



256367

256367

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FAREWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius
& Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt
(M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIETILENO"

Memoria descriptiva

Puede obtenerse polietileno de elevado peso molecular tanto a elevada presión mediante catalizadores formadores de radical, como también a baja presión mediante distintos catalizadores que actúan iónicamente. La utilidad técnica de los distintos polietilenos para la fabricación de fibras, hojas, artículos inyectados, tubos, placas, etc., depende del número de las ramificaciones, de la clase y del número de los dobles enlaces, de la cristalinidad, densidad, en pocas palabras de la estructura del polimero, además que de la distribución del peso molecular.

-2- 256367



Como medida de los pesos moleculares tienen que entenderse aquí, de manera simplificada, los valores que en determinadas condiciones se miden como viscosidad reducida. No hay que tratar aquí de la relación existente entre esta viscosidad reducida y los verdaderos pesos moleculares, siendo definida la viscosidad reducida η_{red} por la ecuación

$$\eta_{\text{red}} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

donde c es la concentración del polímero en la solución,

η es la viscosidad de la solución, y

η_0 es la viscosidad del disolvente.

El fraccionamiento de los polietilenos obtenidos por los distintos procedimientos que se han dado a conocer produce distribuciones relativamente anchas del peso molecular, con una mayor proporción de bajo peso molecular.

Se ha comprobado que distintos inconvenientes de las clases de polietileno actualmente conocidas, como por ejemplo la tendencia a la formación de grietas debidas a tensiones y a la rotura en caso de sollicitaciones repentinas o por golpes, dependen de esta proporción relativamente grande de bajos pesos moleculares.

Se podría tratar de obtener polietileno de propiedades mejoradas separando por disolución la parte de bajo peso molecular durante el tratamiento ulterior de los productos polimerizados, o manteniéndola en solución, según las temperaturas y condiciones empleadas en los distintos procedimientos de polimerización. Este procedimiento es técnicamente muy complicado y, en el mejor de los casos, conduce a la obtención de productos sin parte de bajo peso molecular, pero no de productos con una estrecha distribución de pesos moleculares.

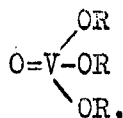


256367

40 Se ha tratado de obtener un polietileno de más estrecha
distribución de pesos moleculares y de menor proporción de ba
jo peso molecular realizando de manera continua la polimeriza
ción (DAS..... (F 18 111 IVb/39c)). Sin embargo, también
por este procedimiento se obtienen productos de una distribución
de pesos moleculares relativamente ancha.

45 Es sabido además que, variando las condiciones de polime
rización, como por ejemplo la presión del etileno, la composi
ción y concentración del catalizador o la temperatura de polime
rización, así como añadiendo sustancias reguladoras - por ejem
plo, en la polimerización de Ziegler, oxígeno, hidrógeno, agua
50 en pequeñas cantidades - se puede influir en la viscosidad redu
cida y respectivamente en el peso molecular del polietileno. Sin
embargo, ninguna de estas medidas conduce a la obtención de un
polietileno de estrecha distribución de peso molecular. Unos con
tactos de Ziegler especiales, que proporcionan una distribución
55 algo más estrecha que los hasta aquí conocidos, han sido descri
tos hace poco por Wesslau. Pero también aquí la distribución,
según resultó por la repetición del ensayo, es abundantemente
ancha. Además, la actividad de estos contactos es mínima.

Ahora bien, se ha comprobado que puede obtenerse polietile
60 no de propiedades mecánicas mejoradas, de proporción mínima de
bajo peso molecular y de estrecha distribución de peso molecu
lar mediante catalizadores formados con halogenuros de alquil-
aluminio partiendo de ésteres de ácido vanádico. Los ésteres de
ácido vanádico que pueden ser empleados como componentes del
65 catalizador son compuestos del tipo

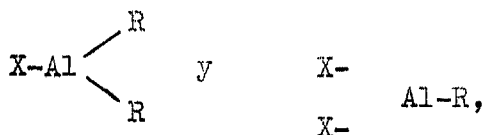


-4- 256367



70 donde R puede ser un resto alquilo inferior, como un resto me
 tilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo
 terciario, amilo y otros hasta C₈, pero también puede ser un
 resto cicloalquilo, por ejemplo ciclohexilo. Los compuestos de
 esta clase son fácilmente accesibles por métodos conocidos
 (Prandtl y Hesse: Z. anorg. Chem. 82 (1913), pág. 103) partien
 75 do de V₂O₅ (pentóxido de vanadio) y del correspondiente alcohol
 anhidro. También pueden utilizarse mezclas de distintos ésteres
 de ácido vanádico. Los alquilhalogenuros de aluminio, que pue
 den ser empleados como componentes del catalizador, son compues
 tos de los tipos

