

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	465664	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		2 ENE. 1978	

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 27 00 566.9	7-01-1977	ALEMANIA
P 27 21 377.0	12-05-1977	ALEMANIA
P 27 55.193.5	10-12-1977	ALEMANIA
P 27 55 192.4	10-12-1977	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención de poliolefinas en forma de polvo.

71 SOLICITANTE (S)
VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad alemana).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D-4690 HERNE 2 (ALEMANIA FEDERAL).

72 INVENTOR (ES)
1) Horst BANKE. 4) Alfred SCHAFFLER. 2) Klaus DOERK. (Los cuatro de nacionalidad alemana). 3) Bernhard TOBEN.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

465664

- 1 -

1 El procedimiento se refiere a la preparación de poliolefinas
en forma de polvo por polimerización de etileno o por su co-
polimerización con otras 1-olefinas según el procedimiento -
de ZIEGLER, caracterizándose el polvo de poliolefina prepara
5 do según el invento porque es especialmente adecuado para la
elaboración de partes moldeadas con ayuda de las máquinas --
usuales para la elaboración de material plástico como estru-
sores o máquinas de fundición inyectada.

10 Es conocido polimerizar en productos de alto valor molecular
etileno y 1-olefinas con catalizadores de ZIEGLER a partir -
de compuestos de los metales de transición de los grupos se--
cundarios IV hasta VI del sistema periódico y compuestos alu
15 minio-orgánicos. También es conocido utilizar, para la prepa
ración de polietileno de alto valor molecular por polimeriza
ción de etileno, catalizadores mixtos de compuestos aluminio
orgánicos y compuestos de los metales titanio, circonio, haf
nio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, volframio,
20 torio y uranio, separando los compuestos de metal pesado, -
formados por reducción a partir de las mezclas de catalizado
res de los otros productos de reacción y utilizando los com-
puestos separados, eventualmente después de ulterior purifi-
25 cación, en cualquier combinación deseada con compuesto metal
orgánicos del aluminio para la polimerización del etileno. "

30 Además es conocido que los catalizadores de compuesto de va--
nadio-como por ejemplo oxitricloruro de vanadina, tetracloru
ro de vanadina, tricloruro de vanadina, dicloruro de vanadi-

1 na o éster de ácido vanádico y compuestos aluminio-orgánicos
solamente poseen una breve duración de vida y presentan una
pequeña productividad. Como otros inconvenientes de estos ca-
talizadores deben citarse la formación de incrustaciones de
5 pared y terrones en el reactor durante la polimerización, -
así como una calidad del polvo de polimerizado totalmente in-
suficiente para la elaboración en pates moldeadas sin previa
granulación. Estos últimos inconvenientes se supone, que se
establecen como consecuencia de que, en el transcurso de la
10 formación del catalizador, según el procedimiento pertenecien-
te al estado de la técnica, se forman complejos parcialmente
solubles de compuestos de vanadina y de aluminio-alquilo.
Las poliolefinas, según el estado de la técnica, se elaboran
15 en partes moldeadas como cuerpos huecos, tubos, planchas, u
hojas, muy predominantemente en forma de granulados. A este
fin, las poliolefinas resultantes en forma de polvo, según -
el procedimiento de ZIEGLER se derriten en extrusores de do-
20 ble tornillo sin fin, se plastifican, se homogeneizan con -
usuales medios de confección y se granulan según procedimien-
tos conocidos, Ciertamente no han faltado intentos para evi-
tar esta etapa de procedimiento complicado y costosa; sin em-
25 bargo, no pudieron obtenerse resultados satisfactorios. La -
razón de estos reside en que las poliolefinas en forma de -
polvo, en comparación con el granulado en general tienen pe-
sos de vertido considerablemente más bajos, superficies espe-
30 cificas esencialmente mayores de los granos de polvo y con -

1 frecuencia también presentan porciones de polvo. Estas propie-
dades indeseadas de los polvos ocasionan los conocidos inconvenie-
nientes en su elaboración. Como consecuencia de los bajos pe-
5 sos de vertido y de la capacidad de corrimiento desde modera-
da hasta mala de los polvos resulta en la extrusión, en compa-
ración con el granulado, una disminución de la expulsión, que
puede importar hasta 50% y más. La superficie fuertemente
10 irregular de los granos de polvo ocasiona al derretirse que
se incluyan burbujas de aire en la fusión. Esto produce par-
tes acabadas defectuosas o incluso inutilizables. Una fusión
conteniendo burbujas puede producirse también por humedad, de
la que los polvos, a causa de sus altas superficies especifi-
cas pueden absorber esencialmente más que los granulados. La
15 proporción de polvo sucio en los polvos produce dificultades
en el transporte neumático. Así, por ejemplo, puede ser nece-
sario emplear, en lugar de aire, un gas inerte como nitrógeno
para excluir el peligro de explosiones de polvo condiciona-
20 das por carga electrostática.

Frente a ello, se ha encontrado ahora sorprendentemente que
es posible obtener poliolefinas en forma de polvo, que presen-
tan valiosas propiedades técnicas, utilizando catalizadores
25 de compuestos de vanadio y compuestos aluminio-orgánicos, que
presentan una alta actividad y prolongada duración de vida.

El objeto del invento es, por lo tanto, un procedimiento para
la obtención de poliolefinas en forma de polvo con altos pe-
30

1 sos de vertido, buena capacidad de corrimiento, diámetros de
grano medios hasta 1000 μm y prácticamente sin proporción de
grano finísimo por polimerización de etileno, eventualmente
5 en mezcla con otras 1-olefinas, así como en presencia de hi-
drógeno, en hidrocarburos líquidos inertes a temperaturas en-
tre 50°C y alrededor de 95°C y presiones desde 1 a 100 bar,
preferentemente de 20 bar hasta 60 bar según procedimientos
discontinuos o continuos mediante catalizadores de ZIEGLER,
10 preparados en hidrocarburos líquidos inertes por reacción de
compuestos conteniendo cloro y alcoxi de vanadilo (V) con com-
puestos aluminio-orgánicos, separación del producto de reac-
ción insoluble y activación con cualquier compuesto aluminio
orgánico, que se caracteriza porque
15 1.- Como compuesto de vanadilo (V) se emplea un producto de
reacción de cloruro de vanadilo (V) y un alcoholato de vana-
dilo (V) en proporciones molares desde 1:2 hasta 2:1 ó direc-
tamente como producto de reacción de cloruro de vanadilo (V)
20 con un alcohol, preferentemente etanol, propanol -(1), buta-
nol -1(1) en proporciones molares desde 1:2 hasta 1:1 y
2.- Como compuestos aluminio-orgánicos para la reducción de
dicloruro de etilaluminio y/o cloruro de dietilaluminio o di-
25 cloruro de isobutil aluminio y/o cloruro de diisobutil alumi-
nio en proporciones molares de compuesto de aluminio a com-
puesto de vanadina de 1:1 hasta 3:1, en que
3.- La reacción de los compuestos de vanadina con los compues-

30

1 tos aluminio orgánicos se efectúa mediante agitación con po
tencias de agitación específicas de 0,1 hasta 20.000 vatios/
m³, preferentemente de 1 a 5.000 vatios/m³ y

5 4.- La activación con compuestos de aluminio alquilo de la
fórmula AlR₃ se efectúa, en que R significa restos de hidro
carburo con 2 a 8 átomos de C ó con sesquicloruro de alquil
aluminio y/o dicloruro de alquil aluminio, especialmente
sesquicloruro de etilaluminio y/o dicloruro de etil aluminio.

10 Como vanadil (V) -alcoholatos entran en consideración, tan
to aquellos con restos de alquilo rectos, como también rami
ficados. Se prefieren alcoholatos con 2 a 4 átomos de C por
resto de alquilo, como son usuales en el mercado. La reac--
ción del cloruro de vanadilo (V) con el alcoholato de vana
15 dilo (V) se efectúa en general en un hidrocarburo líquido -
inerte, a temperatura ambiente, o también a temperatura au
mentada.

20 De igual manera, también es posible emplear, en lugar del -
producto de reacción de cloruro de vanadilo (V) y alcoholato
de vanadilo (V), directamente el producto de reacción de
cloruro de vanadilo (V) con un alcohol, preferentemente eta
25 nol, propanol -(1), o butanol -(1) en proporciones molares
de cloruro de vanadilo (V) respecto al alcohol de 1:2 hasta
1:1, preferentemente 1:1,5 en un hidrocarburo.

