

AÑO 1959

Expediente núm.

247016



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

STAMICARBON N.V., de nacionalidad
holandesa domiciliado en 2 van der Maesenstraat,
calle de Heerlen, Holanda. núm.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE UN HIDROCAR-
BURO α -OLEFINICO

Nº 12637

Agente Sr. ELZABURU

P - 17.877

1170 S.

20 FEB 1959

247016



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en
2 van der Maessenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE UN HIDROCARBURO
 α -OLEFINICO"

El presente invento se refiere a la preparación de polímeros cristalinos de peso molecular elevado a partir de hidrocarburos α -olefínicos que contengan por lo menos 3 átomos de carbono en la molécula.

5 Las patentes belgas 543.259 y 546.638 describen un procedimiento para la polimerización de α -olefinas de fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en la que R representa un grupo arilo o un grupo alquilo lineal (la patente belga 549.891 indica también grupos alquilo ramificados), en cuyo proceso se utiliza un catalizador que es
10 el producto de una reacción entre un compuesto de un metal de

247016

20



transición del subgrupo 4^a-6^a del sistema periódico y un compuesto alquílico de un metal del grupo 2^a ó 3^a. En este proceso conocido, la disposición de los grupos atómicos en las moléculas del polímero puede influenciarse, mediante el control del tamaño de partícula y del grado de dispersión de las partículas de catalizador en un medio inerte de dispersión, y mediante alteración de la valencia del metal de los subgrupos 4^a-6^a, de la naturaleza del compuesto de dicho metal, o de la naturaleza del compuesto alquil-metálico que ha de reaccionar con él.

10 A modo de ejemplo, la formación de polímeros cristalinos de peso molecular elevado, llamados isotácticos, puede provocarse por un catalizador obtenido por reacción del cloruro de titanio trivalente con un compuesto alquílico de un metal de los grupos 2^a-3^a, que contengan menos de 5 átomos de carbono por grupo alquilo, por ejemplo, trietil-aluminio.

15 No es muy fácil preparar el tricloruro de titanio para su empleo de acuerdo con este método conocido. El método usual es reducir el tetracloruro de titanio por medio del hidrógeno, pero esta preparación no es fácil de llevar a cabo ni económica.

20 Además, es sabido que los llamados catalizadores de Ziegler para la polimerización de etileno pueden prepararse a partir del tetracloruro de titanio por reacción con un metal de los grupos 1^a-3^a del sistema periódico o con un hidruro o un compuesto organometálico de dicho metal, llevada a cabo en un medio de dispersión inerte. El producto oscuro obtenido puede utilizarse como catalizador para la preparación de polímeros de etileno sin separarse del medio de dispersión.

25 De acuerdo con la patente alemana 1.019.466, un compuesto de alquil-aluminio, como un trialquil-aluminio y/o un halogenuro de alquil-aluminio, se hace reaccionar con un compuesto

30

247016



de un metal de transición de los subgrupos 4^a-6^a del sistema periódico, y el producto de reacción resultante se separa después y, si se desea, se lava con un líquido inerte, como por ejemplo un hidrocarburo. El producto de reacción obtenido de este modo,
5 se utiliza junto con un compuesto de alquil-aluminio como catalizador en la polimerización de etileno.

Si en la preparación del catalizador de acuerdo con la patente alemana anterior se hace reaccionar un compuesto de alquil-aluminio con tetracloruro de titanio en un líquido inerte, se obtiene un producto de reacción pardo oscuro que contiene titanio,
10 principalmente en forma de tricloruro de titanio, y que puede separarse por filtración y lavarse con un líquido inerte para la eliminación de los productos secundarios adheridos. Se ha descubierto que aunque este producto de reacción es muy adecuado para formar, en combinación con un compuesto de alquil-aluminio, un catalizador para la polimerización de etileno dando polímeros cristalinos de peso molecular elevado, sin embargo el empleo del mismo catalizador combinado en la polimerización de propileno y α -olefinas superiores no produce buenos resultados y se obtiene solamente una pequeña cantidad de productos
15 de polimerización que contengan polímeros cristalinos.

El tricloruro de titanio pardo se diferencia de tricloruro de titanio violeta, preparado del modo usual por reducción de tetracloruro de titanio por hidrógeno, no sólo en el color,
25 sino también en lo que se refiere a sus propiedades como componente del catalizador, ya que el tricloruro de titanio violeta sirve muy bien como catalizador en la polimerización de propileno y α -olefinas superiores.

