativa del producto copolímero permanece disuelto en el filtrado o centrifugado, a partir del cual no es comercialmente factible su recuperación.

Se ha encontrado ahora que separando el diluyente de la mezcla de reacción final mediante destilación con vapor de agua en presencia de un agente humectante adecuado, el polímero se puede recuperar en forma granular, y solo permanece sin recuperar una proporción insignificante del producto.

En consecuencia, se proporciona un procedimiento para la copolimerización de etileno con una o más mono-alfa-olefinas, en presencia de un diluyente hidrocarbonado saturado, en el cual el producto copolímero es significativamente soluble, estando en contacto los comónómeros con una composición catalítica que es el producto de reacción de un complejo de metal de transición de fórmula general $R_m MX_p$ con un material de matriz inerte, finamente dividido, que tiene una superficie hidroxílica y que ha sido liberada de humedad adsorbida, en donde M es un metal de los grupos IVA a VIA de la tabla periódica, R es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido y X es un ligando aniónico simplemente cargado o un ligando neutro de monodentato, siendo m un entero de 2 hasta la valencia del metal M y siendo p 0 ó un entero de hasta 2, tras lo cual se añade un agente hu-

mectante (como más adelante se define) a la mezcla de reacción y se separa el diluyente de la mezcla de reacción por destilación con vapor de agua.

5 Preferiblemente, los diluyentes hidrocarbonados saturados empleados en este proceso contienen de 5 a 8 átomos de carbono. Los mismos pueden ser alifáticos o aromáticos, pero se prefieren los diluyentes alifáticos. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hexano, heptano y octano.

10 Por la frase "significativamente soluble" se quiere dar a entender que la solubilidad del copolímero en el diluyente bajo las condiciones reinantes, es tal que una cantidad significativa del producto se perdería eficazmente si el proceso de la presente invención no fuera puesto en práctica.

15 En general, los copolímeros que tienen densidades inferiores a $0,94 \text{ g/cm}^3$, caeran dentro de esta categoría cuando se producen en presencia de diluyentes hidrocarbonados del tipo indicado anteriormente.

20 La destilación con vapor de agua se puede efectuar por cualquier procedimiento adecuado, pero es preferible llevarla a cabo añadiendo agua a la mezcla de reacción final la cual se agita entonces y se pasa vapor de agua a través de ella hasta que el destilado deja de contener materia orgánica. El producto copolímero se encuentra entonces en forma de una lechada acuosa de un copolímero granular que puede separarse fácilmente de la fase acuosa, por ejemplo mediante filtración o centrifugación. En contraste a esto, 25 la destilación con vapor de agua se efectúa en ausencia de agente humectante, y aunque se puede conseguir la casi separación total del producto del diluyente hidrocarbonado, el 30

producto no se encuentra en una forma facilmente manejable tal como una lechada acuosa o como un polvo seco.

5 Por el término "agente humectante", en esta memoria, se quiere dar a entender un surfactante que es capaz de reducir la tensión superficial de agua suficientemente para "humectar" al producto copolímero. A menos que se satisfaga este requerimiento, y puesto que el copolímero tiene una densidad inferior a la del agua, tenderá a permanecer sobre la superficie del agua, a pesar de llevar a cabo intentos para
10 dispersarlo por agitación.

Se puede emplear una amplia variedad de agentes humectantes, que pueden ser solubles o insolubles en agua. Sin embargo, se prefieren bastante más los agentes humectantes solubles en agua, de modo que la mayoría o al menos parte del agente humectante permanece en la fase acuosa al término de
15 la etapa de destilación con vapor de agua. Esto permite que el agente humectante sea reciclado con la fase acuosa, reduciendo también al mínimo la contaminación del polímero por el agente humectante. El agente humectante puede poseer también
20 solubilidad en hidrocarburos; pero ésto no parece ser de una importancia primordial. Igualmente, deberá ser estable a la temperatura de la destilación con vapor de agua y deberá tener una baja volatilidad en vapor de agua. También, es conveniente, en el caso de que el agente humectante sea biodegradable, aligerar los problemas de distribución de efluentes.
25

