

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



28 MAR. 1978

CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

19 ES

11

21

22

NUMERO

40 2260

FECHA DE PRESENTACION

22 JUL 1977

10 A 1

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 33 109.9	23.7.76	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F 10/00	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOMO Y COPOLIMERIZADOS DE α-OLEFINAS.

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

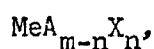
72 INVENTOR (ES)
Dr. GUENTHER SCHWEIER , GERHARD HAUCK., Dr. ERICH KOLK., Dr. HEINZ MUELLER-TAMM., Dr. HANS FRIELINGSDORE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de homo y copolimerizados de α -monoolefinas con 2 a 6 átomos de carbono polimerizando el o bien los monómeros a temperatura de 30 a 200°C y presiones de 0,1 a 200 bares mediante un sistema catalítico Ziegler que se compone de

- (1) un componente catalítico conteniendo vanadio,
- (2) un compuesto metálico de la fórmula general



10 en la cual

Me significa los metales aluminio, magnesio o cinc, preferentemente aluminio,

A es un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, especialmente un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C, y
15 preferentemente un radical alquilo con 2 a 8 átomos de carbono,

X representa cloro, bromo o hidrógeno, preferentemente cloro o hidrógeno,

m constituye el número de valencia del metal Me,

20 n es un número de 0 a m-1, preferentemente un número de 0 a 1, así como

- (3) en caso dado, un hidrocarburo halogenado con 1 a 12 átomos de carbono,

con la provisión que la relación atómica del vanadio del componente catalítico (1) al metal (Me) del componente catalítico (2)

esté comprendida entre 1:0,1 hasta 1:400, preferentemente 1:4 hasta 1:200, y - en caso dado - que la relación molar del componente de catalizador (3) al metal Me del componente catalítico (2) esté comprendida entre 1:0,1 hasta 1:60, preferentemente 1:1 hasta 1:25.

Los procedimientos de esta índole se han acreditado en la técnica, pero no son del todo satisfactorios. De manera que, por ejemplo, el componente catalítico conteniendo vanadio (1) deja en muchos casos algo que desear. Esto también vale para aquellos componentes de catalizador conteniendo vanadio que se preparan partiendo de una sustancia soporte finamente particulada, es decir los así llamados "catalizadores soporte" que se prefieren generalmente en la práctica industrial ya que aseguran un buen funcionamiento y proporcionan buenos resultados.

El cometido de la presente invención consiste en componentes de catalizador conteniendo vanadio (1) que se obtienen partiendo de una sustancia soporte finamente particulada y que son sumamente eficientes tanto durante el funcionamiento como para el resultado procesual; durante el funcionamiento, por ejemplo, bastan cantidades relativamente bajas del hidrógeno como reguladores para bajar considerablemente el peso molecular de los polimerizados (lo que es importante sobre todo en procedimientos de polimerización en la fase seca); como resultado procesual se

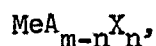
obtienen p. ej. polimerizados que poseen propiedades morfológicas especialmente favorables.

Se ha encontrado que el cometido propuesto se puede resolver mediante un componente catalítico conteniendo vanadio (1) que se prepara poniendo una determinada sustancia de soporte de óxido de silicio finamente particulado en contacto con una solución de un determinado compuesto de aluminio, poniendo, luego, el producto de fase sólida resultante en contacto con una determinada solución que se obtiene de un determinado alcohol y un trihaluro de vanadio, y aislando, finalmente, una fase sólida de la dispersión resultante, por evaporación.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de homo y copolimerizados de α -monoolefinas con 2 a 6 átomos de carbono polimerizando el o los monómeros a 30 hasta 200°C y presiones de 0,1 a 200 bares mediante un sistema catalítico Ziegler que consta de

(1) un componente catalítico conteniendo vanadio,

(2) un compuesto metálico de la fórmula general



en la cual

Me significa los metales aluminio, magnesio o cinc, preferentemente aluminio,

A es un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono,

especialmente un radical alquilo con 1 a 12 átomos de C,
y preferentemente un radical alquilo con 2 a 8 átomos de
carbono,

5 X representa cloro, bromo o hidrógeno, preferentemente cloro o
hidrógeno,

m constituye el número de valencia del metal Me,

n es un número de 0 a m-1, preferentemente un número de 0 a 1,
asi como

10 (3) en caso dado, un hidrocarburo halogenado con 1 a 12 átomos de
carbono,

con la provisión que la relación atómica del vanadio del componente
catalítico (1) al metal (Me) del componente catalítico (2) esté
comprendida entre 1:0,1 hasta 1:400, preferentemente 1:4 hasta
1:200, y - en caso dado - que la relación molar del componente
15 de catalizador (3) al metal Me del componente catalítico (2) esté
comprendida entre 1:0,1 hasta 1:60, preferentemente 1:1 hasta
1:25.