De acuerdo con el presente invento, hemos conseguido un
30 procedimiento para la polimerización de un hidrocarburo α -ole-



247016

5 fínico que contenga, por lo menos, tres átomos de carbono en la molécula, en el que la polimerización se realiza utilizando como catalizador un compuesto de alquil-aluminio junto con un producto de reacción que contenga titanio (total o principalmente en forma de tricloruro de titanio), cuyo producto se ha obtenido haciendo reaccionar el tetracloruro de titanio con un hidruro o compuesto organometálico de un metal de los grupos primero a tercero del sistema periódico y se ha calentado posteriormente a una temperatura de 200 a 500°C.

10 Cuando se añade tetracloruro de titanio a un hidruro o compuesto organometálico de un metal de los grupos 1^a-3^a del sistema periódico, tiene lugar una reacción y se forma un tricloruro de titanio en forma de producto pardo oscuro. La reacción con el tetracloruro de titanio puede favorecerse mediante la adición de un alcohol, por ejemplo etanol o butanol.

15 De preferencia, el componente catalizador de un metal del primero al tercer grupo empleado es un compuesto de trialquil-aluminio, como el trietil-aluminio, trimetil-aluminio, tripropil-aluminio, dimetil-etil-aluminio, dietil-isobutil-aluminio, triisobutil-aluminio, trifenil-aluminio, o trihexil-aluminio. Sin embargo, son muy apropiados otros compuestos de alquil-aluminio, como los hidruros de alquil-aluminio y halogenuros de alquil-aluminio, por ejemplo, hidruro de dietil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, dibromuro de isobutil-aluminio, cloruro de diisobutil-aluminio, dicloruro de metil-aluminio, cloruro de difenil-aluminio, bromuro de ditolil-aluminio, y los llamados sesquihalogenuros, como el sesquicloruro de etilaluminio y el sesquibromuro de etil-aluminio. El sesquicloruro es una mezcla de cloruro de dietil-aluminio y dicloruro de etil-aluminio; el sesquibromuro es una mezcla de los correspondientes monobromuros y dibromuros.

20 F



247016

Otros compuestos organometálicos que podrían mencionarse específicamente son el dimetil-magnesio, dietil-cadmio, dipropil-cinc, dihexil-cinc, metil-sodio y difenil-cadmio.

5 El tricloruro de titanio puede formarse inicialmente como fase sólida dispersa en un líquido inerte. Esto tiene la ventaja de que la reacción es menos violenta y la eliminación del calor puede efectuarse de un modo sencillo. El líquido inerte utilizado puede ser un hidrocarburo saturado, como el hexano, heptano o ciclohexano. Pueden utilizarse asimismo otros medios de dispersión, como la gasolina, queroseno, benceno, tolueno e hidrocarburos halogenados como el clorobenceno.

10 En la preparación del tricloruro de titanio el tetracloruro de titanio cede un átomo de cloro al agente de reducción utilizado y se forma como producto secundario un producto de reducción clorado. Por ejemplo, si el agente de reducción es trietil-15 aluminio, los productos secundarios serán compuestos de aluminio clorado, como el cloruro de dietil-aluminio, dicloruro de monoetil-aluminio y tricloruro de aluminio. Después de someterla a una temperatura de 200-500°C, esta mezcla de reacción puede 20 combinarse en su totalidad con un compuesto de alquil-aluminio para formar el catalizador. Sin embargo, esto tiene la desventaja de que la mezcla de reacción ha de mezclarse con cantidades comparativamente grandes del compuesto de alquil-aluminio que constituye el segundo componente del catalizador con objeto 25 de producir un sistema catalizador suficientemente activo, ya que parte de dicho compuesto de alquil-aluminio añadido se convierte en un compuesto de alquil-aluminio clorado menos activo que el agente de reducción clorado presente como producto secundario.

30 Si se utiliza, por ejemplo, como segundo componente del



247016

5 catalizador tripropil-aluminio, hidruro de diisobutil-aluminio o cloruro de dietil-aluminio, se convertirá parcialmente en el dicloruro de alquil-aluminio menos activo por reacción con el agente de reducción clorado, por ejemplo, tricloruro de alumi-
5 nio, presente como producto secundario en la mezcla de reacción que contiene el tricloruro de titanio bruto.