Ejemplos de agentes humectantes adecuados son las sales solubles en agua de ácidos sulfosuccínicos, especialmente de los ácidos di(hidrocarbilo)sulfosuccínicos, por
30 ejemplo di(etilhexil), di(trietil) y di(metilamil)sulfosucci-

5 natos de sodio; poli(óxidos de etileno) terminados con grupos
fluorcarburo ramificados; aductos de alcoholes lineales
con óxido de etileno, por ejemplo alcoholes C₁₃-C₁₅ lineales
con 6 a 14 moles de óxido de etileno; aductos de alquil-
10 fenoles con óxido de etileno, por ejemplo, aductos de nonil-
fenol con 6 a 30 moles de óxido de etileno; copolímeros en
bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo
aquellos que contienen de 20 a 70 % molar de óxido de etileno;
derivados de copolímeros en bloque de poli(oxialquileno)te-
trafuncional de alquilendiaminas, por ejemplo derivados de
15 copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno
con etilendiamina; y derivados de poli(oxietileno) de ácidos
grasos.

15 Debe apreciarse que la totalidad de las sustan-
cias antes mencionadas no pueden ser consideradas principal-
mente como agentes humectantes; pero para los fines de esta
invención es necesario simplemente que las mismas sean capa-
ces de actuar como agentes humectantes, preferiblemente en
una concentración que no causa el "espumado" de la mezcla du-
20 rante la destilación con vapor de agua.

En general, son adecuadas las concentraciones
de agente humectante del orden de 0,005 a 0,10 % en peso/volú-
men, calculado con respecto al diluyente. Las concentraciones
preferidas son en general de 0,01 a 0,06 % en peso/volumen.

25 La temperatura de la destilación con vapor de
agua dependerá de la temperatura de destilación de la mezcla
azeotrópica de agua y diluyente a eliminar, y a su vez depen-
derá de la presión a la cual se efectúe la destilación. Sin
embargo, y aunque se puede emplear una presión elevada, el
30 empleo de la presión atmosférica o una pequeña presión posi-

tiva es en general preferido, ya que el uso de temperaturas de vapor de agua superiores a 100°C deben ser evitadas generalmente.

5 La cantidad de agua añadida a la mezcla de reacción antes de la destilación con vapor de agua, puede variar en una amplia gama, pero la relación de agua a mezcla de reacción es normalmente del orden de 0,3 a 5 en volumen y, preferiblemente, del orden de 0,5 a 1.

10 Según el método preferido de poner en práctica la presente invención, la lechada de polímero que sale del reactor de polimerización se mezcla con agua desmineralizada, se añade el agente humectante y la mezcla se agita vigorosamente mientras se pasa por la misma vapor de agua a 100°C. Una vez que ha sido separado la totalidad del diluyente hidrocarbonado, la temperatura del recipiente de destilación
15 sube rápidamente a 100°C o más en el caso de que se utilice una presión superatmosférica, en cuyo momento la destilación se puede detener y separarse el producto copolímero granular, por ejemplo mediante filtración. Alternativamente, la temperatura del recipiente de destilación se puede mantener en
20 100°C durante cierto tiempo, para permitir la separación de cualquier subproducto oligomérico de bajo punto de ebullición.

25 La destilación con vapor de agua se puede efectuar discontinua o continuamente, prefiriéndose en este último caso un proceso de etapas múltiples.

30 Como ya se ha indicado, las composiciones catalíticas que pueden usarse en la práctica de esta invención, se forman por reacción de un compuesto de metal de transición de fórmula $R \begin{matrix} M \\ m \end{matrix} \begin{matrix} X \\ p \end{matrix}$ con un material de matriz inerte que tiene

una superficie hidroxílica. El metal M es con preferencia uno del grupo IVA de la Tabla Periódica, especialmente zirconio.