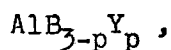
20 El procedimiento de la invención está caracterizado porque como
componente conteniendo vanadio (1) se emplea el producto sólido
(IV) que se obtiene poniendo en contacto

(1.1)

25 (1.1.1) una sustancia oxídica inorgánica, porosa, finamente parti-
culada que posee un diámetro de partícula de 1 a 1000,
preferentemente 1 a 400 μ m, un volumen de poros de 0,3 a 3,

preferentemente 1 a 2,5 cm³/g, así como una superficie de 100 a 1000, preferentemente 200 a 500 m²/g y que tiene la fórmula SiO₂ . a Al₂O₃, en la cual a representa un número de 0 a 2, especialmente 0 a 0,5, con

- 5 (1.1.2) un compuesto de aluminio (II) disuelto en un disolvente orgánico de la fórmula general



en la cual

- 10 B es un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, especialmente un radical alquilo con 1 a 12, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono,

Y significa cloro, bromo, hidrógeno u OR, preferentemente cloro, hidrógeno u OR,

- 15 R es un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, especialmente un radical alquilo con 1 a 12, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono,

- p representa un número de 0 a 3, preferentemente 0 a 2, formándose un producto de fase sólida (III), con la provisión que la relación ponderal entre la sustancia inorgánica (I) y el compuesto de aluminio II ascienda a 1:0,05 hasta 1:10, preferentemente 1:0,2 hasta 3, y uniendo luego
- 20

(1.2)

- (1.2.1) el producto de fase sólida (III) procedente de la etapa

(1.1)

- 25 y

(1.2.2) una solución (IV) que se obtiene reuniendo

(IVa) 100 partes en peso de un alcohol de la fórmula general

Z-OH

5 en la que Z significa un radical hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 6 átomos de carbono y preferentemente un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, con

10 (IVb) 0,02 a 5, preferentemente 0,05 a 3,5 partes en peso (calculado como vanadio) de un trihaluro de vanadio, siendo el halógeno cloro y/o bromo, preferentemente tricloruro de vanadio,

formándose una dispersión (V), con la provisión que la relación
15 ponderal del producto sólido (III) (calculado como sustancia oxidica (I)I al vanadio en el trihaluro de vanadio (IVb) ascienda a 1:0,01 hasta 1:0,12, preferentemente 1:0,03 hasta 1:0,15, y concentrado la dispersión (V) a una temperatura por debajo de
20 200°C, preferentemente por debajo de 120°C y por encima del punto de fusión del alcohol (IVa) empleado, hasta que la dispersión tenga una consistencia seca - formación del producto de fase sólida (IV).

El procedimiento de la invención se destaca frente a procedimientos comparables, conocidos en que va unido con mejoras técnicas
25

y económicas. Por ejemplo, la obtención del compuesto catalítico
conteniendo vanadio resulta más fácil puesto que puede realizarse en
tan sólo dos etapas, ya que en este caso tampoco es necesario,
como en otros casos, trabajar con un exceso del compuesto de
5 vanadio, es más económico y menos perjudicial para el medio
ambiente. En la polimerización propiamente dicha resulta ventajoso
que se logre bajar considerablemente el peso molecular de los
polimerizados ya al emplear cantidades relativamente pequeñas
de hidrógeno como regulador; este efecto es particularmente
10 marcado cuando se emplea adicionalmente el hidrocarburo halo-
genado como promotor, sobre todo en procedimientos de polimeri-
zación en fase seca. Además, es ventajoso en la polimerización
mediante el nuevo sistema catalítico que éste trabaje con una
productividad relativamente elevada (calculado como cantidad
15 en peso de polimerizado por unidad de peso de catalizador),
de manera que también se pueden obtener polimerizados con
un bajo contenido en halógeno y vanadio. En tal caso, los com-
ponentes catalíticos en si indeseados en el polimerizado (vanadio
y halógeno) son tan reducidos que ya no estorben y que se puede
20 prescindir de eliminarlos, lo que requiere un paso procesual
separado. Los polimerizados que se obtienen según la invención
presentan otras propiedades favorables: por ejemplo su morfología
cumple con una serie de exigencias importantes: el contenido en
partículas de polimerizado pulverulentas es muy limitado lo
25 que reduce considerablemente el peligro de una explosión de

polvo; las partículas tienen, además, una forma que no solamente las hace fácilmente agitables (lo que es importante para la obtención de polimerizado) sino que también les proporciona una elevada densidad específica y una buena fluidez, lo que resulta ventajoso para la elaboración de los polimerizados.

Acerca del procedimiento de la invención puede decirse lo siguiente:

10 El procedimiento de polimerización como tal puede realizarse según prácticamente todos los métodos tecnológicos mencionados, en otras palabras las variantes tecnológicas de la polimerización de olefinas según Ziegler; se conocen de la literatura y de la práctica así que huelga dar más detalles. Cabe mencionar que

15 el nuevo componente catalítico conteniendo vanadio (1), al igual que componentes catalíticos correspondientes, conocidos, se puede unir con el componente catalítico (2) dentro o bien fuera del recipiente de polimerización; en el último caso se pueden introducir los componentes por entradas separadas, el componente

20 catalítico (1) por ejemplo en forma de suspensión y el componente catalítico (2) por ejemplo en forma de solución. También es posible emplear el componente catalítico (1) o los componentes (1) y (2) conjuntamente en forma de partículas que están recubiertas con una capa de cera, método que se recomienda para la

25 polimerización en fase seca.