80



85 donde pueden ser X Cl, Br o J, con preferencia Cl y R un resto
 alquilo inferior, como un resto metilo, etilo, propilo, isobu
 tilo, hexilo, y preferiblemente el resto etilo. Es ventajoso el
 empleo de los alquilsesquihalogenuros de aluminio, fácilmente
 accesibles partiendo de metal aluminio y de los alquilhalogenu
 ros, teniendo los grupos halógeno y alquilo el significado indi
 90 cado anteriormente.

Los componentes del catalizador pueden ser empleados en
 una relación molar entre el compuesto de aluminio y el compues
 to de vanadio de por lo menos 4:1 hasta 20:1 y más de 20:1.

95 La polimerización es realizada convenientemente en un di
 solvente inerte en el cual son solubles tanto los componentes
 del catalizador como también el catalizador formado y el etile
 no monómero. Pueden utilizarse como disolventes los hidrocarbu
 ros alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos,
 aromáticos, aromático-alifáticos y aromático-cicloalifáticos,

256367



100 así como aquellos hidrocarburos halogenados cuyo halógeno
no reacciona con el compuesto alúmino-orgánico. Son disolvent
tes utilizables, por ejemplo: el butano, pentano, hexano,
heptano, ciclohexano, metilciclohexano, mezclas de hidrocarb
105 buros alifáticos y cicloalifáticos, como los contenidos en
fracciones de petróleo o hidrocarburos sintéticos hidrogenados
tratados de manera especial, y preferiblemente de un campo de
ebullición comprendido entre 50° y 250°, y además el benzol,
toluol, la tetrahidronaftalina, decahidronaftalina y el cloro
benzol.

110 Los catalizadores eficaces y utilizables según la invent
ción se forman con los componentes de catalizador halogenuro
de alquil-aluminio y éster de ácido vanádico) solubles de forma
clara e incolora en el disolvente según la concentración y la
clase del disolvente, con un calentamiento más o menos grande,
115 en forma de soluciones verdaderas o coloidales, límpidas o
débilmente turbias, de color moreno claro hasta moreno oscuro.
La actividad de polimerización, medida por la rapidez de polim
erización que se obtiene en condiciones susceptibles de compar
ración, cesa, según la clase y la pureza del disolvente, desp
120 pués de horas o de días, con la separación en copos de un pre
cipitado de color gris-moreno en la mezcla de reacción. Acerca
de la naturaleza química de los catalizadores activos, nada se
sabe todavía. Previa hidrolización de las soluciones de catal
izador con ácido sulfúrico diluido, puede demostrarse la pres
125 enencia de vanadio reducido.

Los catalizadores según la invención pueden ser preformad
dos en todo el disolvente empleado para la polimerización. Per
ro también pueden ser preformados en forma concentrada en una
pequeña parte del disolvente y ser añadidos a la mezcla de

-6- 256367



130 partida al empezar la polimerización y de una sola vez, o poco
a poco en la medida necesaria para mantener una velocidad uni
forme de polimerización. Para este último procedimiento indica
do de la adición de catalizador, que tiene que emplearse ante
todo en el caso de la polimerización continua, son particular
135 mente adecuados los catalizadores según la invención porque se
obtienen en forma disuelta o cuando menos distribuida coloidal
mente, en los disolventes utilizables para la polimerización
de modo que al realizarse la adición no se manifiestan dificul
tades, como en el caso de los catalizadores precipitados en for
140 ma sólida, obtenidos por ejemplo partiendo de $TiCl_4$ (tetracloru
ro de titanio) o VCl_4 (tetracloruro de vanadio).

Además, los catalizadores según la invención pueden formar
se total o parcialmente durante la polimerización en el reci
piente de polimerización, añadiéndose poco a poco y separada
145 mente, en la relación molar deseada, los componentes del catali
zador.