5 Grupos R adecuados, que pueden ser iguales o diferentes, incluyen grupos alquilo, alqueno (incluyendo grupos π -alqueno tal como π -alilo) y sus derivados sustituidos. Sin embargo, una clase preferida de tales grupos son los alquilos sustituidos de fórmula general $-CH_2Y$ en donde Y puede ser un grupo aromático o poliaromático, tal como fe-
10 nilo o naftilo; o un derivado anillo-sustituido tal como p-metilfenilo. Igualmente, Y puede comprender un grupo de fórmula general $Z(R')_3$ en donde Z representa un elemento del grupo IVB de la Tabla Periódica, incluyendo silicio, germanio o estaño, y cada R' representa, independientemente, un grupo
15 hidrocarburo o hidrógeno.

Un complejo de metal de transición particularmente adecuado es tetrabencil-zirconio. Otros complejos adecuados incluyen tetra(trimetilsililmetil)zirconio y tetra(neopentil)zirconio.

20 Por el término "superficie hidroxílica" se quiere dar a entender una superficie que tiene una pluralidad de grupos $-OH$ unidos a la superficie, siendo capaz el átomo de hidrógeno del grupo $-OH$ de actuar como una fuente de protones, es decir tiene una función ácida. Un material
25 de matriz que tiene dicha superficie es sustancialmente inerte ya que la masa del material de matriz es químicamente inerte. Ejemplos de tales materiales de matriz son los óxidos inorgánicos, por ejemplo sílice, alúmina, mezclas de ambos y materiales a base de sílice y alúmina conteniendo pequeñas
30 cantidades de otros óxidos inorgánicos adecuados, tales como óxido de magnesio y óxido de zinc. Un material de matriz par-

ticularmente preferido es alúmina, en especial gamma-alúmina.

5 Las composiciones de metal de transición pueden prepararse convenientemente haciendo reaccionar el complejo de metal de transición adecuado con un material de matriz finamente dividido, por ejemplo gamma-alúmina, mediante uno de los procedimientos descritos en la patente británica No. 1.314.828. La alúmina es con preferencia una gamma-alúmina que tiene un tamaño de partícula del orden de 20 a 150 micras, más preferiblemente de 20 a 120 micras, teniendo partículas sustancialmente esféricas, tal y como se describe en la
10 patente alemana publicada No. 2335537.5.

Cuando se utilizan complejos de metales del grupo IVA, es preferible que los mismos tengan una elevada "relación de pureza", es decir la relación molar de metal de transición a magnesio en el complejo. Preferiblemente, la relación de pureza es superior a 500/1 e incluso 100/1, ya que este valor permite un elevado grado de incorporación de alfaolefina en el copolímero, permitiendo así que la concentración de comonomero en el recipiente de copolimerización se mantenga en un mínimo. La preparación y uso de complejos que
15 tienen dichas elevadas relaciones de pureza, se describe en nuestra solicitud de patente británica copendiente No. 10.686/74, publicada como patente alemana No. 2510616.5.

Como se menciona en la Patente británica No. 1.314.828, las polimerizaciones y copolimerizaciones empleando nuestras composiciones catalíticas soportadas de complejo de metal de transición, deben efectuarse bajo condiciones libres de oxígeno y de humedad. En la copolimerización de la presente invención, se prefiere adicionalmente que el nivel
20 de impurezas del diluyente hidrocarbonado se mantenga en un
30

valor igual o inferior a 1 ppm, calculado como agua.

Los productos copolímeros a los cuales se dirige la presente invención tienen densidades recocidas inferiores a $0,94 \text{ g/cm}^3$ y, preferiblemente, inferiores a $0,935 \text{ g/cm}^3$. En especial la invención se dirige a copolímeros que tienen densidades recocidas de $0,920$ a $0,935 \text{ g/cm}^3$, siendo la densidad "recocida" la medida en la forma descrita en ASTM 1928/70, Método A.

Ejemplos de tales copolímeros incluyen los obtenidos por la copolimerización de etileno con al menos una mono-alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Mono-olefinas adecuadas incluyen buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1 ó mezclas de dos o más de los anteriores. El proceso de esta invención resulta especialmente útil cuando se aplica a copolímeros de etileno y hexeno-1.