Para reducir la cantidad del segundo componente del cata-
lizador que se necesita, pueden separarse los productos secun-
darios del tricloruro de titanio antes de combinar éste con el
10 otro componente del catalizador. Esta eliminación de productos secundarios puede efectuarse filtrando la suspensión del tri-
cloruro de titanio resultante de la reacción del tetracloruro de titanio con el compuesto metálico del grupo 12-3^a en un lí-
quido inerte, o mediante decantación del líquido que contienen
15 los productos secundarios del precipitado bruto del tricloruro de titanio y lavando, a continuación, el sólido. Sin embargo, todos estos procedimientos están sujetos a determinadas obje-
ciones. Mencionaremos en particular que si se recurre a la fil-
tración, debe realizarse eliminando la humedad y gases oxidan-
tes.
20

El procedimiento preferido es eliminar total o parcialmen-
te los productos secundarios del tricloruro de titanio por des-
tilación en presencia de un líquido y con un punto de ebullición
a la presión atmosférica por encima de 180°C.

25 El líquido con un punto de ebullición a la presión atmos-
férica por encima de 180°C puede ser un líquido que sea diferen-
te del líquido de suspensión en el que se forma el tricloruro de titanio, (suponiendo que se forme en efecto en un líquido),
y que se añade a dicho líquido de suspensión después de la reac-
30 ción de reducción y antes de la destilación. Sin embargo, se pre-



247016

fiere realizar la reacción de reducción en un líquido inerte que hierva, total o parcialmente, a temperaturas superiores a 180°C, de modo que la destilación pueda realizarse sin ninguna adición a la mezcla de reacción una vez terminada la reacción de reducción. Si se desea, una parte del líquido de la mezcla de reacción, por ejemplo la mitad, puede decantarse cuidadosamente del precipitado antes de separar los productos secundarios de la suspensión, espesada así, por destilación.

No es necesario realizar la destilación de los productos secundarios a la presión atmosférica. También puede hacerse en vacío, por ejemplo a 10 cm. de mercurio o una presión inferior. En este caso es posible utilizar temperaturas relativamente bajas, de modo que el tricloruro de titanio no se convierte en esta fase en su forma más activa o no lo hace completamente. Puede realizarse a continuación, como fase posterior, una calefacción a una temperatura de 200-500°C y continuarse el tiempo necesario en cada caso particular con objeto de alcanzar la actividad y estereoespecificidad que se desee del catalizador. Alternativamente, la presión elegida para la destilación puede ser tal que el tricloruro de titanio se someta durante la destilación a una calefacción a una temperatura y durante un periodo de tiempo tales que el citado producto bruto de reacción se convierta en la forma deseada más activa estereoespecíficamente, durante la destilación, de modo que es innecesaria la calefacción posterior.

Como líquido con un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 180°C puede elegirse un líquido que tenga un punto de ebullición tan alto que durante la volatilización de los productos secundarios, que puede realizarse si se desea pasando a su través una corriente de gas inerte, el líquido no destile o lo haga solamente en una extensión inapreciable. Sin



1959

247016

embargo, es preferible elegir un líquido, por ejemplo una fracción de hidrocarburo, que tenga un intervalo de ebullición a la presión atmosférica de 175-250°C y que destile en una extensión considerable junto con los productos secundarios, de modo que dichos productos secundarios se arrastrarán más fácilmente en la fase de vapor. El exceso de $TiCl_4$, si existe, destila junto con los productos secundarios reales. Por ejemplo, cuando se utilizan como materiales de partida $TiCl_4$ y aluminio-trietilo en la relación molar 4:1, destila $TiCl_4$ sin convertir junto con el (los) compuesto(s) halogenado(s) de aluminio.

Cualquiera que sea el procedimiento adoptado (si es que se adopta alguno) para la eliminación de productos secundarios, la calefacción del tricloruro de titanio a una temperatura de 200-500°C para convertirlo en la forma más activa estereoespecíficamente se realiza preferentemente mientras se halla disperso en un líquido inerte. Si se utiliza un líquido que hierva a una temperatura suficientemente elevada, por ejemplo, queroseno o un aceite hidrocarbonado de punto de ebullición superior, la presión no necesita elevarse si la temperatura se mantiene por debajo del punto de ebullición del aceite. En casi todos los casos son innecesarias presiones muy elevadas, por encima de 50 atmósferas.