Se ha observado que las propiedades ventajosas del procedimiento de la invención se manifiestan especialmente en la polimerización en fase seca.

- 5 Acerca del componente catalítico conteniendo vanadio puede decirse lo siguiente:

Se prepara en dos etapas que más arriba y en adelante se designan con (1.1) y (1.2).

- 10 (1.1) En la primera etapa se pone una sustancia oxídica inorgánica, finamente particulada (I) de la categoría arriba definida en contacto con un compuesto de aluminio disuelto (II) de la categoría arriba definida, formándose un producto de fase sólida (III).

- 15 Convenientemente, se procede en la siguiente forma:

Se preparan separadamente una suspensión al 1 a 50, preferentemente al aprox. 20 por ciento en peso de la sustancia inorgánica (I), y una solución al 5 a 80, preferentemente al aprox. 30 por ciento en peso del compuesto de aluminio (II), pudiéndose emplear como agente de suspensión o bien de disolución en especial los hidrocarburos, sobre todo los alcanos de punto de ebullición relativamente bajo, tales como los hexanos, heptanos o gasolinas.

- 20 A continuación, se reúnen la suspensión y la solución en una relación cuantitativa tal que se obtenga la relación ponderal deseada. Para reunirlos se introduce, generalmente, la solución
- 25

en la suspensión bajo agitación, siendo este método más práctico que trabajando a la inversa, lo que también es posible. A temperaturas de -10 a 140°C, especialmente a temperaturas alrededor de 20°C se ha formado el producto de fase sólida (III) dentro de un período de 5 a 300 minutos, especialmente 15 a 120 minutos. Convenientemente, se purificará este producto antes de la elaboración ulterior. Para ello se pueden emplear dos métodos alternativos: o bien se separa el producto (III) de la fase líquida mediante filtración, se lava con un líquido puro (por ejemplo de la clase que se usó como agente de suspensión o disolvente) y se seca, por ejemplo, al vacío; o se digiere, es decir se decanta varias veces, pudiéndose emplear como líquido p. ej. el alcohol (IVa) previsto como disolvente para la etapa (1.2). Se ha constatado que en algunos casos es suficiente aislar el producto (III), evaporando simplemente los componentes volátiles provenientes de la etapa (1.1), es decir el agente de suspensión o el disolvente al vacío a una temperatura de 0 a 100°C.

(1.2) En la segunda etapa se pone el producto de fase seca (III) obtenido según (1.1) en contacto con la solución (IV) arriba definida, formándose una dispersión (V) que luego se evapora hasta tener consistencia seca.

En detalle se procede de tal forma que se dispersa el producto (III) en ausencia de disolvente o en un alcohol (convenientemente un alcohol tal y como está definido en (IVa), teniendo la dispersión un contenido sólido de, como mínimo, un 5 por ciento

en peso), y se reúne con la solución (IV). Resulta conveniente mantener la mezcla una vez unida durante un período de 5 a 120, preferentemente 20 a 90 minutos o una temperatura de 10 a 160, preferentemente 20 a 120 y solo entonces concentrar la dispersión (V) formada.

La solución (IV) se puede preparar en la forma convencional, de manera que no tiene nada de particular.

Como medida final en la preparación del componente catalítico conteniendo vanadio (1) se concentra la dispersión (V) hasta que tenga consistencia seca, siendo el producto (V) seco de fase sólida, obtenido el componente catalítico (1).

Manteniendo las condiciones térmicas arriba definidas se puede proceder en la forma en que se suele concentrar dispersiones cuidadosamente. Esto significa que por lo general es conveniente - e indispensable en caso de algunos alcoholes (IV) relativamente superiores - realizar la evaporación bajo presión más o menos reducida. Por regla general se elegirán la presión y la temperatura de tal forma que el proceso de concentración esté terminado al cabo de 1 a 10 horas. También resulta conveniente realizar la evaporación manteniendo en todo momento la homogeneidad del producto tratado, proceso para el cual se prestan por ejemplo los evaporadores rotatorios. Una cantidad restante en alcohol,

por ejemplo una cantidad ligada por la formación de complejos generalmente no perjudica el producto de fase sólida (VI).

5 Los nuevos componentes catalíticos conteniendo vanadio (1), a saber los productos de fase sólida (VI) se pueden emplear en el procedimiento arriba definido para la obtención de los polimerizados citados en la forma en que se suelen emplear los compuestos conteniendo vanadio en la polimerización de olefinas según Ziegler. En este aspecto, el procedimiento de la invención
10 no presenta ningunas características particulares de manera que se puede remitir a los métodos conocidos de la literatura y de la práctica. Cabe mencionar que el procedimiento es particularmente apropiado para la obtención de homopolimerizados del etileno, y que en caso de preparar copolimerizados del etileno
15 con α -monoolefinas superiores, o homopolimerizados de α -monoolefinas superiores, son particularmente apropiados como α -monoolefinas el propeno, buteno-1, 4-metilpenteno-1 y el hexeno-1. El peso molecular de los polimerizados se puede regular en la forma convencional, especialmente empleando hidrógeno como regulador.