En general, el nivel de incorporación de comonomero para copolímeros que tienen densidades de $0,918$ a $0,940 \text{ g/cc}$, es como sigue:

	<u>Comonomero</u>	<u>% en peso</u>
20	Buteno-1	5,6 a 20,0
	Penteno-1	6,0 a 20,0
	Hexeno-1	6,6 a 17,7
	4-metilpenteno-1	6,6 a 17,7
25	Deceno-1	7,5 a 23,0

Para copolímeros que tienen densidades de $0,920$ a $0,935 \text{ g/cc}$, las incorporaciones de comonomero son:

	<u>Comonomero</u>	<u>% en peso</u>
	Buteno-1	6,8 a 15,0
30	Penteno-1	7,2 a 16,5

<u>Comonomero</u>	<u>% en peso</u>
Hexeno-1	8,1 a 15,9
4-metilpenteno-1	7,2 a 16,5
Deceno-1	9,0 a 21,5

5 Los índices de flujo en fundido (MFI) de los
copolímeros deberán ser generalmente inferiores a 10, con
preferencia del orden de 0,05 a 5, medidos a 190°C y con una
carga de 2,16 kg de acuerdo con el método ASTM 1238-62T. El
MFI de los copolímeros se puede modificar convenientemente
10 por adición de hidrógeno durante la polimerización, utilizando
técnicas conocidas. El control del MFI puede ejercerse mante-
niendo una relación predeterminada de hidrógeno/etileno, la
cual se puede establecer facilmente por experimentación.

15 La presente invención se ilustrará ahora por
los siguientes ejemplos.

En estos ejemplos todos los gases, diluyentes
y disolventes fueron purificados utilizando un tamiz molecular
adecuado y un catalizador de desoxigenación que comprende
cobre finamente dividido sobre alúmina (por ejemplo, el vendi-
do por "BTS" ó "R3-11") con el nombre registrado BASF). En
20 general, se utiliza un tamiz molecular 5A; pero en el caso
de comonomeros, se utiliza un tamiz molecular 3A para evitar
la isomerización.

Preparación de tetrabencil-zirconio

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

se deja subir hasta la ambiente. Se añaden 65 l de decalina y la mezcla se agita durante 1 hora más.

5 La lechada resultante se deja sedimentar y el líquido sobrenadante se sifona a un filtro de acero inoxidable y se filtra bajo una ligera presión positiva de nitrógeno.

Se separa el éter de la solución de decalina pasando la misma por serpentines de intercambio de calor a una temperatura aproximada de 50°C, mientras se pasa nitrógeno a través del líquido en contracorriente.

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

15 El análisis de los productos de este proceso demuestra que las relaciones molares de Zr/Mg son de 20/1 a 50/1.

Este producto se recristaliza en hexano varias veces hasta que la relación molar (pureza) Zr/Mg del producto final es de 6.500/1.

Preparación de tetrabencil-zirconio soportado en alúmina

20 (a) Secado de alúmina

Se tamiza alúmina de calidad B Ketjen a 20-120 micras 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 alcanzado la temperatura de operación.

25 La alúmina se enfría entonces y se almacena bajo nitrógeno hasta que sea necesaria.

(b) Reacción con tetrabencil-zirconio

A una lechada de alúmina seca en hexano purificado, se añade suficiente solución de tetrabencil-zirconio

(50 g/litro) en tolueno, para dar una carga de 0,5 m. átomos Zr/g de alúmina. La lechada se sacude vigorosamente a temperatura ambiente durante la adición. La lechada se deja entonces sedimentar y se observa el licor del color sobrenadante. Si el licor es todavía coloreado, la lechada se agita durante un periodo adicional y se observa de nuevo. Este procedimiento se repite hasta que el licor sobrenadante es incoloro.

EJEMPLO 1

Procedimiento de polimerización

Un autoclave de acero inoxidable, con agitador, de 6 litros, se purga con nitrógeno y se introducen en el mismo de forma continua los siguientes reactantes en las proporciones indicadas:

Hexano	1,9 litros/hr.
Etileno	300 litros/hr.
Hexeno-1	0,5 litros/hr.