La calefacción del tricloruro de titanio en un líquido inerte tiene la ventaja de que el tricloruro de titanio después de ser lavado con un líquido inerte no necesita ser liberado del líquido, sino que puede volver a ponerse en suspensión inmediatamente en el mismo o en otro líquido inerte y someterse a la temperatura elevada. El catalizador de polimerización puede prepararse entonces por adición del compuesto de alquil-aluminio a la suspensión directamente después del tratamiento por el calor. Sin em-

247016



bargo, no es necesario que el tricloruro de titanio y el compuesto de alquil-aluminio se añadan juntos inmediatamente después de calentar el tricloruro de titanio, ya que el último conserva su actividad favorable cuando se mantiene en una atmósfera inerte.

5 De acuerdo con otro método de transformar el tricloruro de titanio en la forma deseada activa estereoespecíficamente, se somete a la temperatura elevada por calefacción en seco, teniendo cuidado de eliminar la humedad y los gases oxidantes, como por ejemplo, aire. La sustancia sólida puede calentarse en vacío
10 o en una atmósfera de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o un vapor inerte, por ejemplo un vapor de un hidrocarburo.

El tiempo durante el cual el tricloruro de titanio se somete a la temperatura elevada no es preciso que sea largo. De preferencia, se utiliza una temperatura de 200-350°C, a cuya
15 temperatura es suficiente un período de tiempo de unos 20-45 minutos. A temperaturas superiores, por ejemplo 400, 450 o 500°C, será suficiente un tiempo más corto, pero el tratamiento a estas temperaturas superiores es menos practicable. A temperaturas inferiores, por ejemplo a 150°C, no se obtiene ninguna mejora de
20 la acción del tricloruro de titanio incluso después de periodos largos de tiempo.

No es necesario que los componentes del catalizador se junten antes de iniciar el proceso de polimerización. Pueden juntarse durante la polimerización, por ejemplo, por adición
25 en forma continua de corrientes separadas del compuesto de alquil-aluminio y del tricloruro de titanio a la mezcla de reacción.

La relación exacta de los dos componentes del catalizador no es crítica. Se obtienen buenos resultados utilizando una proporción equimolecular de Al y Ti, o una relación molecular
30



247016

$Al:Ti > 1$, por ejemplo $Al/Ti = 2 \ 6 \ 3$.

Por medio del catalizador combinado, puede realizarse la polimerización a baja presión, por debajo de 100 atmósferas, de propileno y otros hidrocarburos α -olefínicos, como el
5 1-buteno, 1-penteno o estireno, con objeto de obtener productos polímeros que consten en gran parte (normalmente más del 70%) de polímeros cristalinos.

Ejemplo 1

Un recipiente con una capacidad de 3 litros y provisto de
10 un agitador, contiene una solución de 95 g (medio mol) de tetracloruro de titanio en 1,5 litros de heptano. Mientras se agita esta solución, se añade lentamente una solución de 49,5 g (1/4 de mol) de tri-isobutil-aluminio en 1 litro de heptano, durante
15 media hora a temperatura ambiente, después de lo cual se continuó la agitación durante otros 10 minutos. Una vez que se ha sedimentado el precipitado resultante, el líquido se separa por decantación y la sustancia sólida se lava varias veces agitándola en heptano y decantando el líquido de lavado. El tricloruro de titanio obtenido de este modo (75 g) se calienta a
20 continuación a 250°C durante 30 minutos.

Los tratamientos anteriormente indicados se realizan en atmósfera de argón, eliminándose el aire y la humedad. El tricloruro de titanio se enfría y se mantiene bajo argón o en suspensión en heptano, para utilizarlo en experimentos de polimerización.
25

La polimerización de propileno se lleva a cabo en un autoclave basculante de 1 litro, que se mueve constantemente de un lado a otro (20 inversiones del movimiento por minuto). En este autoclave, se mezclan 0,463 g (3 m. moles) de tricloruro de
30 tatio, 1,14 g (10 m. moles) de trietil-aluminio y 500 ml de hepta-



247016

no seco. A continuación, se introduce en el autoclave propileno seco, libre de oxígeno, mientras que la temperatura en el autoclave durante el proceso de polimerización se mantiene a 70°C y la presión se mantiene a 2,5 atm. por introducción continua de propileno.