20

Acera de las sustancias a emplear en el nuevo componente catalítico conteniendo vanadio (1) se pueden dar los siguientes detalles.

(1.1) Como sustancia oxídica, inorgánica (I) se empleará general-
25 mente un silicato de aluminio o particularmente un dióxido

de silicio; lo importante es que la sustancia posea las propiedades exigidas y que sea lo más seca posible (ninguna pérdida de peso al cabo de 6 horas a una temperatura de 160°C y una presión de 2 Torr). Son especialmente apropiadas las sustancias oxídicas que se obtienen según la etapa (1) del procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 24 11 735, sobre todo cuando se parte de los hidrogeles que se preparan según el procedimiento descrito en la publicación de solicitud de patente alemana DOS 21 03 243.

Como compuestos de aluminio (II) son apropiados, por ejemplo: aluminotrialquilos, hidruros de aluminodialquilo, cloruros de aluminodialquilo, dicloruros de aluminioalquilo, tricloruro de aluminio, aluminotrialcoxilo, cloruro de aluminodialcoxilo, dicloruro de aluminioalcoxilo, alquilaluminodialcoxilo, así como dialquilaluminioalcoxilo. Son particularmente bien apropiados los compuestos de aluminio de las fórmulas: $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)_4Cl_{1,5}$, $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Al(OC_2H_5)_2C_2H_5$ y $Al(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$.

Los compuestos de aluminio (II) se pueden emplear en forma de sustancias individuales, de mezclas de dos o más sustancias individuales y compuestos sesqui.

(1.2) Los alcoholes (IVa) a emplear pueden ser p. ej.: el metanol, etanol, los propanoles, butanoles y el ciclohexanol. Se prestan sobre todo el metanol, etanol, isopropanol y ciclohexanol.

5

Los alcoholes (IVa) se pueden emplear en forma de sustancias individuales, así como de mezclas de dos o más sustancias individuales.

10

El trihaluro de vanadio (IVb) puede ser uno de los que suelen emplearse en sistemas de catalizador Ziegler.

15

Para el componente catalítico (2) se prestan todos los compuestos convencionales. Sean mencionados, por ejemplo, el $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ y el isoprenilaluminio.

20

Para el componente catalítico (3), el promotor, también son apropiados los hidrocarburos halogenados convencionales; se prestan en especial los alquilaromáticos clorados en el radical alquilo, tales como los alquilbencenos clorados en la cadena lateral. Se prefieren el cloruro de bencilo y el cloruro de bencilideno sobre todo el cloruro de bencilo.

25

Finalmente, cabe añadir que los componentes catalíticos (1)

de la invención, a saber los productos (VI), así como los productos de partida e intermedios mencionados de los mismos, son sensibles frente a influencias hidrolíticas y oxidativas, siendo preciso tomar las precauciones usuales para los catalizadores Ziegler cuando se trabaja con estas sustancias (p. ej. exclusión de humedad, atmósfera de gas inerte).

Ejemplo 1

10 Obtención del componente catalítico conteniendo vanadio (1):

(1.1) Primera etapa de la obtención:

15 Se parte de una suspensión de 10 partes en peso de dióxido de silicio (SiO_2 , diámetro de partícula: 2 - 40 μm ; volumen de poros: 2,1 cm^3/g , superficie: 420 m^2/g) en 100 partes en peso de n-heptano, y una solución de 4,3 partes en peso de cloruro de dietilaluminio en 10 partes en peso de n-heptano.

20 Agitando a una temperatura de 25°C se introduce la solución antes mencionada en la suspensión antes mencionada en el curso de 30 minutos y se mantiene la mezcla otros 60 minutos a 25°C.

25 De la suspensión así obtenida se aísla el producto de fase sólida por filtración, lavado con n-heptano y secado al

vacío; el producto se emplea en la etapa (1.2).

(1.2) Segunda etapa de la obtención:

El producto de fase sólida obtenido de la etapa (1.1) se suspende en 120 partes en peso de metanol bajo agitación y refrigeración a -10°C .

5

Esta suspensión se reúne con una solución de 2,55 partes en peso de VCl_3 en 95 partes en peso de metanol. La suspensión obtenida se agita 30 minutos a una temperatura de 30°C y luego se aísla el producto de reacción de fase sólida formado, eliminando los componentes volátiles en un evaporador rotatorio que se ajusta hasta una presión operacional de 20 Torr y una temperatura de 20°C . El análisis del producto obtenido, a saber del componente catalítico conteniendo vanadio (1), da un contenido en vanadio de 4,4 por ciento en peso y un contenido en cloro de 14,1 por ciento en peso.

10

15

Polimerización:

0,044 partes en peso del componente catalítico conteniendo vanadio (1) se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,24 partes en peso de isoprenilaluminio (2) (las cantidades corresponden a una relación atómica del vanadio del componente (1) al metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:34).

20

25

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un

autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que equivale a aprox. un 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza bajo agitación durante un período de 2 horas manteniendo constantes los parámetros: presión etilénica = 5 30,5 bares, presión de hidrógeno = 1 bar, temperatura = 95°C mediante regulación, y se interrumpe, luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Datos más detallados sobre el producto procesual figuran en la 10 Tabla.