A continuación, se introduce en el autoclave, a una velocidad equivalente a 0,18 m. átomos Zr/hr, la lechada de catalizador en hexano, producida como anteriormente se ha descrito, para iniciar la polimerización, añadiéndose hidrógeno al autoclave para mantener el índice de flujo en fundido (MFI) del producto en un nivel predeterminado. Bajo condiciones de regimen constante, la presión de reacción es de 5,81 kg/cm² relativos y la temperatura es de 80°C. La mezcla reaccionada, conteniendo lechada de polímero y solución, se separa continuamente del autoclave, cuyo contenido se mantiene en 3 litros aproximadamente. La composición de trabajo de la campana gaseosa es: etileno 62 %, hidrógeno 28,7 % y etano 9,3 %, todos los porcentajes expresados en volumen. Se regula la adición de hexeno-1 para mantener una incorporación de 4,3

molar % de hexeno en el producto copolímero.

Se separan aproximadamente 2,7 litros de lechada de copolímero del autoclave por hora y a ésta se añade 1 litro de agua desionizada y 0,02 % p/v de di(etilhexil)sulfosuccinato de sodio ("Aerosol OT"), calculado con respecto a la lechada de polímero, es decir diluyente, como agente humectante. Se pasa entonces vapor de agua a 100°C por el recipiente agitado, en una proporción de 25 g/minuto aproximadamente, y la mezcla se destila a una temperatura de unos 60°C, continuándose la destilación hasta que ya no se separa más material orgánico del destilado. El producto copolímero, que es de forma granular, se filtra entonces de la lechada acuosa que permanece en el recipiente de destilación, se lava con agua y se seca bajo vacío a unos 60°C.

El rendimiento en copolímero es de 350 g/hora y tiene un MFI de 0,20, medido a 190°C y con una carga de 2,16 kg utilizando el método ASTM No. 1238-62T. El copolímero tiene una incorporación de hexeno de 4,3 molar % y una densidad de 0,921 g/cc. El producto es un polvo de libre fluencia. El porcentaje de incorporación de comonomero se estima por análisis IR del recuento total de grupos metilo del copolímero, a partir de la curva de absorbancia de 1.310 a 1.430 cm^{-1} .

Cuando se repite el experimento sin destilación con vapor de agua, la mezcla hexano/copolímero solo pudo pasarse a través de un papel de filtro o un sinter de cristal, con gran dificultad, y no pudo centrifugarse de forma satisfactoria. Solamente fue posible separar el producto copolímero entero de la mezcla de reacción, mediante precipitación con alcohol metílico, pero dicho proceso es tedioso y costoso

y de ningún modo adecuado para utilizarse a escala comercial.

Adicionalmente, el producto separado en ausencia de la destilación con vapor de agua, no es un polvo de libre fluencia.

5 La masa del agente humectante resultó estar en fase acuosa después de haberse separado del mismo el copolímero.

10 Cuando se repite el experimento con destilación con vapor de agua, pero en ausencia de agente humectante, el producto copolímero flota sobre la parte superior del agua en lugar de formar una lechada. Igualmente forma grandes aglomerados groseramente esféricos. De este modo, la separación del producto resulta difícil y el producto seco final no es un polvo de libre fluencia.

15 EJEMPLO 2

 Se repite el procedimiento de polimerización del ejemplo 1, pero en lugar de "Aerosol OT", se utiliza un aducto de un alcohol C_9-C_{11} lineal con óxido de dietileno. De nuevo, el producto copolímero es fácilmente separado de la fase acuosa al término de la destilación con vapor de agua. Sin embargo, el producto granular no es de muy libre fluencia. Sin perjuicio para la invención, se cree que esto se debe al hecho de que el agente humectante del ejemplo 2 virtualmente no tiene solubilidad en agua. En esta ocasión, la masa del agente humectante se adhiere a estas partículas de polímero.