30 En la preparación del catalizador según el invento, son crí
ticos, tanto la proporción molar de cloruro de vanadilo (V)

1 respecto al alcohol de vanadilo (V) como también la propor-
ción molar de compuesto de aluminio a compuesto de vanadina.
Al observar las proporciones molares según el invento se -
evita la formación de complejos solubles de aluminio-vanadi
5 na y sorprendentemente se hace posible un catalizador con -
una granulación tan compacta, uniforme, que hace posible la
preparación según el invento de poliolefinas en forma de -
polvo con excelentes propiedades. Es deseable establecer un
10 grano de polvo grueso simultáneamente, con alto peso de ver-
tido del polvo. El tamaño de grano medio del polvo de poli-
merizado depende del tamaño de partícula medio del grano del
catalizador. Este último, según el procedimiento de acuerdo
15 con el invento puede regularse por la potencia de agitación
durante la reacción del compuesto de vanadina con el compues-
to aluminio-orgánico. Más altas potencias de agitación espe-
cíficas producen un grano de catalizador fino que aquellas -
menores y, por lo tanto, en iguales condiciones de polimeri-
20 zación producen un diámetro de grano medio menor de los po-
limerizados.

Ha sido totalmente sorprendente y no podía ser previsto de
ninguna manera, que la aplicación del modo de proceder se-
25 gún el invento en la preparación del catalizador pudiera ha-
cer posible tal progreso técnico como pudo realizarse respec-
to a la producción de poliolefinas en forma de polvo. La -
utilización de nuevos catalizadores según el procedimiento -
30

1 de acuerdo con el invento, se efectúa de manera conocida en
2 sí bajo las condiciones usuales de ZIEGLER para la polime-
3 rización a baja presión, tal como se ha indicado ya arriba.
4 A causa de la alta productividad de los catalizadores se-
5 gún el invento no se necesitan medidas para la separación
6 de los catalizadores desde los polimerizados.

7 Al utilizar el producto de reacción directo de cloruro de
8 vanadilo (V) y alcoholes, se tiene la ventaja especial de
9 que puede renunciarse a la preparación complicada de alco-
10 holatos de vanadilo (V) libres de cloro y en lugar de un
11 producto de reacción de alcoholato de vanadilo (V) con clo-
12 ruro de vanadilo (V) puede emplearse una mezcla de reacción
13 conteniendo cloro, obtenible de manera sencilla de cloruro
14 de vanadilo (V) con un alcohol. La reacción del cloruro de
15 vanadilo (V) con el alcohol se consigue adecuadamente en un
16 hidrocarburo líquido inerte a temperatura ambiente o a tem-
17 peratura elevada, escapando, según las condiciones de reac-
18 ción, más o menos hidruro de cloro. Así, por ejemplo, al
19 utilizar un hidrocarburo inerte líquido con el alcance de
20 ebullición de alrededor de 6,0 hasta 80°C en calentamiento
21 durante varias horas a reflujo, el hidruro de cloro libera-
22 do en la reacción del cloruro de vanadilo (V) con el alco-
23 hol se expulsa casi cuantitativamente. Para el procedimien-
24 to según el invento, sin embargo, la porción de hidruro de
25 cloro que permanece en la mezcla de reacción, no es de im-
26

1 portancia significativa. Entran en consideración como alcoho
les, en general, alcoholes monovalentes saturados con restos
de alquilo de cadena recta o ramificada. Los mejores resulta
5 dos respecto a una actividad catalizadora lo más alta posi-
ble se alcanza con alcoholes primarios, monovalentes, de ca-
dena recta. Respecto a altas densidades de vertido, libertad
de polvo fino y buena capacidad de corrimiento de los polvos
de polimerizado se obtiene utilizando etanol, propanol, -(1)
10 así como butanol -(1) con resultados especialmente buenos. -
En el caso de mayores números de C de los alcoholes superiores
a 4 se obtiene, con longitud de cadena creciente, polvos cre-
cientemente más finos que son menos deseables para la elabo-
15 ración de partes acabadas de material plástico.
El componente de catalizador preparado según el invento, con-
teniendo en hidrocarburos líquidos, vanadina, insoluble, pue
de activarse, tanto con compuestos aluminio orgánicos libres
de halogeno, como conteniendo también halógeno. En todos los
20 casos se obtiene en la polimerización de etileno, bajo las -
condiciones arriba indicadas, polvos de polimerizado de exce
lente calidad respecto a la capacidad de corrimiento, densi-
dad de vertido y libertad de polvo fino. En la utilización -
25 de compuestos aluminio orgánicos libres de halógeno, como -
trialquil aluminio, para la activación del componente de ca-
talizador según el invento conteniendo vanadina, se obtienen
polimerizados con amplia distribución de peso molar, que son
30

1 adecuados especialmente para la elaboración según el procedi-
miento de extrusión en hojas, planchas, cuerpos huecos, tubos
y perfiles. En la utilización de compuestos aluminio-orgáni-
cos conteniendo halógeno, como sesquicloruro de etil aluminio
5 y/o dicloruro de etil aluminio, por el contrario, se obtienen
polimerizados con estrecha distribución de peso molar, como
son especialmente ventajosos para la preparación de artículos
de fundición inyectada.

10 Como es conocido, los artículos de fundición inyectada de po-
lietileno de baja presión con estrecha distribución de peso
molar del polímero frente a aquellos polímeros con amplia dis-
tribución de peso molar presentan una serie de ventajas, como,
15 por ejemplo, menor tendencia a la distorsión, elevada posibi-
lidad de sollicitación de apilamiento y buena capacidad de uti-
lización también a temperaturas muy bajas.

20 Para la activación pueden utilizarse, tanto dicloruro de etil
aluminio y/o cloruro de dietilaluminio, como también dicloru-
ro de isobutil aluminio y/o cloruro de diisobutil aluminio.

El dicloruro de isobutil aluminio se caracteriza, frente al -
compuesto correspondiente de etil aluminio en la ejecución téc-
nica del procedimiento según el invento, porque presenta un
25 punto más bajo de fusión, respectivamente de solidificación
y una mejor solubilidad en hidrocarburos líquidos a bajas tem-
peraturas. El dicloruro de isobutil aluminio tiene un punto -
de fusión de -30°C , mientras que el dicloruro de etil alumi--

1 nio ya se solidifica a + 32°C (enciclopedia de Ullmanns de la
Química Técnica, 4a edición, volumen 7, página 344, Verlag -
Chemie GmbH, 1973). De otro modo que en dicloruro de etil alu-
minio, por lo tanto, no se necesita un calentamiento de los
5 depósitos de reserva y de las tuberías de conducción.

Los polietilenos, respectivamente copolimerizados de etileno y
propileno y/o butileno -(1) u otras olefinas copolimerizables
con catalizadores de Ziegler pulverulentos, preparados según
10 el procedimiento del invento son adecuados según su ajuste de
peso molar y la composición del catalizador según el invento
utilizado para su preparación, para la aplicación en el sec-
tor de fundición inyectada o de extrusión. Los polvos prepa-
15 rados según el invento tienen elevadas densidades de vertido
de alrededor de 0,420 hasta 0,550 g/ml. (DIN 53 468) y están
prácticamente libres de porciones de grano finísimo, que for-
man polvo fino, Presentan una excelente capacidad de corri-
miento. Las velocidades de corrimiento según el proyecto de -
20 DIN 53 492) al utilizar una abertura de salida con un diáme-
tro de 10 mm. importan de 6 a 10 cm³/segundo. Con los polvos
preparados según el invento en su elaboración como materiales
plásticos pueden conseguirse rendimientos de paso, respectiva-
25 mente de expulsión, tanto mayores, cuanto mayor sea el diáme-
tro de grano medio, tal como se indica en la tabla siguiente.
La determinación del tamaño de grano medio d' se efectúa a -
partir de la función de distribución RRSB (DIN 56 145). d' se

1	gún ello se define de tal modo que 36,8% de peso de polvo presentan mayores diámetros de grano que d',	
	Tamaño de grano medio d' µm	Paso de caudal en la elaboración - para formar cuerpos huecos de 10-1. kg/h.
5	480	87,0
	680	98,5
	820	103,0
10	Naturalmente que los valores numéricos, indicados en la Tabla para los rendimientos de paso de caudal, respectivamente de expulsión, bajo iguales circunstancias, son números comparativos obtenidos en iguales condiciones cuyos valores absolutos y eventualmente también su reacción dependen en fuerte medida de las máquinas elaboradoras.	
15	Los polvos de poliolefinas preparados, según el invento, pueden trabajarse perfectamente según la distribución del peso molecular perfectamente en partes de moldeo como artículos de fundición inyectada o artículos de extrusión, como, por ejemplo, tubos, planchas, perfiles, cuerpos huecos y hojas. A continuación de la estructura compacta del grano la fusión está prácticamente libre de burbujas. Preferentemente, a partir de los polvos según el invento se utilizan los más gruesos porque	
20	en su conducta de conjunto en la elaboración de material plástico son los más parecidos al granulado.	
25	El procedimiento según el presente invento se ilustra según los ejemplos subsiguientes:	
30		

Ejemplo 1:

a) Preparación del catalizador.