Ejemplo 2

El componente catalítico conteniendo vanadio (1) se prepara como en el ejemplo 1.

15

Polimerización:

0,1 parte en peso del componente catalítico (1) se suspende en 10 partes en peso de heptano y se mezcla con 0,26 partes en peso de $Al(C_8H_{17})_3$ (2). Las cantidades corresponden a una 20 relación atómica del vanadio del componente catalítico (1) al metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox 1:8.

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 80 partes en peso 25 de polietileno finamente particulado (lo que corresponde a aprox.

20% de su volumen). A continuación, se polimeriza bajo agitación durante un periodo de 2 horas, manteniendo constantes los parámetros: presión etilénica = 30,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 100°C mediante regulación, y, luego, se
5 termina la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Los demás detalles sobre el producto procesual pueden desprenderse de la Tabla.

10 Ejemplo 3

Obtención del componente catalítico conteniendo vanadio (1):

(1.1) Primera etapa de la obtención

Se parte de una suspensión de 30 partes en peso de dióxido de silicio (SiO_2 , diámetro de partícula: 2 - 4 μm , volumen de los poros: 1,9 cm^3/g , superficie: 460 m^2/g) en 170 partes
15 en peso de n-heptano y una solución de 12 partes en peso de cloruro de dietilaluminio en 10 partes en peso de n-heptano.

20 Agitando a una temperatura de 15°C se introduce la solución antes mencionada en el curso de 15 minutos en la suspensión mencionada, manteniendo la mezcla otros 60 minutos a 25°C.

De la suspensión así obtenida se aísla el producto de fase
25 sólida mediante filtración, lavado con n-heptano y secado al

vacío; el producto se emplea en la segunda etapa (1.2).

(1.2) Segunda etapa de la obtención:

El producto de fase sólida obtenido en la etapa (1.1) se suspende en 160 partes en peso de metanol agitando y enfriando a -10°C .

5

Esta suspensión se reúne con una solución de 7,65 partes en peso de VCl_3 en 160 partes en peso de metanol. Se agita la suspensión obtenida 10 minutos a una temperatura de 25°C y, a continuación, se aísla el producto de reacción de fase sólida formado, eliminando los componentes volátiles en un evaporador rotatorio que se ajusta hasta alcanzar una presión operacional de 30 Torr y una temperatura de 20°C . El análisis del producto obtenido, a saber del componente catalítico conteniendo vanadio (1), da un contenido en vanadio de un 4,5 por ciento en peso y un contenido en cloro de un 15,0 por ciento en peso.

10

15

Polimerización:

0,055 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,2 partes en peso de $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (2). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:21.

25

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que corresponde a 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y se termina, luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Los demás detalles sobre el producto procesual figuran en la Tabla.

10

Ejemplo 4

Obtención del componente catalítico (1) conteniendo vanadio:

(1.1) Primera etapa de la obtención

Se parte de una suspensión de 10 partes en peso de dióxido de silicio (SiO_2 ; diámetro de partícula: 2 - 40 μm , volumen de poros: 2,0 cm^3/g , superficie: 410 m^2/g) en 100 partes en peso de n-heptano y una solución de 4,3 partes en peso de cloruro de dietilaluminio en 10 partes en peso de n-heptano.

20

Agitando a una temperatura de -10°C se introduce en el curso de 15 minutos la solución antes mencionada en la suspensión antes mencionada, manteniendo la mezcla luego otros 60 minutos a 25°C bajo agitación.

25

De la suspensión así obtenida se aísla el producto de fase sólida por filtración, lavado con n-heptano y secado al vacío; el producto se emplea en la segunda etapa (1.2).

(1.2) Segunda etapa de la obtención

5 El producto de fase sólida obtenido en la etapa (1.1) se suspende en 120 partes en peso de metanol agitando y enfriando a -20°C .

10 Esta suspensión se reúne con una solución de 2,55 partes en peso de VCl_3 en 95 partes en peso de metanol. Se agita la suspensión obtenida 15 minutos a una temperatura de 60°C y, a continuación, se aísla el producto de reacción de fase sólida formado, separando los componentes volátiles en un evaporador rotatorio que se ajusta hasta alcanzar
15 una presión operacional de 20 Torr y una temperatura operacional de 60°C . El análisis del producto obtenido, a saber del componente catalítico conteniendo vanadio (1), da un contenido en vanadio de un 4,2 por ciento en peso y un contenido en cloro de un 14,0 por ciento en peso.

20

Polimerización:

0,1 parte en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspende en 10 partes en peso de heptano y se mezcla con 0,16 partes en peso de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (2). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente
25

catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:10.

5 El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 80 partes en peso de polietileno finamente particulado (lo que corresponde a 20% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 30,5 bares, presión de hidrógeno = 10 2 bares, temperatura = 100°C mediante regulación, y se termina; luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Los demás detalles sobre el producto procesual figuran en la Tabla.

15

Ejemplo 5

Obtención del componente catalítico (1) conteniendo vanadio:

(1.1) Primera etapa de la obtención

20 Se parte de una suspensión de 10 partes en peso de dióxido de silicio (SiO_2 ; diámetro de partícula: 2 - 40 μm , volumen de poros: 2,1 cm^3/g , superficie: 390 m^2/g) en 100 partes en peso de n-heptano y una solución de 4,3 partes en peso de cloruro de dietilaluminio en 10 partes en peso de n-heptano.