La polimerización con los catalizadores según la invención
requiere que se tengan en cuenta condiciones especiales de
reacción. Las siguientes materias, por ejemplo, pueden pertur
150 bar la polimerización cuando están presentes en cantidad dema
siado grande: oxígeno y compuestos oxigenados como el agua,
alcohol, éteres, aldehidos, cetonas, ácidos carboxílicos y sus
derivados, peróxidos y similares, compuestos sulfurados, compues
tos nitrogenados como aminas, amidas, nitrilos, hidrocarburos
155 de la serie del acetileno e hidrocarburos superiores de olefina
en concentraciones que frenan la polimerización o que, por la
formación de importantes cantidades de copolímeros amorfo
s parecidos a la goma, reducen la homogeneidad y en muchos casos em



256307

160 peoran las propiedades del polietileno formado. En presencia de importantes cantidades de α -olefinas de bajo peso molecular, como propileno o butileno, además de etileno, el copolímero parecido a goma llega a ser el producto principal. Debido a su solubilidad en los disolventes utilizables para la polimerización, los catalizadores según la invención son particularmente adecuados también para la obtención exclusiva de copolímeros parecidos a la goma.

165 Las exigencias de pureza no excluyen el que uno u otro compuesto, mencionado entre las impurezas que hay que evitar, pueda ser empleado en la polimerización en determinadas pequeñas cantidades como regulador del peso molecular.

170 Sin regulador, se obtienen con los catalizadores según la invención polietilenos de muy elevadas viscosidades reducidas, que son utilizables sólo para pocos fines de aplicación técnica. Añadiendo reguladores como los que son corrientes para la polimerización de Ziegler con $TiCl_4$ (tetracloruro de titanio) y compuestos alúmino-orgánicos, por ejemplo oxígeno, agua o hidrógeno, es posible regular toda viscosidad inferior reducida que se desee para el tratamiento ulterior normal del polietileno. Ante todo, es el hidrógeno el que da buenos resultados como regulador, siendo sorprendente que la regulación del peso molecular con hidrógeno sea mucho más sencilla que en el caso de los contactos heterogéneos. El hidrógeno actúa en el sentido de reducir el peso molecular más eficientemente que el empleo de contactos heterogéneos, necesitándose menos para conseguir el mismo efecto.

185 Además, el H_2 , en los contactos aquí empleados, no reduce la rapidez de polimerización tan fuertemente como en el caso

- 8 - 256367



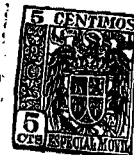
de los contactos heterogéneos. A pesar de la introducción de esta nueva variable en el procedimiento según la invención (regulación con H_2), se obtiene como antes una muy estrecha distribución del peso molecular.

La obtención de polietileno con una distribución particularmente estrecha del peso molecular mediante los catalizadores según la invención puede realizarse a presión atmosférica, pero también a una ligera depresión, así como a bajas presiones de hasta 10 atmósferas, aunque también a presiones elevadas de hasta 100 atmósferas y a temperaturas comprendidas entre -20° y 100° , y preferiblemente a $40^\circ - 80^\circ$, de manera discontinua o continua. Tanto de manera discontinua como continua, se obtiene según la presión, la temperatura y la adición de regulador, polietileno de peso molecular de distinto nivel, pero muy uniforme.

Como medida de la estrecha distribución del peso molecular de los polietilenos obtenidos según la invención, sirven, de manera simplificada, aquellas fracciones de bajo peso molecular solubles en p-xilol a 20° y en bencol hirviente. Para la determinación de las mismas se disuelve el producto a una temperatura elevada en p-xilol, de modo a obtenerse una solución homogénea. Previo enfriamiento de la solución a temperatura ambiente, se separa el producto de filtración del precipitado. Concentrando el destilado, se obtiene la fracción de más bajo peso molecular.

Se somete el precipitado a extracción en el aparato de Soxhlet durante 4 horas, con bencol y a presión normal; concentrando la solución benzámica así obtenida, se obtiene una fracción que aun puede definirse de bajo peso molecular, pero cuyo peso molecular es desde luego algo superior al de la fracción soluble en frío. En la Tabla 1 se reúnen valores de estas frac

256367



ciones de bajo peso molecular de polietileno de distinta obtención, pero de viscosidades reducidas aproximadamente iguales.