122,3 gr. (705,7 mMol) de cloruro de vanadilo (V) y 172,3 g. (705,7 m mol) de n-propilato de vanadilo (V) se calientan conjuntamente con 1,7 l de un producto previo de hexano a 63/80°C, bajo nitrógeno, durante 2 horas a 55°C. Después de enfriar la mezcla, se añadió, a temperatura de 20 a 25°C, una solución de 340,3 g. (2 822,6 mMol) de cloruro de dietil aluminio en 1,43 l del producto previo de hexano a 63/80°C en el transcurso de 2 horas con agitación con un agitador de aspas y una potencia de agitación específica de 126 vatios/m³. La suspensión obtenida después de ello se agitó todavía durante 2 horas a 55°C con igual potencia de agitación específica. Después de enfriar se separó la materia sólida y se lavó cinco veces en cada caso con 5 litros del producto previo de hexano.

b) Polimerización de etileno.

En un autoclave de 2 litros, bajo nitrógeno, se colocaron previamente 1 litro de un producto previo de hexano a 63/80°C y 0,4 g de triisobutil aluminio. Se añadieron a ello 30 mg. del catalizador, preparado según el Ejemplo 1a, se suspendieron en algunos ml. del producto previo de hexano. Después de desplazar el nitrógeno por etileno se comprimieron encima 6,3 bar de hidrógeno y seguidamente etileno hasta una presión total de 31,4 bar. Al mismo tiempo se calentó el contenido del reactor a 75°C. La polimerización se efectuó

1 durante 1 hora con agitación con un número de revoluciones -
del agitador de 1000 min^{-1} a 75°C , en que se mantuvo una pre-
sión total por compresión posterior de etileno. Entonces se
5 expansionó el reactor, después de enfriar el contenido del reactor se separó por filtrado y se secó el polietileno forma-
do. El rendimiento de polietileno importó 356 gr. correspondien-
do a 11,9 kg. por gramo de catalizador. El tamaño de grano d'
importó $610 \mu\text{m}$, la densidad de vertido según DIN 53 468 $0,460$
10 g/ml, el tiempo de corrimiento según proyecto DIN 53 492 en
una abertura de salida con un diámetro de 10 mm., 16,6 segun-
dos correspondiendo a una velocidad de corrimiento de V_R 10 -
de $9,41 \text{ cm}^3/\text{segundo}$.

Ejemplo 2:

15 a) Preparación de catalizador.

Se procedió como en el Ejemplo 1a, pero en lugar de la solu-
ción de cloruro de dietil aluminio se empleó una solución de
535,7 gr. (4,220 mol) de dicloruro de etil aluminio en 2,27
20 litros del producto previo de hexano a $63/80^{\circ}\text{C}$ para la reac-
ción con una mezcla de 182,8 gr. (1,055 mol) de cloruro de -
vanadilo (V) y 257,6 gr. (1,055 mol) de n-propilato de vana-
dilo (V) en 1,77 litros del producto previo de hexano.

25 b) Polimerización de etileno.

Se procedió como en el Ejemplo 1b, pero utilizando 20 mg. -
del catalizador, preparado según 2a en lugar del catalizador
preparado según 1a. El rendimiento de polietileno importó -
30 221 gr., correspondientes a 11,1 kg. por gramo de cataliza--

1 dor. El tamaño de grano d' importó 480 μm , la densidad de ver-
tido según la norma DIN 53 468, 0,430 g/ml., el tiempo de co-
rrimiento según el proyecto DIN 53 492 con una abertura de sa-
5 lida con un diámetro de 10 mm., 19,4 segundos, correspondien-
do a una velocidad de corrimiento de V_R 10 de 8,05 $\text{cm}^3/\text{segun-}$
do.

Ejemplo comparativo 1:

a) Preparación del catalizador.

10 De la manera descrita en el Ejemplo 1a se hizo reaccionar una
mezcla de 274,3 gr (1,583 mol) de cloruro de vanadilo (V) y
128,9 gr (0,528 mol) de n-propilato de vanadilo (V) (propor-
ción molar cloruro/alcóxido = 3 : 1) en 1,84 litros del pro-
ducto previo de hexano a 63/80°C con 535,7 gr (4,220 mol) de
15 dicloruro de etil aluminio en 2,25 litros del producto previo
de hexano.

b) Polimerización de etileno.

20 Con 15 mg. de este catalizador se efectuó una polimerización
de etileno como se ha descrito en el Ejemplo 1b. El rendimien-
to de polietileno importó 173 gr. correspondiendo a 11,5 kg.
por gramo de catalizador. El tamaño de grano d' importó sola-
mente 140 μm , la densidad de vertido, según la norma DIN -
25 53 468, solamente 0,200 g/ml., el tiempo de corrimiento según
el proyecto DIN 53 492 en una abertura de salida con un diáme-
tro de 10 mm. 106,6 segundos correspondiendo a una velocidad
de corrimiento de V_R 10 de 1,47 $\text{cm}^3/\text{segundo}$.

30

1 Ejemplo comparativo 2:

a) Preparación del catalizador.

5 8,67 gr. (50 mMol) de cloruro de vanadilo (V) y 12,21 gr -
(50 mMol) de n-propilato de vanadilo (V) conjuntamente en 85
ml. de un producto previo de hexano a 63/80°C se calentaron -
bajo nitrógeno durante 2 horas bajo reflujo. Después de enfriar
la mezcla, se añadió a 25°C una solución de 76,17 gr. (600 -
mMol) de dicloruro de etil aluminio (proporción molar compues-
to de Al/compuestos de V = 6 : 1) en 352 ml. del producto pre-
10 vio de hexano a 63/80°C en el transcurso de 2 horas con agita-
ción con un rendimiento de agitación específico de 400 vatios/
m³. La suspensión obtenida después de ello se calentó todavía
durante 2 horas a reflujo y en ello se agitó con igual rendi-
15 miento de agitación específico disolviéndose en ello el preci-
pitado primeramente producido.

b). Polimerización de etileno.

20 Con 5ml. de esta solución de catalizador (conteniendo un mMol
de compuesto de V) y 2 gr. de triisobutil aluminio se efectuó
una polimerización de etileno como se ha descrito en el Ejem-
plo 1b. El rendimiento de polietileno importó 41 gr. Se produ-
jeron incrustaciones muy fuertes de polimerizado en la pared -
25 del autoclave y en el agitador. El polimerizado no tenía ningun-
na estructura de grano y se había concrecionado en terrones. -
La densidad de vertido según la norma DIN 53 468 importó sola-
mente 0,110 g/ml.

1 Ejemplo 3:

5 a) Preparación de catalizador.

8,67 gr. (50 mMol) de cloruro de vanadilo (V) y 14,32 gr. -
(50 mMol) de isobutilo de vanadilo (V) se calentaron conjun-
tamente en 85 ml. de un producto previo de hexano a 63/80°C
bajo nitrógeno durante 2 horas a reflujo. Después de enfriar
la mezcla a 25°C se añadió una solución de 25,4 gr. (200 -
mMol) de dicloruro de etil aluminio en 118 ml. del producto
previo de hexano (63/80°C) en el transcurso de 2 horas bajo
10 agitación con un agitador de aspas y una potencia de agita-
ción de 400 vatios/m³. La suspensión obtenida después de
ello, todavía se calentó durante 2 horas a reflujo y en ello
se agitó con igual potencia de agitación específica. Después
15 de enfriar se separó la materia sólida y se lavó cinco veces
en cada caso con 500 ml. del producto previo de hexano.

b) Polimerización de etileno.

Con 10 mg. de este catalizador se efectuó una polimerización
20 de etileno, como se ha descrito en el Ejemplo 1b, pero con -
una presión parcial de hidrógeno de 1,6 bar. El rendimiento
de polietileno importó 184 gr., correspondiendo a 18,4 kg. -
por gramo de catalizador. El tamaño de grano d' importó 460 -
25 µm., la densidad de vertido según DIN 53 468, 0,475 g/ml., -
el tiempo de corrimiento según el proyecto DIN 53 492 en una
abertura de salida con un diámetro de 10 mm. 19,8 segundos,
correspondiendo a una velocidad de corrimiento de $V_{R 10}$ de -
30

1 7,89 cm³/segundo.