25

Agitando a una temperatura de -10°C se introduce en el curso de 30 minutos la solución antes mencionada en la suspensión antes mencionada, manteniendo la mezcla luego otros 50 minutos a 25°C bajo agitación.

5

De la suspensión así obtenida se aísla el producto de fase sólida por filtración, lavado con n-heptano y secado al vacío; el producto se emplea en la segunda etapa (1.2).

(1.2) Segunda etapa de la obtención

10

El producto de fase sólida obtenido en la etapa (1.1) se suspende en 110 partes en peso de isopropanol agitando y enfriando a -10°C .

15

Esta suspensión se reúne con una solución de 2,55 partes en peso de VCl_3 en 95 partes en peso de isopropanol. Se agita la suspensión obtenida 30 minutos a una temperatura de 25°C y, a continuación, se aísla el producto de reacción de fase sólida formado, separando los componentes volátiles en un evaporador rotatorio que se ajusta hasta alcanzar una presión operacional de 20 Torr y una temperatura operacional de 25°C . El análisis del producto obtenido, a saber del componente catalítico conteniendo vanadio (1), da un contenido en vanadio de un 3,58 por ciento en peso y un contenido en cloro de un 13,0 por ciento en peso.

25

Polimerización:

0,085 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,09 partes en peso de $Al(C_2H_5)_3$ (2). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:13.

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 80 partes en peso de polietileno finamente particulado (lo que equivale a 20% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 3 bares, temperatura = 100°C mediante regulación, y se termina, luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Los demás detalles sobre el producto procesual figuran en la Tabla.

Ejemplo 6

Obtención del componente catalítico (1) conteniendo vanadio:

(1.1) Primera etapa de la obtención

Se parte de una suspensión de 200 partes en peso de dióxido de silicio (SiO_2 ; diámetro de partícula: 40 - 100 μm , volumen

de poros: $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, superficie: $350 \text{ m}^2/\text{g}$) en 1700 partes en peso de n-heptano y una solución de 86 partes en peso de cloruro de dietilaluminio en 70 partes en peso de n-heptano.

5 Agitando a una temperatura de 25°C se introduce en el curso de 30 minutos la solución antes mencionada en la suspensión antes mencionada, manteniendo la mezcla luego otros 60 minutos a 25°C bajo agitación.

10 De la suspensión así obtenida se aísla el producto de fase sólida por filtración, lavado con n-heptano y secado al vacío; el producto se emplea en la segunda etapa (1.2).

(1.2) Segunda etapa de la obtención

15 El producto de fase sólida obtenido en la etapa (1.1) se suspende en 1900 partes en peso de metanol agitando y enfriando a -20°C .

20 Esta suspensión se reúne con una solución de 51 partes en peso de VCl_3 en 2000 partes en peso de metanol. Se agita la suspensión obtenida 40 minutos a una temperatura de 25°C y, a continuación, se aísla el producto de reacción de fase sólida formado, separando los componentes volátiles en un evaporador rotatorio que se ajusta hasta alcanzar una presión operacional de 20 Torr y una temperatura operacional de 30°C . El análisis del producto obtenido, a saber

25

del componente catalítico conteniendo vanadio (1), da un contenido en vanadio de un 4,6 por ciento en peso y un contenido en cloro de un 13,5 por ciento en peso.

5 Polimerización:

0,1 parte en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspende en 10 partes en peso de heptano y se mezcla con 0,16 partes en peso de isoprenilaluminio (2). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:9,5.

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 80 partes en peso de polietileno finamente particulado (lo que equivale a 20% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 39,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 100°C mediante regulación, y se termina, luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Los demás detalles sobre el producto procesual figuran en la Tabla.

25 Ejemplo 7

Obtención del componente catalítico (1) conteniendo vanadio:

(1.1) Primera etapa de la obtención

Se parte de una suspensión de 200 partes en peso de dióxido de silicio (SiO_2 ; diámetro de partícula: 40 - 148 μm , volumen de poros: 2,3 cm^3/g , superficie: 480 m^2/g) en 1700 partes
5 en peso de n-heptano y una solución de 86 partes en peso de cloruro de dietilaluminio en 70 partes en peso de n-heptano.

Agitando a una temperatura de 20°C se introduce en el curso de 60 minutos la solución antes mencionada en la suspensión
10 antes mencionada, manteniendo la mezcla luego otros 60 minutos a 25°C bajo agitación.

De la suspensión así obtenida se aísla el producto de fase sólida por filtración, lavado con n-heptano y secado al
15 vacío; el producto se emplea en la segunda etapa (1.2).