Al cabo de 6 horas, se detiene la introducción de propileno y la suspensión de polímero resultante se diluye con 500 ml. de heptano y a continuación se traspasa a un recipiente con un dispositivo de agitación. El catalizador se descompone añadiendo 15 ml. de butanol a la suspensión y agitando durante 60 minutos a una temperatura de 80-90°C. El polímero en suspensión en heptano se lava con una mezcla de metanol y agua, se separa por filtración y se seca. De este modo, se obtienen 80,5 g de polipropileno seco, un 95% del cual es polímero cristalino. Mediante extracción con eter dietílico a 30-35°C y después con hexano a 65°C, se disuelven 3,4 g de polipropileno amorfo del polipropileno cristalino. Una nueva cantidad de polipropileno amorfo, 10,4 g, se recupera del heptano que se ha separado.

Ejemplo 2

Del modo descrito en el ejemplo 1, se lleva a cabo la polimerización durante 5 horas con una mezcla catalizadora formada por 0,618 g (4 m. moles) de tricloruro de titanio y 1,14 g (10 m. moles) de trietil-aluminio en 500 ml de heptano, manteniendo la presión en 5 atmósferas por introducción continua de propileno.

El rendimiento fué de 134 g en polipropileno cristalino y 35,5 g de polipropileno amorfo.

Ejemplo 3

Se prepara tricloruro de titanio de un modo análogo al descrito en el ejemplo 1, siendo ahora el tiempo de calefacción

247016



de 15 minutos y la temperatura de 500°C.

Se utilizó como catalizador 1,173 g (7,6 m. moles) del tricloruro de titanio resultante junto con 1,73 g (15,2 m. moles) de trietil-aluminio en 500 ml de heptano.

5 La polimerización se realizó del modo descrito en el ejemplo 1, siendo la presión de 5 atmósferas y el tiempo de polimerización de 6 horas.

El rendimiento es de 30 g de polipropileno cristalino y 6,5 g de polipropileno amorfo.

10 Este ejemplo indica que, debido a la temperatura muy elevada de 500°C, utilizada en la calefacción del tricloruro de titanio, la actividad del catalizador es baja. No obstante, la mayor parte, con mucho, del polipropileno obtenido, es de estructura cristalina.

15 Ejemplo 4

La preparación del tricloruro de titanio se efectuó en forma de proceso continuo. Una solución de tetracloruro de titanio en heptano (medio mol por litro de heptano) y una solución de hidruro de di-isobutil-aluminio en heptano (1/4 de mol por litro de heptano) se introducen continuamente y en forma de corrientes separadas en un recipiente con agitación, de forma que durante esta operación la relación molar de Al y Ti se mantenga en la unidad. Cuando el recipiente agitador se ha llenado hasta la mitad de su capacidad por la mezcla de reacción, parte de esta mezcla se separa continuamente del recipiente, teniendo cuidado de mantener constante el volumen de la mezcla de reacción en el recipiente, siendo el tiempo de permanencia en el mismo de 15 minutos. La temperatura del recipiente de agitación se mantiene a 15-20°C.

30 La suspensión retirada se lava continuamente con heptano;

247016



59

el tricloruro de titanio se separa a continuación del líquido, siendo el rendimiento por hora de tricloruro de titanio 75 g.

El proceso se efectúa en una atmósfera de nitrógeno eliminándose el aire y la humedad.

5 Del tricloruro de titanio preparado de este modo, parte se calienta a 100°C durante 1,5 horas y parte a 300°C durante 20 minutos.

El tricloruro de titanio calentado a 100°C se utiliza del modo descrito en el ejemplo 1, junto con trietil-aluminio, para 10 la polimerización de propileno, efectuándose el proceso a una presión de 5 atmósferas y continuándose durante 7 horas.

El rendimiento es de 126 g en polipropileno cristalino y 120 g de polipropileno amorfo.

El tricloruro de titanio calentado a 300°C se utilizó para 15 la polimerización de propileno en las mismas condiciones; el rendimiento fué de 185 g de polipropileno cristalino y de 18 g de polipropileno amorfo.