Ejemplo 4:

5 En un reactor con mecanismo agitador de 750 litros se empleo el catalizador de vanadina descrito en el Ejemplo la para la polimerización continua de etileno. La polimerización se efe-
10 tuo en suspensión; como medio de suspensión se empleó un pro- ducto previo de hexano en la posición de ebullición entre - 63°C y 80°C. El nivel de llenado en el reactor de polimeri- zación importó 300 litros, como tiempo de permanencia media del catalizador en el reactor se eligieron 4 horas. El mante-
15 nimiento del nivel se efectuó a través de una barrera de ra- yos de Co-60 unido con un doble trayecto de grifo de boia. La polimerización se efectuó a una temperatura de 75°C. La -
20 presión parcial de etileno en el espacio de gas del reactor importó 31,8 bar. Para la regulación del peso molecular se - empleó hidrógeno; la presión parcial de hidrógeno en el espa- cio de gas del reactor importó 3,2 bar. Se empleó como coca-
25 talizador, triisobutil aluminio. El catalizador y cocataliza- dor se diluyeron en un recipiente con mecanismo agitador en hexano 63/80°C y se suministraron, con una bomba de membrana, continuamente al reactor. La concentración del catalizador -
30 importó en el recipiente de polimerización, 9,33 mg/l de me- dio de suspensión y la del cocatalizador, 100 mg/l de medio de suspensión. El número de revoluciones del mecanismo agita- dor en el reactor de polimerización se ajusto a 150 min⁻¹. -

1 El polimerizado pulverulento, producido en el reactor, se se
paró, en una centrifugadora, del medio de suspensión y se se
có en un recipiente parcialmente evacuado aproximadamente a 9
80°C. Bajo estas condiciones de ensayo, con el catalizador. -
5 descrito en el Ejemplo la se obtuvo un polimerizado, que pre
sentó las siguientes propiedades:

Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735.	29 g/10 minutos
Variación de viscosidad re lativa referida a la con-- 10 centración I según DIN 53 728	150 cm ³ /g.
Peso molecular medio	55.000
Densidad a 23°C según DIN 53. 479	0,969 g/cm ³
15 Ceniza total	60 ppm.
Análisis de ceniza	26 ppm. Al ₂ O ₃ 17 ppm. V ₂ O ₅ 10 ppm. cloro

20 El consumo de catalizador calculado importó en este modo de
proceder, 57,7 mg. de catalizador de vanadina/kg. de polieti
leno y 620 mg. de triisobutil aluminio/kg de polietileno. -
El polvo de polimerizado preparado de esta manera tuvo, se
25 gún DIN 53 468 con 0,550 g/ml., una densidad de vertido ex--
traordinariamente alta. El tamaño de grano medio d' importó
750 μ m.; el polvo tuvo en la determinación de la capacidad
de corri-miento según el proyecto DIN 53 492, un tiempo de
30 salida de t_{R 10} de solamente 15,6 segundos. Esto correspon-

1 de a una velocidad de corrimiento de $V_{R 10}$ de $10,02 \text{ cm}^3/\text{segun}$
do.

Ejemplo 5:

5 El catalizador descrito en el Ejemplo la se empleó en el mis-
mo aparato para la polimerización continua de etileno con mez-
cla con propileno. La adición de 10% de peso de propileno, re-
ferido a la cantidad de etileno, ofrecida horariamente, occ-
sionó, en comparación a la homopolimerización, un descenso cla-
10 ro del peso molecular medio. Por ello pudo ajustarse el peso
molecular medio deseado con una presión parcial de hidrógeno
de solamente 1,2 bar en el espacio de gas del reactor. La pre-
sión parcial de etileno importó 33,8 bar. El tiempo de perma-
nencia medio del catalizador en el reactor importó 2 horas. -
15 La concentración de catalizador se ajustó a 2,7 mg. de catali-
zador de vanadina/por litro de medio de suspensión y 100 mg.
de triisobutil aluminio/por litro. Con este modo de proceder
se obtuvo un polimerizado con las siguiente propiedades:

20	Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735	31 g/10 minutos
	Variación de viscosidad re- lativa I referida a la con- centración según DIN 53 728	$150 \text{ cm}^3/\text{g}.$
25	Peso molecular medio	55.0000
	Densidad a 23°C según DIN 53 479	$0,953 \text{ g}/\text{cm}^3$
	Ceniza total	50 ppm.
	Análisis de ceniza	22 ppm. Al_2O_3
30		10 ppm. V_2O_5

1	<p>Ceniza total 40 ppm.</p> <p>Análisis de ceniza 22 ppm. Al_2O_3</p> <p>14 ppm V_2O_5</p> <p>10 ppm cloro</p>
5	<p>El consumo de catalizador calculado importó 50,7 mg. de catalizador de vanadina/kg. de polietileno y 1230 mg. de triiso</p>
10	<p>butil aluminio/kg de polietileno. La densidad de vertido de polvo del polimerizado importó 0,485 g/ml. El tamaño medio de grano d' estuvo situado a 560 μm; el polvo de polimerizado -</p>
15	<p>tuvo en la determinación de la capacidad de corrimiento, un tiempo de salida de $t_{R 10}$ de 18,2 segundos, correspondiendo -</p>
20	<p>a una velocidad de corrimiento de $V_{R 10}$ de 8,59 cm^3/segundo.</p> <p><u>Ejemplo 7:</u></p>
25	<p>En los aparatos de polimerización semitécnicos del Ejemplo 4 se empleó el catalizador del Ejemplo 2a) para la polimerización de etileno en mezcla con propileno. La presión parcial -</p>
30	<p>de etileno en el espacio de gas del reactor importó 34,1 bar; la presión parcial de hidrógeno importó 0,9 bar; se ofreció propileno en comparación a etileno en una proporción de peso de 6 a 100. La concentración de catalizador importo 3,3 mg. -</p> <p>de catalizador de vanadina/l de medio de suspensión. El tiempo de permanencia medio del catalizador en el reactor importó 2 horas. Bajo estas condiciones de ensayo se obtuvo polietileno con las siguientes propiedades:</p> <p>Indice de fusión MFI 190/5 0,30 g/10 minutos según DIN 53 735</p>

1	Variación de viscosidad relativa referida a concentración I según DIN 53 728	410 cm ³ /g
	Peso molecular medio	183.000
	Densidad a 20°C según DIN 53 479	0,949 g/cm ³
5	Ceniza total	40 ppm.
	Análisis de ceniza	18 ppm. Al ₂ O ₃ 11 ppm. V ₂ O ₅ 10 ppm. cloro
10	El consumo de catalizador, determinado por cálculo importó en este ejemplo, 37,4 mg. de catalizador de vanadina/kg. de polietileno y 1120 mg. de triisobutil aluminio/kg. de polietileno. El polvo de polimerizado tuvo una densidad de vertido de 0,475 g/ml., el tamaño medio de grano d' importó 640	
15	µm. En la determinación de la capacidad de corrimiento según el proyecto DIN 53 492 se midió un tiempo de salida t _{R 10} - de 18,9 segundos. Esto corresponde a una velocidad de corrimiento de V _{R10} de 8,27 cm ³ /segundo.	
20	<u>Ejemplo 8:</u>	
	Del mismo modo y manera, que se ha descrito en el Ejemplo 7, se polimerizó etileno en mezcla con 6% de peso de buten-1.	
25	El polimerizado así obtenido tuvo los siguientes datos característicos:	
	Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735	0,40 g/10 minutos
30	Variación de viscosidad relativa I referida a concentración según DIN 53 728	410 cm ³ /g

1	Peso molecular medio	183.000
	Densidad a 20°C según DIN 53 479	0,950 g/cm ³
	Ceniza total	50 ppm.
5	Análisis de ceniza	23 ppm Al ₂ O ₃ 12 ppm. V ₂ O ₅ 10 ppm. cloro
10	El consumo de catalizador, determinado por cálculo, estuvo situado en 33,8 mg. de catalizador de vanadina/kg. de polietileno y 1020 mg. de triisobutil/aluminio/kg. de polietileno. El polvo tuvo una densidad de vertido de 0,482 g/ml., el tamaño medio de grano d' importó 660 µm. El tiempo de salida t _{R 10} del polvo en la determinación de la capacidad de -	
15	corrimiento importó 18,2 segundos, correspondiendo a una velocidad de corrimiento de V _{R 10} de 8,59 cm ³ /segundo.	
	<u>Ejemplo 9:</u>	
	a) Preparación de catalizador.	
20	Se procedio como se ha descrito en el Ejemplo 2a, pero se agitó con una potencia de agitación específica de 3400 vatios/m ³ .	
	b) Copolimerización de etileno y buteno-1.	
25	El catalizador descrito en el Ejemplo 9a) se empleó en los aparatos semitécnicos para la polimerización continua de etileno en mezcla con 3% de peso de buteno-1. Temperatura de -	
30	reactor, tiempo de permanencia medio en el reactor, así como presión parcial de hidrógeno y de etileno fueron igualmente	

