

263453

263453

17 APR 1961

P.- 20.510



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 20 de Diciembre de 1960, con el N^o 263.453

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CABOT CORPORATION, entidad norteamericana,-
establecida en 125 High Street, Boston, Massachusetts,-
Estados Unidos de América, por:

" PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN COMPONENTE
DE CATALIZADOR DE POLIMERIZACION "

Este invento se refiere a catalizadores mejorados
para la polimerización y copolimerización de mono-olefi-
nas y di-olefinas, como el etileno, propileno, buteno-1,
estireno, isopreno y butadieno, e incluye dentro de sus
5 límites dichas reacciones de polimerización.

Por consiguiente, un objeto principal del presen-
te invento es proporcionar un nuevo procedimiento de po-
limerización de mono- y di-olefinas y mezclas de las -
mismas.

10 Otros objetos del presente invento serán, en par-

26 34 53



te, evidentes y se deducirán, en parte, de lo que sigue.

De acuerdo con el presente invento, las mono- y di-olefinas monómeras, preferentemente, que no tengan más de 8 átomos de carbono en la molécula de monómero, se polimerizan o copolimerizan mediante catalizadores que comprenden (a) el producto de la reacción efectuada en determinadas condiciones, entre un compuesto tipo halogenuro de un metal del grupo IVa, Va, VIa, VIIa ó VIII y un sólido inorgánico en forma de partículas finamente divididos, que tenga grupos hidroxilo superficiales y (b) un compuesto organometálico. La reacción de polimerización o copolimerización puede efectuarse a temperaturas apropiadas en el intervalo de -25°C a 250°C y presiones que oscilan desde inferiores a la atmosférica hasta una presión máxima que se desee, por ejemplo, 2000 kg/cm^2 ó, incluso, presiones superiores.

Entre los sólidos inorgánicos adecuados para el objeto del presente invento se incluye, generalmente, cualquier sólido inorgánico que se halle disponible en forma de partículas finamente divididas, que tenga grupos hidroxilo en la superficie del mismo. Por ejemplo, los óxidos, como la alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, sílice, óxido de torio y óxido magnésico, silicatos, como el crisotilo, actinolita y crocidolita, aluminatos como el corindón y la bauxita y el negro de humo son, en general, apropiados para el objeto del presente invento. Obsérvese que para el objeto de este invento se pretende incluir el negro de humo comprendiéndolo en el término "sólidos inorgánicos".

Los compuestos tipo halogenuro de metales del gru

263453



po IVa, Va, VIa, VIIa ó VIII (designados, en general, -
aquí en lo que sigue como halogenuros de los metales de
transición) apropiados para el objeto del presente inven-
to, son los compuestos que responden a la fórmula empí-
rica general:



en la que T es un metal de los grupos IVa, Va, VIa, --
VIIa ó VIII (en donde los números de grupo corresponden
al Sistema Periódico de Mendoleev), o es oxígeno, a es
igual a 0, 1 ó 2, X es un halógeno y b es un número en-
tero de 1 a 6.

Son ejemplos de compuestos adecuados que respon-
den a la fórmula general los halogenuros de los metales
del grupo IVa, Va, VIa, VIIa ó VIII, como el tetracloru-
ro de titanio, tetracloruro de circonio, tetracloruro -
de vanadio, tricloruro de cromo, hexacloruro de tungste-
no, pentabromuro de tántalo, pentacloruro de molibdeno,
bromuro cobaltoso y tetrayoduro de titanio y los oxihalo-
genuros de los metales del grupo IVa, Va, VIa, VIIa y -
VIII, como el oxiclорuro de vanadio.

Las condiciones en las que puede llevarse a cabo
la reacción entre el halogenuro del metal de transición
y el sólido inorgánico finamente dividido están sometidas
a considerables variaciones. Sin embargo, con obje-
to de obtener un componente catalizador, con una activi-
dad excepcionalmente elevada y características y activi-
dad reproducibles, se han encontrado que son importantes
tres precauciones relativamente sencillas, a saber, (1)
el sólido inorgánico finamente dividido debe hallarse -

263453



esencialmente seco y anhidro (es decir, exento de agua molecular en cualquier forma) en el momento en que se pone en contacto con el halogenuro del metal en transición, (2) debe tenerse especial cuidado de apartar los productos secundarios gaseosos de la reacción (por ejemplo, HCl) y (3) para obtener los mejores resultados, la reacción entre el sólido inorgánico finamente dividido y el halogenuro del metal en transición, debe efectuarse a temperaturas inferiores a unos 105° C. En general, la citada reacción puede llevarse a cabo poniendo en contacto dicho sólido inorgánico con el citado halogenuro del metal de transición, de preferencia, en una solución del mismo en un medio hidrocarbonado inerte y mantener los dos productos reaccionantes en contacto íntimo durante un período de tiempo suficiente para efectuar la reacción química deseada, que dá lugar a la unión química del metal de transición con el sólido inorgánico. El período de tiempo necesario para efectuar en un cierto grado dicha reacción y la unión química depende, en gran parte, de la temperatura de la mezcla de reacción y de la velocidad de eliminación de los productos secundarios gaseosos. En líneas generales, puede emplearse satisfactoriamente cualquier temperatura entre 0° C y 105° C, aproximadamente, aunque, en general, se utilizará la temperatura ambiente o superior. Suponiendo que se tomen medidas para el contacto íntimo entre el sólido inorgánico seco y el halogenuro del metal de transición y para la eliminación activa de los productos secundarios gaseosos como, por ejemplo, el HCl, el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción química varia-