(1.2) Segunda etapa de la obtención

El producto de fase sólida obtenido en la etapa (1.1) se suspende en 1900 partes en peso de metanol agitando y enfriando a -20°C.
20

Esta suspensión se reúne con una solución de 55 partes en peso de VCl_3 en 1800 partes en peso de metanol. Se agita la suspensión obtenida 30 minutos a una temperatura de 25°C y, a continuación, se aísla el producto de reacción de fase
25 sólida formado, separando los componentes volátiles en

un evaporador rotatorio que se ajusta hasta alcanzar una presión operacional de 20 Torr y una temperatura operacional de 30°C. El análisis del producto obtenido, a saber del componente catalítico conteniendo vanadio (1), da un
5 contenido en vanadio de un 4,7 por ciento en peso y un contenido en cloro de un 12,4 por ciento en peso.

Polimerización:

0,06 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo
10 vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,24 partes en peso de isoprenilaluminio (2). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:23.

15

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que equivale a 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante 2 horas bajo agitación, manteniendo
20 constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y se termina, luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

25 Los demás detalles sobre el producto procesual figuran en la Tabla.

Ejemplo 8

El componente catalítico (1) conteniendo vanadio se prepara como en el ejemplo 7.

5 Polimerización:

0,019 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezcla con 0,24 partes en peso de isoprenilaluminio (2), y 0,025 partes en peso de cloruro de bencilo (C_7H_7Cl) (3). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal Me (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:74 y a una relación molar entre el componente catalítico (3) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:6,5.

15

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que equivale a aprox. 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y se termina, luego la polimerización descomprimiendo el autoclave.

20

25 Los demás detalles acerca del producto procesual figuran en la Tabla.

Ejemplo 9

El componente catalítico (1) conteniendo vanadio se prepara como en el ejemplo 7.

5 Polimerización:

0,059 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,2 partes en peso de $Al(C_2H_5)_3$ (2). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:32.

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que corresponde a un 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante un período de 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y se termina, luego, la polimerización descomprimiendo el autoclave.

Los demás detalles acerca del producto procesual se aprecian en la Tabla.

25

Ejemplo 10

El componente catalítico (1) conteniendo vanadio se prepara como en el ejemplo 7.

5 Polimerización:

0,033 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,2 partes en peso de $Al(C_2H_5)_3$ (2) y 0,025 partes en peso de cloruro de bencilideno ($C_7H_6Cl_2$) (3). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:58 y a una relación molar entre el componente catalítico (3) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:11.

15

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que corresponde a aprox. 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante un período de 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y se termina la polimerización descomprimiendo el autoclave.

20

25 Los demás detalles acerca del producto procesual se aprecian en la Tabla.

Ejemplo 11

El componente catalítico (1) conteniendo vanadio se prepara como en el ejemplo 7.

5 Polimerización:

0,023 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,2 partes en peso de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (2) y 0,025 partes en peso de cloruro de bencilo ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$) (3). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:83, y a una relación molar entre el componente catalítico (3) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:8,9.

15

El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que corresponde a aprox. 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante un período de 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros: presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y se termina la polimerización descomprimiendo el autoclave.

20

25 Los demás detalles acerca del producto procesual figuran en la Tabla.

Ejemplo 12

El componente catalítico (1) conteniendo vanadio se prepara como en el ejemplo 7.

5 Polimerización:

0,017 partes en peso del componente catalítico (1) conteniendo vanadio se suspenden en 10 partes en peso de heptano y se mezclan con 0,2 partes en peso de cloruro de bencilo (C_7H_7Cl) (3). Las cantidades corresponden a una relación atómica entre el vanadio del componente catalítico (1) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:11,2, y a una relación molar entre el componente catalítico (3) y el metal (Me = aluminio) del componente catalítico (2) de aprox. 1:5,8.

15 El sistema catalítico Ziegler así obtenido se introduce en un autoclave agitador que se ha cargado con 300 partes en peso de heptano (lo que corresponde a aprox. 40% de su volumen). A continuación, se polimeriza durante un período de 2 horas bajo agitación, manteniendo constantes en cada caso los parámetros:

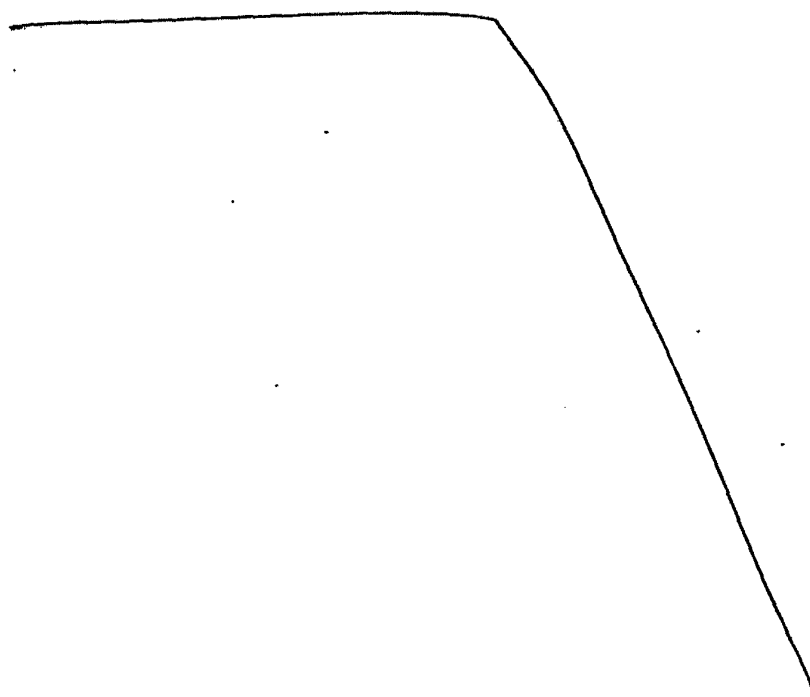
20 presión etilénica = 29,5 bares, presión de hidrógeno = 2 bares, temperatura = 95°C mediante regulación, y luego se termina la polimerización descomprimiendo el autoclave.