1 altos como se había indicado en el Ejemplo 7. La concentra-
 ción en el catalizador de vanadina en el recipiente de reac-
 ción importó 4 mg/l.; la concentración en triisobutil-alumi-
 nio fue igualmente alta que en Ejemplo 7. El polimerizado -
 5 preparado de esta manera tuvo las siguientes propiedades:

Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735	0,50 g/10 minutos
Variación de viscosidad re- lativa I referida a concen- 10 tración según DIN 53 728	390 cm ³ /g.
Peso molecular medio	172.000
Densidad a 20°C según DIN 53 479	0,956 g/cm ³
Ceniza total	40 ppm.
15 Análisis de ceniza	21 ppm. Al ₂ O ₃ 11 ppm. V ₂ O ₅ 10 ppm cloro

20 El consumo de catalizador, determinado por cálculo, estuvo
 situado en 49,5 mg. de catalizador de vanadina/kg. de po-
 lietileno y 1230 mg. de triisobutil aluminio/kg. de polie-
 tileno. El polvo de polimerizado tuvo una densidad de verti-
 do de 0,492 g/ml., el tamaño medio de grano d' importó 430
 25 μ m. En la determinación de la capacidad de corrimiento se
 midió un tiempo de salida $t_{R 10}$ de 24,7 segundos, A esto -
 corresponde una velocidad de corrimiento $V_{R 10}$ de 633 cm³/
 30 segundo.

1	<u>Ejemplo 10:</u>
	a) Preparación de catalizador.
	Se procedió como se ha descrito en el Ejemplo 2a, pero se - agitó con una potencia de agitación específica de 5 vatios/ 5 m ³ .
	b) Copolimerización de etileno y buteno-1.
	Con el catalizador de vanadina, descrito en el Ejemplo 10a) se polimerizó continuamente etileno, en mezcla con 3% de pa- so de buteno-1. La presión parcial de hidrógeno importó 0,7 10 bar; la presión parcial de etileno en el espacio de gas del reactor importó 34,3 bar. El catalizador de vanadina se ofre- ció en una concentración de 2,7 mg/l de medio de suspensión. La concentración del cocatalizador triisobutilaluminio fue 15 igualmente alta que en Ejemplo 7: Un polimerizado, prepara- do de esta manera, tuvo los siguientes propiedades:
	Indice de fusión MFI 190/5 0,34 g/10 minutos según DIN 53 735
20	Variación de viscosidad re- 390 cm ³ /g lativa I referida a concen- tración según DIN 53 728
	Peso molecular medio 172.000
	Densidad a 20°C según DIN 0,952 g/cm ³ 53 479
25	Ceniza total 70 ppm.
	Análisis de ceniza 35 ppm Al ₂ O ₃ 8 ppm V ₂ O ₅ 10 ppm cloro
30	

1 El consumo de catalizador, según cálculo, importó 28,7 mg.
de catalizador de vanadina/kg. de polietileno y 1080 mg. de
trisisobutil aluminio (kg. de polietileno. El polvo de poli-
5 merizado tuvo una densidad de vertido de 0,423 g/ml; el ta-
maño medio de grano d' importó 960 μ m. En la determinación
de la capacidad de corrimiento según el proyecto DIN 53 492,
importó el tiempo de salida $t_{R 10}$ 24,7 segundos; esto corres-
ponde a una velocidad de corrimiento $V_{R 10}$ De 6,33 cm^3/segun
do.

10 Ejemplo 11:

a) Preparación del componente de catalizador conteniendo va-
nadina.

15 182,8 gr. (1,055 mol) de cloruro de vanadilo (V) y 257,6 gr.
(1,055 mol) de n-propilato de vanadilo (V) conjuntamente se
calentaron en 1,77 l de un producto previo de hexano 63/80°C
C bajo nitrógeno durante 2 horas a 55°C. Después de enfriar
la mezcla se añadió a temperaturas de 20 a 25°C, una solu-
20 ción de 535,7 gr. (4,220 mol) de dicloruro de etil aluminio
en 2,27 litros del producto previo de hexano 63/80°C en el
transcurso de 2 horas con agitación, con un agitador de as-
pas y una potencia de agitación específica de 126 vatios/ m^3 .

25 La suspensión obtenida después de ello todavía se agitó du-
rante 2 horas a 55°C con igual potencia de agitación especí-
fica. Después de enfriar, se separó la materia sólida y se
lavó cinco veces en cada caso con 5 litros del producto pre-
vio de hexano.
30

1 b) Polimerización de etileno.

En un autoclave de acero de 2 litros bajo nitrógeno se introdujeron 1 litro de un producto previo de hexano 63/80°C, 254 mg. (2 mMol) de dicloruro de etil aluminio y 15 mg. del
5 componente catalizador preparado según el Ejemplo 11a, suspendidos en algunos ml. del producto previo de hexano. Esta mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Entonces, después de desplazar el nitrógeno por etileno, se
10 comprimieron 1,6 bar de hidrógeno y seguidamente se comprimió encima etileno hasta una presión total de 31,4 bar. Seguidamente el contenido del reactor se calentó a 7,5°C. La polimerización se efectuó durante 1 hora con agitación con
15 un número de revoluciones del agitador de 1000 min^{-1} a 75°C, conservando la presión total por compresión posterior de etileno. Entonces se expansionó el reactor, después de enfriar el contenido del reactor se separó por filtrado el polietileno formado y se secó. El rendimiento de polietileno importó 292 gr. correspondiendo a 19,5 kg. por gramo de cataliza
20 dor. El tamaño medio de grano d' importó 590 μm , la densidad de vertido según DIN 53 468 0,445 g/ml., la velocidad de corrimiento $V_{R 10}$ 8,68 $\text{cm}^3/\text{segundo}$ (proyecto DIN 53 492)
25 El número de viscosidad según DIN 53 728 importó 400 cm^3/g . La irregularidad molecular (\bar{M}_V/\bar{M}_N^{-1}) se determinó gel-cromatográficamente en 4,6 la porción $\bar{M}_V/5$ en 25,4%

1
5
10
15
20
25
30

Ejemplo 12:

a) Preparación de componente de catalizador conteniendo vanadina.

182,8 gr (1,055 mol) de cloruro de vanadilo (V) y 257,6 gr. -
(1,055 mol) de n-propilato de vanadilo (V) conjuntamente en -
1,66 litros de un producto previo de hexano 63/80°C se agita-
ron durante 1 hora a temperatura ambiente. Esta mezcla y una
solución de 535,7 gr. (4,22 mol) de dicloruro de etil aluminio
en 2,30 litros del producto previo de hexano 63/80°C se añaa-
dieron sincronizadamente en el transcurso de 2 horas a 25°C a
2 litros del producto previo de hexano bajo agitación con un
agitador de aspas y una potencia de agitación específica de -
1000 vatios/m³. La suspensión obtenida después de ello se agi-
tó todavía durante 2 horas a reflujo y en ello se agitó con -
igual potencia de agitación específica. Después de enfriar se
separó la materia sólida y se lavó cinco veces en cada caso -
con 5 litros del producto previo de hexano.

b) Polimerización de etileno.

El componente de catalizador conteniendo vanadina, descrito -
bajo 12a, se empleó con sesquicloruro de etil-aluminio en un
reactor con mecanismo agitador 750 litros, para la polimeriza-
ción continua de etileno. La polimerización se efectuó en sus-
pensión; como medio de suspensión se empleó un producto previo
de hexano en la posición de ebullición entre 63°C y 80°C. El
nivel de llenado en el reactor de polimerización importó 300 l
el tiempo de permanencia medio del catalizador en el reactor

1 importó 2 horas. El mantenimiento del nivel en el reactor de polimerización se efectuó a través de una barrera de rayos - Co-60, unido con un trayecto de grifo de doble bola.