263453



rá desde períodos del orden de horas (es decir, desde -
unas 0,5 horas a unas 20 horas) a temperatura ambiente_
hasta períodos del orden de minutos (es decir, desde --
unos 0,5 a unos 20 minutos) a temperaturas de 105º C, -
5 aproximadamente. Pueden utilizarse temperaturas mayores
de unos 105º C, es decir, hasta unos 300º C, pero estas
temperaturas superiores no son preferidas porque los -
componentes del catalizador producidos a temperaturas -
por debajo de 105º C son, como se explica más completa-
10 mente en lo que sigue, superiores a los componentes del
catalizador producidos a temperaturas tan elevadas.

Aunque el empleo del halogenuro del metal de tran-
sición en forma líquida o de solución de excelentes re-
sultados, puede efectuarse una reacción particularmente
15 uniforme de dicho halogenuro metálico con el sólido --
inorgánico si el último se expone a los vapores de di-
cho halogenuro metálico a una temperatura desde unos -
20º C a unos 105º C, desde un período de algunos minu-
tos hasta una hora aproximadamente, o más, dependiendo_
20 de la temperatura y de la velocidad de eliminación de-
los productos secundarios gaseosos. Los citados vapores
pueden suministrarse por sus propias presiones de vapor
utilizando, si fuese necesario, un vacío parcial, o, -
bien, con el auxilio de un gas transportador inerte, -
25 seco, como el nitrógeno. Este tratamiento en fase de va-
por puede conseguirse de cualquier forma apropiada, por
ejemplo, mediante la circulación de los vapores a través
del sólido en forma de partículas en un reactor de le-
cho fluidizado, móvil o fijo.

30 La eliminación de los productos secundarios gaseo

263453



5 sos de la reacción puede conseguirse de muchos modos. -
por ejemplo, (a) realizando la reacción en vacío, (b) -
limpiando el recipiente de reacción con un gas inerte, -
como el nitrógeno (seco, exento de oxígeno), (c) reali-
zando la reacción a temperatura suficientemente elevada,
10 con agitación, para eliminar los productos secundarios_
gaseosos, (d) realizando la reacción en un disolvente a
reflujo y (e) mediante cualquier combinación de éstos._

10 La consecución de una reacción química, efectiva,
en una extensión controlada, entre el sólido inorgánico
finamente dividido y el halogenuro del metal de transi-
ción, es de máxima importancia para obtener el cataliza_
dor excepcionalmente activo y eficaz descrito en este -
invento, por ejemplo, los gramos de polímero que pueden
15 producirse por gramo de catalizador empleado dependen, -
en general, en grado sumo, de la cantidad de metal de -
transición combinada químicamente con una cantidad de_
terminada de dicho sólido inorgánico y de la manera co-
mo se combina químicamente con él. Estos, a su vez, de-
20 penden, en gran parte, de dos factores principales, cada
uno de los cuales es controlable separadamente en una -
gran extensión. El primer factor en cuestión es la can-
tidad molar de grupos hidroxilo disponibles en la super_
ficie del sólido inorgánico por peso de dicho sólido. -
25 Para un determinado sólido inorgánico, por ejemplo, es-
te primer factor depende, en gran manera, de (a) la fi-
nura de subdivisión de la forma en que se haya disponi-
ble dicho sólido y (b) la naturaleza química de la su-_
perficie de dicho sólido, alcanzándose claramente el lí-
30 mite superior cuando el sólido es ultrafino y la super-

263453



ficie del mismo se halla saturada estequiométricamente de grupos hidroxilo. El segundo factor en cuestión es - la proporción de dichos grupos hidroxilo superficiales_ que realmente han reaccionado químicamente con el halogenuro del metal de transición con la consiguiente pérdida de HCl y formación de uniones químicas entre el metal de transición y el sólido y el número de dichas uniones químicas establecidas con cada átomo de metal de transición. Para un determinado par de productos reaccionantes, es decir, sólido-halogenuro de metal de transición, este segundo factor estará determinado, en gran parte, por las condiciones de reacción y, principalmente, por la temperatura de reacción utilizada.