EJEMPLOS 3-6

30 Se efectúan copolimerizaciones de acuerdo con el procedimiento general del ejemplo 1, pero utilizando buteno-1, 4-metilpenteno-1 (4 MP-1) y deceno-1 como comonómeros.

El buteno-1 se copolimeriza con etileno en un autoclave de 6 litros, pero para los otros comonómeros se emplea un autoclave de 14 litros con un nivel de trabajo de 10 litros. Los detalles de los experimentos se resumen en la siguiente Tabla 1, mostrándose las diferencias con respecto a los experimentos del ejemplo 1. En cada caso, como agente humectante se añaden 0,02 % p/v de "Aerosol OT".

Tabla 1

Ejemplo No.	1	2	3	4
Comonómero	Buteno-1	Penteno-1	4MP-1	Deceno-1
<u>Detalles del proceso</u>				
Etileno (litros/hr)	580	580	580	580
Hexano (litros/hr)	3,2	2,84	3,2	3,2
Comonómero (litros/hr)	0,15	0,70	0,56	1,52
Presión (kg/cm ² relativos)	5,3	7	4,5	4,06
Velocidad adición catalizador (m Atomo Zr/hr)	0,76	0,50	0,60	0,45
<u>Análisis de la cubierta de gas (vol %)</u>				
Hidrógeno	42,0	26,8	33,8	27,8
Etileno	43,7	58,8	42,4	46,2
Etano	14,3	14,4	24,8	26,0
Velocidad extracción lechada (litros/hr)	3,87	4,02	4,22	4,29
Rendimiento copolímero (g/hr)	586	563	612	630
<u>Propiedades del copolímero</u>				
(a) Densidad (g/cc)	0,926	0,926	0,928	0,928
(b) MFI	0,19	0,19	0,19	0,15
(c) Incorporación de comonómero (Molar %)	5,1	4,3	4,8	2,5

En cada uno de los ejemplos anteriores, el producto copolímero es un polvo de libre fluencia.

EJEMPLO 7

5 Un recipiente de polimerización agitado (4 m^3) se carga con $1,6 \text{ m}^3$ de hexano y $0,4 \text{ m}^3$ de hexeno-1 y se presuriza con etileno e hidrógeno. El etileno se alimenta al reactor a 50 kg/hora y el hidrógeno a una velocidad suficiente para mantener una relación hidrógeno/etileno de 1,47 a 1. En el reactor se inyecta lechada de catalizador (tetra-
10 bencil-zirconio/alúmina en hexano), manteniéndose la temperatura y presión de trabajo en 80°C y $3,5 \text{ kg/cm}^2$ relativos, respectivamente. Cuando se alcanza una concentración de copolímero de 200 kg/m^3 de diluyente, se alimentan al reactor hexano y hexeno-1 a velocidades de $0,21 \text{ m}^3/\text{hora}$ y $0,04 \text{ m}^3/\text{ho-}$
15 ra, respectivamente, y se extrae del reactor una lechada de hexano/copolímero enviándose a un recipiente de vaporización a una velocidad que mantenga un nivel de trabajo en el reactor de $1,8 \text{ m}^3$.

Se extraen del recipiente de vaporización
20 aproximadamente 750 ml de lechada de copolímero/hexano y se añade a 750 ml de agua desionizada conteniendo 0,01 % p/v de di(trimetilhexil)sulfosuccinato de sodio soluble en agua ("Manoxol N" suministrado por Hardman and Holden Limited) como agente humectante en un recipiente agitado. Se pasa entonces
25 vapor de agua a 100°C al interior del recipiente agitado, a una velocidad de aproximadamente 5 g/minuto, y la mezcla se destila en la forma descrita en el ejemplo 1. El producto copolímero se aísla de la lechada acuosa final mediante filtración, se lava con agua y se seca en un horno de aire a 80°C .
30 El rendimiento en copolímero es de 107 g y tiene un MFI de

0,11, medido a 190°C y una carga de 2,16 kg, utilizando el método ASTM 1238-62T. El copolímero tiene una incorporación de hexeno-1 de 2,9 molar % y una densidad totalmente recocida de 0,933 g/cc.