5 La polimerización se efectuó a una temperatura de 75°C. La presión parcial de etileno en el espacio de gas del reactor de polimerización importó 30,6 bar. Para la regulación del peso molecular del polimerizado se empleó hidrógeno; la presión parcial de hidrógeno en el espacio de gas del reactor importó 4,4 bar. El componente catalizador conteniendo vanadina y el sesquicloruro de etil-aluminio se diluyeron en un depósito con mecanismo agitador en hexano 63/80°C y después de un tiempo medio de permanencia de 0,5 horas se aportaron con una bomba de membrana continuamente al reactor. La concentración del componente catalizador conteniendo vanadina importó en el recipiente de polimerización 7,33/mg/l de medio de suspensión y aquella del sesquicloruro de etil aluminio, 100 mg/l de medio de suspensión. El número de revoluciones del mecanismo agitador en el reactor de polimerización se ajustó a 150 min⁻¹. El polimerizado pulverulento, producido en el reactor, se separó, en una centrifuga, del medio de suspensión y se secó en un recipiente parcialmente evacuado, aproximadamente a 80°C. Bajo estas condiciones de ensayo se obtuvo un polimerizado que mostró las siguientes propiedades:

Indice de fusión MFI 190/5
según DIN 53 735

1,7 g/10 minutos

1	Número de viscosidad I según DIN 53 728	300 cm ³ /g
	Peso molecular medio	126.000
	Densidad a 23°C según DIN 53 479	0,959 g/cm ³
5	Irregularidad U molecular: ($U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$)	4,3
	Proporción de peso molecular $\frac{\bar{M}_w}{5}$	25,6%
10	El consumo de componente catalizador conteniendo vanadina - importó, en este modo de proceder 72,2 mg/kg. de polietileno y en sesquicloruro de etil aluminio, 985 mg/kg de polietileno. El polvo de polimerizado preparado de esta manera -	
15	tuvo una densidad de vertido determinada según DIN 53 468, de 0,435 g/ml. El tamaño medio de grano d' importó 300 µm.; el polvo tuvo una velocidad de corrimiento $V_{R 10} = 7,2 \text{ cm}^3/\text{segundo}$, determinada según el proyecto DIN 53 492.	
	<u>Ejemplo 13:</u>	
20	a) Preparación del componente catalizador conteniendo vanadina.	
	Se procedió como en el Ejemplo 12a, pero se agitó con una potencia de agitación específica de 126 vatios/m ³ .	
25	b) Polimerización de etileno.	
	En los aparatos de polimerización descritos en el Ejemplo 12 b se empleó un componente catalizador conteniendo vanadina - preparado según 13a con sesquicloruro de etil aluminio para la polimerización continua de etileno.	
30		

1 En el espacio de gas del reactor de polimerización se ajustó
 una presión parcial de etileno de 31 bar; la presión parcial
 de hidrógeno importó allí 4 bar. La concentración del compo-
 5 nente catalizador conteniendo vanadina importó en el reactor
 de polimerización 6,7 mg/l de medio de suspensión; la concen-
 tración del sesquicloruro de etil aluminio fue invariada... -
 frente al Ejemplo 12b. Con este medio de proceder se obtuvo
 un polimerizado con las siguientes propiedades:

10 Índice de fusión MFI 190/5 2,8 g/10 minutos
 según DIN 53 735

Número de viscosidad I se- 240 cm³/g
 gún DIN 53 728

Peso molecular medio 97.000

15 Densidad a 23°C según DIN 0,960 g/cm³
 53 479

Irregularidad molecular U 6,5
 (U = $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$)

Proporción de peso molar 30,4 %
 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} / 5$

20 Bajo las condiciones de ensayo descritas importó el consumo
 de componente catalizador conteniendo vanadina, 68,7 mg/kg.
 de polietileno y en sesquicloruro de etil aluminio, 1.030 -
 mg/kg de polietileno.

25 El polvo de polimerizado tuvo una densidad de vertido según
 DIN 53 468 de 0,425 g/ml. El tamaño de grano medio d' importó
 560 µm; el polvo de polimerizado tuvo en la determinación de
 la capacidad de corrimiento según el proyecto DIN 53 492 una
 30 velocidad de corrimiento $V_{R 10} = 8,4 \text{ cm}^3/\text{segundo}$.

1 Ejemplo 14:

a) Preparación de componente catalizador conteniendo vanadina.

5 Se procedió como en el Ejemplo 11a, pero en lugar de la solución de dicloruro de etil aluminio, se empleó una solución de 340,3 gr. (2.822,6 mMol) de cloruro de dietil aluminio en 1,43 l. del producto previo de hexano 63/80°C para la reacción con una mezcla de 122,3 gr. (705,7 mMol) de cloruro de vanadilo (V) y 172,3 gr. (705,7 mMol) de n-propilato de vanadil (V) en 1,7 litros del producto previo del hexano 63/80°C.

10 b) Polimerización de etileno.

15 El componente catalizador conteniendo vanadina, descrito bajo 14a, se empleó en los aparatos ilustrados en el Ejemplo 12b para la polimerización continua de etileno. En un nivel de llenado en el reactor de polimerización de 300 l. se eligió un tiempo medio de permanencia del catalizador en el reactor de 4 horas. El componente catalizador conteniendo vanadina, tal como se ha descrito en el Ejemplo 12b, se diluyó en un recipiente con mecanismo agitador en hexano 63/80°C antes de haberse transportado al recipiente de polimerización; la concentración en el reactor de polimerización importó 16 mg/l de medio de suspensión. Se bombeó sesquicloruro de etil aluminio desde un depósito de reserva directamente al reactor de polimerización, donde se conservó una concentración de 100 mg/l de medio de suspensión.

20

25

30

1 La presión parcial de etileno en el espacio de gas del reactor importó 32,7 bar. Para la regulación del peso molecular se comprimió hidrógeno hasta una presión parcial de 2,3 bar -

5 aquí descrito se preparó un polimerizado con las siguientes propiedades:

	Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735	1,9 g/10 minutos
10	Número de viscosidad I según DIN 53 728	250 cm ³ /g
	Peso molecular medio	102.000
	Densidad a 23°C según DIN 53 479	0,956 g/cm ³
15	Irregularidad molecular U (U = $\frac{M_w}{M_n} - 1$)	5,4
	Proporción de peso molar - $\frac{M_w}{5}$	25,8%

20 El consumo de componente catalizador conteniendo vanadina importó 97,4 mg/kg. de polietileno y de sesquicloruro de etil aluminio, 620 mg/kg de polietileno. La densidad de vertido del polimerizado importó 0,440 g/ml. El polvo tuvo un tamaño medio de grano $d' = 790 \mu\text{m}$ y en la determinación de la capacidad de corrimiento, una velocidad de corrimiento V_R de 10 de

25 82, cm³/segundo.

Ejemplo 15:

30 Con 10 mg. del componente catalizador preparado según el Ejemplo 11a, se efectuó una polimerización de etileno, como se ha descrito en el Ejemplo 11b, pero con adición de 310 mg. -

1 (2 mMol) de dicloruro de isobutil-aluminio en lugar de di--
cloruro de etil-aluminio y renunciando a la reacción previa
de 30 minutos entre el componente catalizador conteniendo -
vanadina y el compuesto aluminio orgánico. El rendimiento -
5 de polietileno importó 164 gr. correspondiendo a 16,4 kg. -
por g. de catalizador. La irregularidad molecular se deter-
minó gel cromatográficamente en 4,6, la proporción $\bar{M}_w/5$, en
26,7%.

10 Ejemplo 16:

a) Preparación del catalizador.

346,6 gr. (2 mol) de cloruro de vanadilo (V) y 180,3 gr. -
(3 mol) de propanol-(1) se calentaron conjuntamente en 1,59
1. de un producto previo de hexano 63/80°C durante 2 horas
15 a reflujo, escapando hidruro de cloro. Después de ello esta
mezcla y una solución de 507,8 gr. (4 mol) de dicloruro de
etil aluminio en 2,25 litros del producto previo de hexano -
63/80°C se entregaron en el curso de 2 horas a 2 litros del
20 producto previo de hexano a 28°C bajo nitrógeno y con agita-
ción con un agitador de aspas y un rendimiento de agitación
específico de 95 vatios/m³. La suspensión, obtenida después
de ello, se calentó todavía durante 1 horas a reflujo y en
25 ello se agitó con igual rendimiento de agitación específico.
Después de enfriar se separó la materia sólida y se lavó cin-
co veces, en cada caso, con 5 litros del producto previo de
hexano.

1 b) Polimerización de etileno.

5 El catalizador de vanadina, descrito en el Ejemplo 16a, se -
empleó en un recipiente con mecanismo agitador de 750 l. para
la polimerización continua de etileno. La polimerización del
etileno se efectuó en una suspensión a partir de un producto
previo de hexano en la posición de ebullición entre 63°C y -
80°C y polietileno en forma de polvo, así como catalizador.

10 El nivel de llenado en el recipiente de polimerización se -
ajustó a 300 litros; como tiempo de permanencia medio del ca
talizador en el recipiente de polimerización se eligieron 2
horas.