25 Los demás detalles acerca del producto procesual figuran en la siguiente Tabla.

Tabla

Ejemplo	rendimiento en polietileno partes en peso	gramo de polietileno por gramo de componente catalítico (1)	gramo de vanadio	densidad específica g/l	índice de fusión MI _{2,16} g/10 min.	cantidad restante de cloro en el polimerizado ppm x)
1	235	5 340	121 000	300	1,4	26
2	290	2 900	66 000	500	7,1	49
3	215	3 900	87 000	310	4,8	38
4	280	2 800	67 000	510	7,5	50
5	300	3 500	99 000	470	19	37
6	310	3 100	67 000	515	8,3	44
7	280	4 700	99 000	300	5,5	26
8	180	9 470	201 000	280	9,5	13
9	170	2 880	61 000	280	5,7	43
10	150	4 550	97 000	290	8,3	27
11	180	7 800	167 000	350	13,1	16
12	180	10 600	225 000	330	14,2	12

x) se calcula a base de la productividad y el contenido en cloro del catalizador



5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

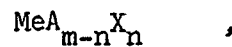
Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de homo y copolimerizados de α -monoolefinas con 2 a 6 átomos de carbono polimerizando el
10 o los monómeros a temperaturas de 30 a 200°C y presiones de 0,1 a 200 bares mediante un sistema de catalizador Ziegler que consta de

(1) un componente catalítico conteniendo vanadio

(2) un componente de metal de la fórmula general

15



en la cual

Me significa los metales aluminio, magnesio o cinc,

A es un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono,

20

X significa cloro, bromo o hidrógeno

m es el número de valencia del metal Me y

n es un número de 0 a m-1, y

(3) - en caso dado - un hidrocarburo halogenado con 1 a 12 átomos de carbono

25

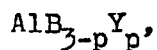
con la provisión que la relación atómica del vanadio del

componente catalítico (1) al metal (Me) del componente catalítico (2) esté comprendida entre 1:0,1 y 1:400 y, en el caso dado, que la relación molar del componente catalítico (3) al metal del componente catalítico (2) esté comprendida entre 1:0,1 hasta 1:60, caracterizado porque el componente catalítico conteniendo vanadio (1) empleado es el producto de fase sólida (IV) que se obtiene primero poniendo en contacto

(1.1)

(1.1.1) una sustancia oxídica inorgánica, porosa de partículas finas (I) que tiene un diámetro de partícula de 1 a 1000 μm , un volumen de poros de 0,3 a 3 cm^3/g y una superficie de 100 a 1000 m^2/g , y que corresponde a la fórmula $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$, en la que a significa un número entre 0 y 2, con

(1.1.2) un compuesto de aluminio (II) disuelto en un disolvente orgánico de la fórmula general



en la cual

B significa un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono,

Y es cloro, bromo, hidrógeno u OR,

R significa un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono

p representa un número de 0 a 3,

formándose el producto de fase sólida (III), con la provisión que la relación ponderal entre la sustancia oxídica, inorgánica (I) empleada y el compuesto de aluminio empleado (II) esté comprendida entre 1:0,05 y 1:10, y luego poniendo en contacto

5 (1.2)

(1.2.1) el producto de fase sólida (III) proveniente de la etapa (1.1)

con

(1.2.2) una solución (IV) que se obtiene uniendo

10 (IVa) 100 partes en peso de un alcohol de la fórmula general



en la que Z representa un radical hidrocarburo C_1 a C_8 y

15 (IVb) 0,02 a 5 partes en peso (calculado como vanadio) de un trihaluro de vanadio, pudiendo el haluro ser cloro y/o bromo,

formándose una dispersión (V), con la provisión que la relación ponderal entre el producto de fase sólida (III) (calculado como sustancia oxídica inorgánica (I)) y el vanadio del trihaluro de vanadio (IVb) esté comprendida entre 1:0,01 y 1:0,2; y se concentra la dispersión (V) a una temperatura inferior a 200°C y superior al punto de fusión del alcohol (IVa) empleado hasta que la dispersión tenga consistencia seca-formación del producto

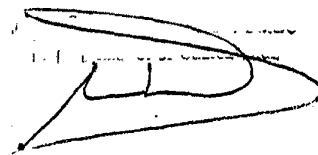
25 de fase sólida.

2. Procedimiento para la obtención de homo y copolimerizados de α -monoolefinas tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 39 páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUL 1977

10 BASF Aktiengesellschaft

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the right.

15

20

25

A handwritten signature in black ink, featuring a large, stylized initial 'M' followed by a long diagonal line extending downwards and to the right.