5 El producto copolímero seco es un polvo de libre fluencia, sustancialmente libre de aglomeración.

EJEMPLOS 8-30

10 Se repite el procedimiento del ejemplo 7 con porciones sucesivas de 750 ml de la misma lechada de hexano/copolímero, pero con diferentes agentes humectantes, todos ellos en concentraciones de 0,01 % p/v calculado con respecto a la lechada de copolímero. Los agentes humectantes usados en cada uno de los ejemplos se indica en la siguiente Tabla 2. En cada caso, el producto es un polvo de libre fluencia.

15 Tabla 2

Ejemplo No.	Agente humectante
8	di(tridecil)sulfosuccinato sódico (Aerosol TR)
9	di(metilamil)sulfosuccinato sódico (Aerosol MA)
10	N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinato tetrasódico (Aerosol 22)
11	Un aducto de una mezcla de alcoholes C ₁₃ -C ₁₅ lineales con 4 moles de óxido de etileno (Synperonic A4) (a) (b)
12	Como en el ejemplo 11 pero con 6 moles de óxido de etileno (Synperonic A6) (b)
13	Como en el ejemplo 11 pero con 7 moles de óxido de etileno (Synperonic A7) (b)
14	Como en el ejemplo 11 pero con 9 moles de óxido de etileno (Synperonic A9) (b)
15	Como en el ejemplo 11 pero con 14 moles de óxido de etileno (Synperonic A14) (b)

Tabla 2 (Continuación)

Ejemplo No.	Agente humectante
16	Un aducto de nonilfenol con 4 moles de óxido de etileno (Synperonic NP4)
17	Como en el ejemplo 16 pero con 6 moles de óxido de etileno (Synperonic NP6)
18	Como en el ejemplo 16 pero con 8 moles de óxido de etileno (Synperonic NP 8)
19	Como en el ejemplo 16 pero con 15 moles de óxido de etileno (Synperonic NP15)
20	Como en el ejemplo 16 pero con 30 moles de óxido de etileno (Synperonic NP30)
21	Un copolímero en bloque de 10% de óxido de etileno con óxido de propileno. Normalmente el peso molecular del bloque de óxido de propileno es de 1750. (Pluronic L61) (a)
22	Como en el ejemplo 21 pero conteniendo 20% de óxido de etileno (Pluronic L62)
23	Como en el ejemplo 21 pero conteniendo 40% de óxido de etileno (Pluronic L64)
24	Como en el ejemplo 21 pero conteniendo 50 % de óxido de etileno y con un bloque de óxido de propileno de un peso molecular típico de 2050 (Pluronic P75)
25	Como en el ejemplo 21 pero conteniendo 70 % de óxido de etileno y con un bloque de óxido de propileno de un peso molecular típico de 2250 (Pluronic F87)
26	Un derivado de copolímero en bloque de polioxialquileo tetrafuncional de etilendiamina conteniendo aproximadamente 10 % de óxido de etileno y teniendo un bloque de óxido de propileno de peso molecular típico 2501-3000 (Tetronic 701) (a)
27	Como en el ejemplo 26 pero con aproximadamente 20 % de óxido de etileno (Tetronic 702)
28	Como en el ejemplo 26 pero con aproximadamente 40 % de óxido de etileno (Tetronic 704)
29	Como en el ejemplo 26 pero con aproximadamente 70 % de óxido de etileno (Tetronic 707)
30	Óxido de polietileno terminado con grupos perfluor de cadena ramificada (Monflor 51)

Observaciones: Los agentes humectantes marcados con (a) son insolubles en agua.

Los agentes humectantes marcados con (b) son biodegradables.

5 Los agentes humectantes usados son suministrados bajo las siguientes marcas registradas: Series "Monflor" y "Synperonic" de Imperial Chemical Industries Limited. Series "Pluronic" y "Tetronic" de Wyandotte Chemical Corporation. Serie "Aerosol" de American Cyanamid Company.