15 La polimerización se realizó a una temperatura de 75°C. La -
presión parcial de etileno en el espacio de gas del recipien
te de polimerización importó 34,1 bar. Para la regulación --
del peso molecular medio se utilizó hidrógeno; la presión par
cial de hidrógeno en el espacio de gas del reactor de polime
rización importó 0,9 bar. Se empleó como cocatalizador para
20 la activación triisobutil aluminio. El catalizador y cocata
lizador se diluyeron en un recipiente con mecanismo agitador
en hexano 63/80°C y se suministraron con una bomba dosifica
dora continuamente al recipiente de polimerización.

25 La concentración del catalizador importó en el recipiente de
polimerización 3,33 mg/l de medio de suspensión y aquella -
del cocatalizador. 100 mg/l de medio de suspensión. El medio
de revoluciones del mecanismo agitador en el recipiente de -
30 polimerización importó 150 min⁻¹. El polimerizado en forma -

1	de polvo, obtenido en el reactor, se separó en una centrifuga	
	dora del medio de suspensión y se secó en un recipiente par--	
	cialmente evacuado aproximadamente a 80°C. En estas condicio-	
	nes se obtuvo un polimerizado con las siguientes propiedades:	
5	Peso molecular medio	178.0000
	Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 63 735	0,46 g/10 min.
	Número de viscosidad I se- gún DIN 53 728	400 cm ³ /g.
10	Densidad a 23°C según DIN 53 479	0,956 g/cm ³
	Irregularidad molecular U (U = $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$)	22,2
	Proporción de peso molecu- lar $\frac{\bar{M}_w}{5}$	48,5%
15	Ceniza total	40 ppm.
	El consumo de catalizador, según cálculo, importó en este mo-	
	do de proceder, 45, 9 mg. de catalizador de vanadina/kg. de -	
	polietileno y 1380mg de triisobutil aluminio/kg. de polietile	
20	no. El polvo de polimerizado tuvo, según DIN 53 468, una densi-	
	dad de vertido de 0,509 g/ml. El tamaño medio de grano d' im-	
	porto 595 µm; el polvo tuvo en la determinación de la capaci--	
	dad de corrimiento según el proyecto DIN 53 492 una velocidad	
25	de corrimiento $V_{R 10}$ de 9,8 cm ³ /segundo.	
	<u>Ejemplo 17:</u>	
	En los mismos aparatos, que se han descrito en el Ejemplo 16b	
	se empleó el catalizador del Ejemplo 16a para la polimeriza--	
30	ción continua de etileno bajo adición de pequeñas cantidades	

1 de buteno-(1). La presión parcial de etileno importó en el es
pacio de gas del recipiente de polimerización, 34,3 bar; la
presión parcial de hidrógeno importó allí 0,7 bar. El buteno
(1) se ofreció en comparación al eteno en la proporción de -
5 peso de 2 a 100. La concentración de catalizador en el reac-
tor, cocatalizador, así como concentración de cocatalizador en
el reactor de polimerización, temperatura en el reactor, -
tiempo de permanencia medio del catalizador en el reactor de
polimerización y número de revoluciones en el mecanismo agi-
10 tador quedaron invariados frente al Ejemplo 16b. Bajo estas
condiciones se preparó un copolimerizado, que presentó las -
siguientes propiedades:

15	Peso molecular medio	168.000
	Indice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735	0,48 g/10 min.
	Número de viscosidad I según DIN 53 728	380 cm ³ /g
20	Densidad a 23°C según DIN 53 479	0,954 g/cm ³
	Irregularidad molecular U (U = $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$)	27,9
	Proporción de peso molecular $\frac{\bar{M}_w}{5}$	50,6%
25	Ceniza total	50 ppm.
	Análisis de ceniza	14 ppm. Al ₂ O ₃ 10 ppm. V ₂ O ₅ 10 ppm. de cloro
30	El consumo de catalizador, según cálculo, importó 48,6 mg. de catalizador de vanadina/kg. de polietileno y 1430 mg. de	

1 triisobutil aluminio (kg. de polietileno. La densidad de ver
tido del polimerizado según DIN 53 468 importó 0,496 g/ml.,
el tamaño de grano de polvo medio d' resultó en 540 μ m. En -
la determinación de la capacidad de corrimiento según el pro
5 yecto din 53 492 resultó una velocidad de corrimiento V_R 10
para el polvo de polimerizado de 9,0 cm^3 /segundo.

Ejemplo 18:

a) Preparación del catalizador.

10 17,33 gr. (0,10 mol) de cloruro de vanadilo (V) y 11,12 grm.
(0,15 mol) de butano-(1) se agitaron conjuntamente en 80 ml.
de un producto previo de hexano 63/80°C durante 2 horas a -
temperatura ambiente. Seguidamente esta mezcla y una solución
de 25,39 g. (0,20 mol) de dicloruro de etil aluminio en 112
15 ml. del producto previo de hexano 63/80°C en el transcurso -
sincronizado de 2 horas a 25 hasta 30°C se añadieron a 100 -
ml. del producto previo de hexano bajo nitrógeno y con agita
ción con un agitador de aspas y una potencia de agitación es
20 pecífica de 300 vatios/ m^3 . La suspensión obtenida después de
ello se calentó todavía duante 2 horas a reflujo y en ello -
se agitó con igual potencia de agitación específica. Después
de enfriar se separó la materia sólida y se lavó con un to--
25 tal de 2 litros del producto previo de hexano.

b) Polimerización de etileno.

En un autoclave de acero de 2 litros bajo nitrógeno se colo
caron previamente 1 litro de un producto previo de hexano -
30

1 63/80°C y 0,4 g. de triisobutilaluminio. A ello se añadieron
15 mg. del catalizador obtenido según el Ejemplo 18a, suspen-
dido en algunos ml. del producto previo de hexano. Después -
de desplazar el nitrógeno por etileno se comprimieron encima
5 6,3 bar de hidrógeno y seguidamente etileno hasta una pre- -
sión total de 31,4 bar. Simultáneamente se calentó el conte-
nido del reactor a 75°C. La polimerización se efectuó duran-
te 1 hora con agitación con un número de revoluciones del -
agitador de 1000 min^{-1} a 75°C, manteniéndose la presión to--
10 tal por compresión posterior de etileno. Entonces se expan--
dió el reactor, después de enfriar el contenido del reactor
se separó por filtración el polietileno formado y se secó. -
El rendimiento del polietileno importó 326 gr., correspon- -
15 diendo a 21,7 kg. por gramo de catalizador. El tamaño medio
de grano d' importó $560 \mu\text{m}$, la densidad de vertido según DIN
53 468, $0,420 \text{ g/ml.}$, la velocidad de corrimiento $V_{R 10} 7,4$ -
 $\text{cm}^3/\text{segundo}$ (proyecto DIN 53 492). El número de viscosidad -
20 según DIN 53 728 importó $180 \text{ cm}^3/\text{g}$. La irregularidad molecu-
lar ($\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$) se determinó gel-cromatográficamente en 13, la
proporción $\ll M_w/5$, en 49%.

Ejemplo 19:

25 Como 10 mg. del catalizador, preparado según el Ejemplo 16a,
se efectuó una polimerización de etileno, como se ha descri-
to en el Ejemplo 18b, pero con adición de 127 mg. de dicloru-
ro de etil-aluminio en lugar del triisobutil-aluminio y con

1 presión de solamente 1,6 bar. de hidrógeno. El rendimiento -
de polietileno importó 232 gr., correspondientes a 23,2 kg.
por gramo de catalizador. El tamaño medio de grano d' impor-
5 tó 480 μm , la velocidad de corrimiento V_R 10 $4,9 \text{ cm}^3/\text{segundo}$
(proyecto DIN 53 492). El número de viscosidad según DIN -
53 728 importó $520 \text{ cm}^3/\text{g}$. La irregularidad molecular $(\bar{M}_w/\bar{M}_n$
-1) se determinó gel-cromatográficamente en 5,5, la porción
10 $\bar{M}_w/5$, en 30,8%.

Ejemplo 20:

a) Preparación del catalizador.

9,14 gr. (52,7 mMol) de cloruro de vanadilo (V) y 12,88 gr.
(52,7 mMol) de n-propilato de vanadilo (V) se calentaron con
15 juntamente en 89 ml. de un producto previo de hexano 63/80°C
bajo nitrógeno durante 2 horas a reflujo. Después de enfriar
la mezcla a 25°C se añadió una solución de 32,7 gr. (211 -
mMol) de dicloruro de isobutil aluminio en 114 ml. del pro-
ducto previo de hexano 63/80°C en el transcurso de 2 horas -
20 con agitación con un agitador de aspa y una potencia de agi-
tación específica de $400 \text{ vatios}/\text{m}^3$. La suspensión obtenida -
después de ello todavía se calentó durante 2 horas a reflujo
y en ello se agitó con igual potencia de agitación específi-
ca. Después de enfriar se separó la materia sólida y se lavó
25 cinco veces cada vez con 500 ml. del producto previo de hexa-
no.

b) Polimerización de etileno.