220

T A B L A 1

Nº	a Obtención del polietileno	b η_{red} 1)	c Fracción soluble en bencol hirviente, %	d Resistencia al impacto de probetas entalladas a 20º Din
225				53453
	1ª Según la invención, véase Ejemplo 1	5,36	1	Sin rotura
230	b Con catalizador de Ziegler normal. (TiCl ₄ + Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ₃)	5,33	5	9
	2ª Según la invención, véase Ejemplo 2	3,40	2	35
235	b Con catalizador de Ziegler normal. (TiCl ₄ + Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ₃)	3,50	8	8
	3ª Según la invención, véase Ejemplo 4	1,43	4 ²⁾	5
240	b Con catalizador de Ziegler normal. (TiCl ₄ + Al ₂ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ₃)	1,80	7 ²⁾	3

1) $\eta_{red} = \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ c = 500 mg en 100 ml de decahidronaftalina a 135º

245

2)

A pesar de ser η_{red} de 3ª inferior al de 3^b

250

Las curvas integrales de la distribución del peso molecular, obtenidas de los resultados del fraccionamiento (véanse Ejemplos), permiten hacerse una idea más clara de la distribución estrecha de pesos moleculares conseguible por el procedimiento de la invención.



255 Una medida de las mejoradas propiedades técnicas de empleo de los polietilenos obtenidos de estrecha distribución de pesos moleculares según la invención está constituida por las resistencias esencialmente más elevadas que presentan dichos productos cuando se somete al impacto probetas entalladas de los mismos. Estas resistencias se encuentran reunidas en la Tabla 1, columna d).

260 La polimerización de etileno con catalizadores obtenidos partiendo de compuestos de vanadio y de compuestos alúmino-orgánicos y la actividad de polimerización considerablemente superior a la de los catalizadores de $TiCl_4$, medida por la rapidez de polimerización obtenible en condiciones susceptibles de comparación, es conocida. Los compuestos de vanadio conocidos que se emplean son principalmente tetracloruro de vanadio, oxiclорuro de vanadio y acetilacetato de vanadio; el tetracloruro de vanadio y el oxiclорuro de vanadio son empleados ante todo para la obtención de copolímeros parecidos a goma preparados partiendo de etileno y de otras olefinas.

270 También el empleo de isopropiléster de ácido vanádico y de trihexilo de aluminio ha sido ya descrito (Patente inglesa No 799 850). La polimerización de etileno por este sistema no produce sin embargo, en condiciones comparables, sino 1/100 del rendimiento que se obtiene según la invención con catalizadores obtenidos partiendo de ésteres de ácido vanádico y de halógenuros de alquil-aluminio.

280 Los catalizadores obtenidos partiendo de tetracloruro de vanadio y de oxiclорuro de vanadio son insolubles en los disolventes utilizables para la polimerización. Por el contrario, los catalizadores de ésteres de ácido vanádico y de halógenuros de

256367



alquil-aluminio según la invención se encuentran en los disolventes en forma de solución auténtica o coloidal.

Además de la ventaja técnica de una más fácil posibilidad de dosificación, la distribución molecular y respectivamente coloidal de los catalizadores según la invención proporciona un aprovechamiento considerablemente superior y, por tanto, un menor consumo de catalizador, en igualdad de velocidades de polimerización, que los catalizadores heterogéneos hasta aquí corrientes. Por consiguiente, estos catalizadores son particularmente adecuados para un procedimiento continuo, ya que permiten la regulación de un más corto tiempo de permanencia y, por tanto, un mejor aprovechamiento de capacidad con un empleo de catalizador notablemente inferior al que corresponde a los catalizadores heterogéneos.

Lo que es, sin embargo, muy particularmente ventajoso es la distribución de pesos moleculares estrecha y no previsible y la consiguiente mejora de las propiedades de empleo técnico de los polietilenos obtenidos según la invención. Independientemente de la mejora de empleo técnico, la obtención de polietilenos de estrecha distribución de pesos moleculares y de un peso molecular medio prácticamente cualquiera proporciona también la posibilidad de acercarse a una explicación de muchas cuestiones básicas físico-técnicas relacionadas con la distribución de los pesos moleculares, porque hasta aquí no había método satisfactorio alguno de fraccionamiento de cantidades considerables de materias de elevado peso molecular. Los nuevos polietilenos de estrecha distribución de pesos moleculares constituyen una materia prima considerablemente más favorable para la elaboración de estas cuestiones.

Mediante el procedimiento según la invención puede obtenerse polietileno de los siguientes parámetros básicos:

12- 256367



Media númerica del campo de pesos moleculares = \bar{M}_n 10 000 a 600 000 y, en la media de peso, campos de pesos moleculares = \bar{M}_w exactamente 20 000 hasta 1 millón.