Ejemplo 5

500 ml de una solución 1 molar de trietil-aluminio en una 20 fracción hidrocarbonada con un intervalo de ebullición a la presión atmosférica de 175-250°C se añadieron lentamente y con agitación simultánea sobre un litro de una solución 1 molar de $TiCl_4$ en el mismo disolvente, eliminando cuidadosamente el oxígeno y la humedad, a temperatura ambiente. Al cabo de 3 horas, la 25 temperatura se elevó a 200-225°C, dando por resultado que aproximadamente un litro de la fracción de hidrocarburos destiló junto con la mayor parte de los productos secundarios. Después de combinarlo con un compuesto de alquil-aluminio, por ejemplo, trietil-aluminio, hidruro de diisobutil-aluminio, o cloruro de dipropil- 30 aluminio, el residuo puede utilizarse ahora, sin calefacción pos-

247016



terior, para la polimerización, por ejemplo, de propileno, produciendo un producto de naturaleza cristalina elevada sin un consumo adicional de compuesto de alquil-aluminio.

5 A partir de lo anterior, se comprenderá que la calefacción, tal como se ha indicado de un producto de reacción pardo de titanio del tetracloruro de titanio y un hidruro o compuesto organometálico de un metal de los grupos 1º a 3º del sistema periódico, confiere a dicho producto de reacción, de forma sorprendente, nuevas propiedades que son manifiestas cuando el producto se utiliza
10 como catalizador o componente de catalizador.

Como resultado de la calefacción, el tricloruro de titanio se convierte, por lo menos en parte, en una nueva modificación del tricloruro de titanio que hasta ahora era desconocida. Esta nueva modificación del tricloruro de titanio cuando se utiliza
15 según se ha descrito en la polimerización de olefinas posee, sorprendentemente, una capacidad especial estereoespecífica para favorecer la formación de polímeros cristalinos.

El presente invento incluye, por tanto, los productos de reacción de titanio de dichos compuestos que hayan sido tratados
20 por el calor según se ha descrito.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 6 de Febrero de 1958, bajo el Núm. 224.708 y 20 de Octubre de 1958, bajo el Núm. 232.432, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España,

24 7016



por VEINTE años, son los siguientes:

1.^a. - Un procedimiento para la polimerización de un hidrocarburo α -olefínico que contenga por lo menos tres átomos de carbono en la molécula, en el que la polimerización se realiza
5 utilizando como catalizador un compuesto de alquil-aluminio junto con un producto de reacción que contenga titanio (total o principalmente en forma de tricloruro de titanio), cuyo producto ha sido obtenido haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con
10 un hidruro o compuesto organometálico de un metal de los grupos 1.^a a 3.^a del sistema periódico y ha sido calentado posteriormente a una temperatura de 200 a 500.^a C.

2.^a. - Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que el producto de reacción se calienta a una temperatura entre 200 y 350.^a C.

15 3.^a. - Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1 ó reivindicación 2, en el que la citada calefacción del producto de reacción que contiene titanio se realiza mientras el citado producto se halla en suspensión en un líquido inerte.

20 4.^a. - Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que la calefacción del producto de reacción que contiene titanio a una temperatura de 200 a 500.^aC. se realiza con el citado producto en estado seco.

25 5.^a. - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente reductor clorado que resulta de la reacción de reducción del tetracloruro de titanio se separa totalmente e en parte del producto de reacción de titanio antes de emplear éste en la polimerización.

30 6.^a. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

247016

20 FEB



5, en el que la separación de dicho agente reductor clorado tiene lugar antes de que el producto de reacción de titanio se caliente a 150-500°C.

5 7^a. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, en el que dicho agente reductor clorado se separa por destilación.

10 8^a. - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción se prepara en forma de suspensión en un líquido inerte y se calienta a una temperatura de 200 a 500°C. mientras está en suspensión en dicho líquido, y el compuesto de alquil-aluminio se añade a continuación a la suspensión.

15 9^a. - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción entre el tetracloruro de titanio y el agente reductor se realiza en un líquido inerte, después de lo cual los productos secundarios presentes en la suspensión resultante se separan, por lo menos en parte, por destilación en presencia de un líquido que tenga un punto de ebullición a la presión atmosférica por encima de
20 180° C.

10^a. - Un procedimiento para la polimerización de un hidrocarburo α -olefínico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20



247016

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

20 FEB 1959

P. A.