10 Podrá observarse que los ejemplos 7 a 30 fueron efectuados utilizando 0,01 % p/v de agente humectante bajo condiciones normales, para demostrar que podría utilizarse una amplia gama de agentes humectantes para producir copolímeros en polvo de libre fluencia. Esto necesariamente
15 no significa que en cada caso una concentración de 0,01 % p/v de agente humectante dará lugar a una "humectación" óptima del producto copolímero. De este modo, puede ser necesario añadir una concentración mayor de un agente humectante particular, para asegurar una dispersión total del producto en la
20 lechada acuosa resultante de la destilación con vapor de agua, para facilitar el manejo de la lechada y la separación del producto, especialmente cuando el proceso se aplica continuamente. Sin embargo, la concentración óptima de agente humectante se puede establecer fácilmente en cada caso, incrementando la concentración de agente humectante hasta que el
25 producto es totalmente "humectado", al mismo tiempo que se evita el añadir una cantidad suficiente para producir espumado durante la destilación con vapor de agua.

30 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.

REIVINDICACIONES

5
10
15
20

1.- Procedimiento para la copolimerización de etileno con al menos una mono-alfa-olefina, en presencia de un diluyente hidrocarbonado saturado, en el cual el producto copolimérico es significativamente soluble, caracterizado porque comprende hacer reaccionar los comonómeros con una composición catalítica que es el producto de reacción de un complejo de metal de transición de fórmula general $R \begin{matrix} M \\ m \end{matrix} \begin{matrix} X \\ p \end{matrix}$ con un material de matriz inerte, finamente dividido, que tiene una superficie hidroxílica libre de humedad adsorbida, en donde M es un metal de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, R es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido y X es un ligando aniónico o cargado simplemente o un ligando neutro de monodentato, siendo m un entero de 2 hasta la valencia del metal M y siendo p 0 ó un entero de hasta 2, tras lo cual se añade un agente humectante a la mezcla de reacción y se separa el diluyente de la mezcla de reacción mediante destilación con vapor de agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de agente humectante es de 0,005 a 0,10 % p/v, calculado con respecto al diluyente.

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la concentración de agente humectante es de 0,01 a 0,06 % p/v.

30

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade agua a la mezcla de reacción después de la polimerización y se pasa vapor de agua por la mezcla agitada, siendo la relación de agua a mezcla de reacción de 0,3 a 5.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha relación es de 0,5 a 1.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente humectante es soluble en agua.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente humectante es biodegradable.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente humectante se elige entre sales solubles en agua de ácidos di(hidrocarbilo)sulfosuccínicos; poli(óxidos de etileno) terminados con grupos fluorcarburo ramificados; aductos de alcoholes lineales, con óxido de etileno; aductos de alquifenoles con óxido de etileno; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; derivados de copolímeros en bloque de poli(oxialquilenos) tetrafuncionales de alquilendiaminas; y derivados de poli(óxido de etileno) de ácidos grasos.

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente humectante se elige entre di(etilhexil)-, di(tridecil)- y di(metilamil)-sulfosuccinatos de sodio; aductos de alcoholes C₁₃-C₁₅ con 6 a 14 moles de óxido de etileno; aductos de nonilfenol con 6 a 30 moles de óxido de etileno; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno conteniendo de 20 a 60 % molar de óxido de etileno; y derivados de copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno con etilendiamina.

25 30 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el comonomero se elige entre buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-

1, octeno-1 y deceno-1.

5 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la incorporación de comonomero es tal que el producto copolimérico tiene una densidad de 0,920 a 0,935 g/cc.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal M del complejo del metal de transición es un metal del Grupo IVA.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el complejo de metal de transición tiene una relación de pureza superior a 500/1.

15 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición catalítica es el producto de reacción de tetrabencil-zirconio con gamma-alúmina.

15.- Procedimiento para la copolimerización de etileno con al menos una mono-alfa-olefina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAYO 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

CEVEZ ASESORES Y ASESORES

Financiera L. García Forastado