315

La desigualdad $U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$ de los productos mencionados se encuentra en el campo comprendido entre 0,5 y 3.

Los ejemplos siguientes tienen que explicar más detallada mente algunas formas de realización del procedimiento según la invención para la obtención de polietileno de estrecha distribución:

320

Ejemplo 1

325

Se saturan a temperatura ambiente con una mezcla de etileno-hidrógeno que contiene un 44% en volumen de hidrógeno, 5,9 l de una mezcla de hidrocarburos saturados prevalentemente alifáticos (fracción de petróleo), de un campo de ebullición comprendido entre 200 y 220. Luego se añadan 2 ml de sesquicloruro de etil-aluminio para hacer inofensivas las pequeñas cantidades de impurezas eventualmente presentes (indicios de agua). A continuación se empieza con la adición en gotas del catalizador. Este es formado poco antes del empleo uniendo 1 ml de sesquicloruro de etil-aluminio y 0,56 ml de isobutilester de ácido vanádico en 100 ml del mismo disolvente y constituye una solución de color moreno oscuro. Inmediatamente después de la adición de las primeras gotas de solución de catalizador empieza en el recipiente la polimerización con rápido aumento de la temperatura, separándose por precipitación el polimero formado. Se deja subir la temperatura a 50 y, regulando el paso del agua en la camisa de enfriamiento del recipiente de polimerización, se mantiene sobre este valor. La cantidad de catalizador es añadida uniformemente en 40 minutos.

335

340

La cantidad de etileno añadida durante la polimerización es regulada de modo que, quedando uniforme la cantidad del hi

258367



drógeno alimentado, la proporción de hidrógeno en el gas de escape es mantenida sobre un 44% del volumen. Después de 1 hora aproximadamente, la masa se ha puesto tan espesa como una papi
345 lla debido al polietileno precipitado, de forma que no es ya posible realizar una buena mezcla. Añadiendo 60 ml de agua, se destruye el catalizador. Para eliminar los componentes del catalizador, se remueve tres veces, cada vez con 3 l de agua a 50°, y se separa cada vez el agua después de dejar que se forme un depósito.
350 Luego, se filtra por aspiración con bomba la cantidad principal del disolvente y se elimina el resto del disolvente por destilación con vapor de agua. Después del secado, se obtienen 750 g de polietileno incoloro en polvo, de un contenido de cenizas del 0,02%, de una viscosidad reducida de $\eta_{red} = 5,36$, de
355 una proporción de bajo peso molecular extraíble por disolución y precipitación con bencol hirviente del 1% ($\eta_{red} < 0,2$). Las viscosidades fueron medidas en una solución de la concentración de 500 mg en 100 ml de decahidronaftalina a 135°.

En la medición de la resistencia al impacto de probetas entalladas a 20°, 0° y -20°, la muestra no experimentó rotura alguna.
360

En la Fig. 1, la curva integral de distribución de este polietileno (línea continua) está comparada con la curva de un polietileno de Ziegler, producido con un catalizador obtenido partiendo de $TiCl_4$ y sesquicloruro de etil-aluminio (línea discontinua).
365 Resalta claramente la falta de una proporción importante de bajo peso molecular y de una proporción correspondiente de altísimo peso molecular en el producto según la invención.

Ejemplo 2

370 Se realiza la polimerización análogamente al Ejemplo 1, con las siguientes modificaciones: como disolvente se emplea

- 14 - 256367



375

toluol anhidro; la proporción de hidrógeno en el gas de escape es regulada sobre el 60%; el catalizador no es formado previamente, sino que ambos componentes del catalizador son añadidos en gotas simultáneamente, de manera continua, cada uno en 100 ml de disolvente. Se obtienen de este modo, con una polimerización de 1 hora, 720 g de polietileno de un contenido de cenizas de 0,01%, de una viscosidad reducida de 3,40, de una proporción de bajo peso molecular del 2%. La resistencia al impacto de probetas entalladas a 20° es de 35.

380

En la Fig. 2, la curva integral de distribución de este polietileno (línea continua) esta comparada con la de un polietileno de Ziegler producido con un catalizador obtenido partiendo de $TiCl_4$ (tetracloruro de titanio) y sesquicloruro de etil-aluminio (línea discontinua).