1 En un autoclave de acero de 2 litros, bajo nitrógeno, se co
locaron previamente 1 litro de un producto previo de hexano
63/80°C y 0,4 gr. de triisobutil aluminio. A ello se añadie-
ron 10 mg. del catalizador preparado según el Ejemplo 20a, -
5 suspendido en algunos ml. del producto previo de hexano. Des-
pués de desplazar el nitrógeno por etileno se comprimieron -
encima 1,6 bar de hidrógeno y seguidamente etileno hasta una
presión total de 31,4 bar. Simultáneamente el contenido del
10 reactor se calentó a 75°C. La polimerización se efectuó du-
rante 1 hora con agitación con un número de revoluciones del
agitador de 1000 min^{-1} a 75°C, manteniendo la presión total
por compresión posterior de etileno. Entonces se expandió el
15 reactor, después de enfriar el contenido del reactor se sepa-
ró por filtrado el polietileno formado y se secó. El rendi-
miento de polietileno importó 183 gr. correspondiendo a 18,3
kg. por gramo de catalizador. El tamaño medio de grano d' im-
portó 370 $\mu\text{m.}$, la densidad de vertido según DIN 53 468, -
20 0,425 g/ml., la velocidad de corrimiento V_R 10 $8,2 \text{ cm}^3/\text{segun}$
do (proyecto DIN 53 492). La irregularidad molecular \bar{M}_w/\bar{M}_n -1)
se determinó gel-cromatográficamente en 23, la porción -
25 $\bar{M}_w/5$, en 45%.

Ejemplo 21:

a) Preparación de catalizador.

183 gr. (1,06 mol) de cloruro de vanadilo (V) y 258 gr. -
(1,06 mol) de n-propilato de vanadilo (V) conjuntamente en -
30 1,77 litros de un producto previo de hexano 63/80°C se agita

1 ron durante 1 hora a temperatura ambiente. Esta mezcla y una
solución de 620 gr. (4 mol) de dicloruro de isobutil alumi--
nio en 3,45 litros del producto previo de hexano 63/80°C se
añadieron sincronizadamente en el transcurso de 2 horas a 2
5 litros del producto previo del hexano a temperaturas de 32 a
36°C con agitación con un agitador de aspas y una potencia -
de agitación específica de 78 vatios/m³. La suspensión, obtenida
después de ello, se calentó todavía durante 2 horas a re-
flujo y en ello se agitó con igual potencia de agitación es-
10 pecífica. Después de enfriar, se separó la materia sólida y -
se lavó cinco veces en cada caso con 5 litros del producto -
previo de hexano.

b) Copolimerización de etileno y buteno-1).

15 El catalizador de vanadina, descrito bajo 21a, se empleó con
triisobutil aluminio como cocatalizador para la polimeriza- -
ción continua de etileno con adición de pequeñas cantidades
de buteno (1). Como reactor de polimerización se empleó un -
20 recipiente con mecanismo agitador de 750 litros. La polimeri-
zación del etileno con la mezcla de buteno (1) se efectuó en
una suspensión de un producto previo de hexano en la posi- -
ción de ebullición entre 63°C y 80°C y polietileno en forma
25 de polvo, así como catalizador. El nivel de llenado en el re-
cipiente de polimerización importó 300 litros; como tiempo de
permanencia medio del catalizador en el recipiente de polime-
rización se eligieron 2 horas.

30

1 La copolimerización de etileno y buteno-(1) se efectuó a una
temperatura de 75°C. En el espacio de gas en el reactor de po-
limerización, por dosificación posterior continua de etileno
5 y de hidrógeno, que se había utilizado para la regulación del
peso molecular medio, se estableció una presión parcial de -
etileno de 34,1 bar y una presión parcial de hidrógeno de 0,9
bar. El comonomero, buteno-(1) se ofreció en comparación ai -
etileno en la proporción de peso de 2 a 100. El catalizador -
10 y cocatalizador se diluyeron en un recipiente con mecanismo -
agitador en hexano 63/80°C y después de ello se suministró -
continuamente, con una bomba dosificadora, al recipiente de po-
limerización. La concentración del catalizador importó en el
reactor de polimerización 3,33 mg/l de medio de suspensión y
15 aquella del cocatalizador, 100 mg/l de medio de suspensión.
El número de revoluciones del mecanismo agitador en el reci-
piente de polimerización importó 150 min⁻¹. El copolimerizado
producido en el reactor se separó en una centrifugadora del -
20 medio de suspensión y se secó en un recipiente parcialmente -
evacuado a alrededor de 80°C. El copolimerizado preparado de
esta manera tuvo las siguientes propiedades:

Peso molecular medio	168.000
25 Índice de fusión MFI 190/5 según DIN 53 735	0,46 g/10 min.
Número de viscosidad I se- gún DIN 53 728	380 cm ³ /g.
Densidad a 23°C según DIN 53 479	0,956 g/cm ³

30

1	Irregularidad molecular U ($U = M_w/M_n - 1$)	20,1
	Proporción de peso molecular $M_w/5$	46,6%
	ceniza total	50 ppm
5	Análisis de ceniza	30 ppm Al_2O_3 9 ppm V_2O_5 15 ppm de cloro
10	El consumo según cálculo de catalizador importó en este modo de proceder, arriba mencionado, 37,1 mg. de catalizador V/kg. de polietileno y 1120 mg. de triisobutil aluminio/kg. de polietileno. La densidad de vertido del copolimerizado, determinada según DIN 53 468, importó 0,452 g/ml. El análisis de tamizado dió por resultado un tamaño medio de grano d' de 550 μm . En la determinación de la capacidad de vertido según el proyecto DIN 53 492, se determinó la velocidad de corrimiento de $V_R 10$ en 82, cm^3 /segundo.	
15		
20	La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.	
25		
30		

- R E I V I N D I C A C I O N E S -

1
5
10
15
20
25
30

1.- Procedimiento para la obtención de poliolefinas en forma de polvo con elevado peso de vertido, buena capacidad de fluidez, diámetros medios de grano hasta 1000 μ m y prácticamente sin porción de grano finísimo por polimerización de etileno, eventualmente en mezcla con otras l-olefinas, así como en presencia de hidrógeno en hidrocarburos líquidos inertes, a temperaturas entre 50°C y alrededor de 95°C y presiones de 10 a 100 bares, preferentemente de 20 a 60 bares, según procedimientos continuos o discontinuos mediante catalizadores de Ziegler, preparados en hidrocarburos líquidos inertes por reacción de compuestos de vanadilo (V) conteniendo cloro o alcohol con compuestos aluminio-orgánicos, separación del producto de reacción insoluble y activación con cualquier compuesto deseado aluminio-orgánico, caracterizado porque: (1) se incorpora como compuesto de vanadilo (V) un producto de reacción de cloruro de vanadilo (V) y un alcoholato de vanadilo (V) en relaciones molares de 1:2 hasta 2:1 o directamente el producto de reacción de cloruro de vanadilo (V) con un alcohol, preferentemente etanol, propanol-(1), butanol-(1) en proporciones molares de 1:2 hasta 1:1 y 2) como compuestos aluminio-orgánicos, para la reducción, se aplican dicloruro de etilaluminio y/o cloruro de dietilaluminio o dicloruro de isobutilaluminio y/o cloruro de diisobutilaluminio en proporciones molares de aluminio, a compuesto de vanadina de 1:1 -



1
5
10
15
20
25
30

hasta 3:1, en lo que (3) se efectúa la reacción de los compuestos de vanadina con los compuestos aluminio-orgánicos - con agitación, con rendimientos específicos de agitación de 0,1 hasta 20000 wátios/m³ preferentemente de 1 hasta 5000 wátios/m³ y (4) se efectúa la activación con compuestos de aluminioalquilo de la fórmula AlR₃, en que R significa restos de hidrocarburo con 2 a 8 átomos de carbono, o con sesquicloruro de alquilaluminio y/o dicloruro de alquilaluminio, especialmente sesquicloruro de etilaluminio y/o dicloruro de etilaluminio.

2.- Procedimiento para la obtención de poliolefinas en forma de polvo.

Según se describe y reivindica en la adjunta memoria descriptiva que consta de cuarenta y seis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID

2 ENE. 1978

CARLOS ROES
P. P.
Fco. Alfonso Sánchez