385

Ejemplo 3

Se procede como en el Ejemplo 2, con la modificación de que, como disolvente, se emplea clorobenzol y de que la temperatura, ya durante la saturación, es de 50°.

390

Después de una duración de polimerización de 30 minutos, se obtienen 420 g de polietileno de un contenido de cenizas de 0,01%, de una viscosidad reducida de 2,60 y de una proporción de bajo peso molecular del 2,5%. La resistencia al impacto de probetas entalladas a 20° es de 37.

395

Ejemplo 4

Se saturan a temperatura ambiente, con una mezcla de etileno o hidrógeno con un 80% en volumen de hidrógeno, 5,8 l de una mezcla de hidrocarburos saturados prevalentemente alifáticos, de un campo de ebullición comprendido entre 65° y 90°.

400

Luego, a una velocidad de 1 ml cada 1 minuto, se añade separadamente en gotas, una solución de 2,2 ml de monocloruro de dietil-

256367



405 aluminio en 100 ml de la mezcla de hidrocarburo y otra solución de 0,35 ml de etiléster de ácido vanádico, también en 100 ml del mismo disolvente. Después de un corto periodo inicial, se alcanza como en los Ejemplos anteriores una elevada velocidad de polimerización, con un rápido aumento de temperatura. La temperatura de polimerización de 50° C es mantenida por enfriamiento. La regulación mediante adición de hidrógeno es realizada como en el Ejemplo 1 y realizada sobre un 80% de H₂ en el gas escape.

410 Después de 70 minutos se ha separado por precipitación tanto polietileno que no es ya posible realizar una buena mezcla. Se para la polimerización mediante adición de 60 ml de agua y se filtra por aspiración con bomba. Luego, se remueve tres veces el polimero con adición de 1 g de agente de humedecimiento del

415 comercio (octilfenol polioxietilado con 8 grupos de éter glicólico), cada vez con 1 l de agua, volviéndose cada vez a filtrar por aspiración con bomba. Por fin, el disolvente restante y el agua adherida son eliminados por secado a 70° y 200 Torr, previa intensa filtración por aspiración. Se obtienen 540 g de

420 polietileno incoloro en polvo de un contenido de cenizas de 0,03%, de una viscosidad reducida de 1,43 y de una proporción de bajo peso molecular del 4%.

La resistencia al impacto de probetas entalladas es, a 20°, de 5. En la Fig. 3, la curva integral de distribución del polietileno (curva continua) está comparada con la de un polietileno de Ziegler, producido con un catalizador obtenido partiendo de TiCl₄ (tetracloruro de titanio) y de sesquicloruro de etil-aluminio (curva discontinua).

425

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 13 de Marzo de 1.959, bajo el número F 27 945 IV b / 39 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto

430

25 6 36 7 -16- 2516538877

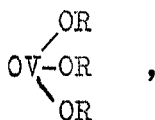


sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

435 1). Procedimiento para la obtención de polietileno de estrecha distribución de peso molecular, de muy pequeña proporción de bajo peso molecular y de valores mecánicos mejorados, caracterizado por polimerizarse etileno mediante catalizadores obtenidos partiendo de ésteres de ácido vanádico de la fórmula general

440



445

donde R representa un resto alifático inferior con 1 - 8 átomos de C, y halogenuros de alquil-aluminio, pudiendo también el resto alquilo contener 1 - 8 átomos de C, y donde halógeno puede representar cloro, bromo o yodo.

450

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por realizarse la polimerización en disolvente en los cuales el catalizador puede ser disuelto en forma auténtica o coloidal.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de que los componentes del catalizador son empleados en una proporción molar de compuesto de Al/compuesto de vanadio comprendida entre 4:1 y 20:1, y preferiblemente entre 4,5:1 y 10:1.

455

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1), 2), y 3), caracterizado por el hecho de que la solución auténtica o coloidal del catalizador previamente formada es añadida a la mezcla de partida empleada para la polimerización en la medida necesaria para el mantenimiento de una velocidad constante de polimerización.

460

25 636 7



465 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1), 2) y 3), caracterizado por el hecho de que los componentes del catalizador son añadidos separadamente a la mezcla empleada para la polimerización en la medida requerida para mantener una velocidad constante de polimerización.

6). Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por realizarse la polimerización de manera continua.

470 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que, para regular el peso molecular, se añade hidrógeno en dosis durante la polimerización.

8). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIETILENO.

Esta memoria consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 9 de Marzo de 1.966