A la vista de la discusión anterior, es evidente, que para preparar los sólidos inorgánicos que han reaccionado en su superficie del presente invento, cuanto menor sea el tamaño de partícula medio del sólido inorgánico y cuanto mayor sea la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie del mismo, tanto mayor será la actividad potencial y eficacia del catalizador resultante que puede producirse a partir del mismo. Por consiguiente, es importante utilizar como material de partida sólidos inorgánicos en forma de partículas finamente divididas que tengan un diámetro medio de partícula equivalente menor de 1 micra, aproximadamente, de preferencia, menor de 0,1 micras, aproximadamente, y que tengan un contenido considerable en grupos hidroxilo en la superficie. Por consiguiente, se prefieren, en gran manera, los óxidos de metaloides o metales pirógenos, esto es, óxidos producidos mediante la oxidación en fase de va-



4453

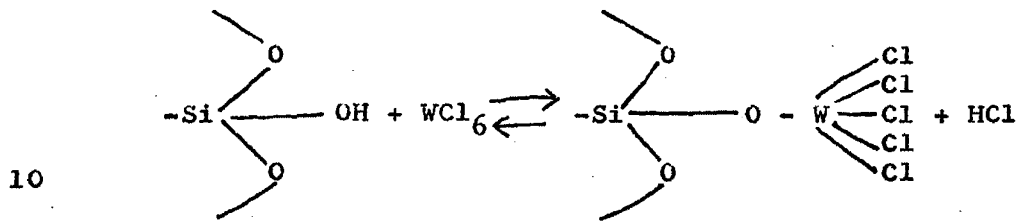
por o hidrólisis de un compuesto metálico correspondiente.

En pocas palabras, para reducir esta discusión sobre la extensión de la reacción entre el sólido inorgánico y el halogenuro del metal de transición a su forma más sencilla, se supone que el sólido inorgánico que ha reaccionado en la superficie puede describirse y detallarse mejor como sigue: Para comunicar una actividad catalítica óptima y proporcionar una máxima eficacia catalítica cuando se utilizan con un determinado compuesto órgano-metálico en un sistema dado, se prefieren -- aquellos sólidos inorgánicos que tengan entre 1×10^{-4} y 5×10^{-3} átomos-gramo, aproximadamente, de metal de transición unido químicamente a la superficie de los mismos por gramo de dicho sólido. Sin embargo, son todavía muy útiles y prácticos, en particular, cuando se deseen por otras razones cantidades de una parte o más en peso de sólido inorgánico por 100 partes del producto polímero, aquellos sólidos inorgánicos que han reaccionado en su superficie, que contengan una cantidad tan pequeña -- como 1×10^{-5} átomos-gramo de metal de transición, combinado químicamente en la superficie de los mismos por gramo de dicho sólido inorgánico. Aunque no se comprende completamente el mecanismo de la reacción entre el compuesto del metal de transición y el sólido inorgánico, se sabe que el compuesto del metal de transición reacciona con los grupos hidroxilo en la superficie del sólido inorgánico liberando productos secundarios gaseosos, como el HCl, que deben apartarse de la zona de reacción con objeto de que ésta tenga lugar de modo com

263453



pleto. Se supone, aunque no se intenta limitarse a esta explicación, que el tipo de reacción que tiene lugar se representa correctamente por la siguiente ecuación, en la que el dióxido de sílico actúa como sólido inorgánico y el hexacloruro de tungsteno funciona como compuesto de metal de transición.



Si no se toma la precaución de utilizar un sólido inorgánico esencialmente anhidro y/o de eliminar los productos secundarios gaseosos, como el HCl, la reacción química buscada, como la que se representa por la ecuación anterior, o, bien, no tiene lugar, o no predomina en la extensión necesaria para producir un componente catalizador de excelente actividad. En lugar de ello, se obtienen productos que son muy inferiores como componentes catalizadores porque (a) se produce mucho menos polímero por grano de catalizador y (b) las velocidades de reacción para la producción de polímero son muy inferiores. Aparentemente, si no se eliminan los productos secundarios gaseosos, como el cloruro de hidrógeno, tiene lugar un retraso e, incluso, una inversión de la reacción, evitando la formación del producto buscado que posee una actividad catalítica elevada o impurificándolo con componentes perjudiciales o inactivos.

Tan importante para la obtención del producto de reacción buscado en el empleo de un sólido inorgánico

263453



seco en la reacción anterior. Por lo tanto, si el sólido mencionado que se ha de utilizar contiene agua molecular en cualquier forma y/o tiene tendencia a adsorber la misma por exposición a la atmósfera húmeda, etc., debe secarse inmediatamente antes de su empleo o, una vez seco, debe mantenerse continuamente fuera del contacto con agua o vapor de agua hasta que se utilice.

Asimismo, es de destacar que, con objeto de obtener un componente catalizador de la máxima actividad posible, aparte de observar las importantes precauciones anteriores y condiciones de reacción, se recomienda, asimismo, que la cantidad de halogenuro de metal de transición con la que se pone en contacto el sólido inorgánico sea, por lo menos, aproximadamente suficiente para proporcionar un átomo de metal de transición por cada tres grupos hidroxilo en la superficie del sólido inorgánico, con objeto de que reaccionen todos los grupos hidroxilo activos posibles, ya que los que queden sin reaccionar podrían desactivar de otro modo una parte del componente organo-metálico del catalizador que se añadirá posteriormente.

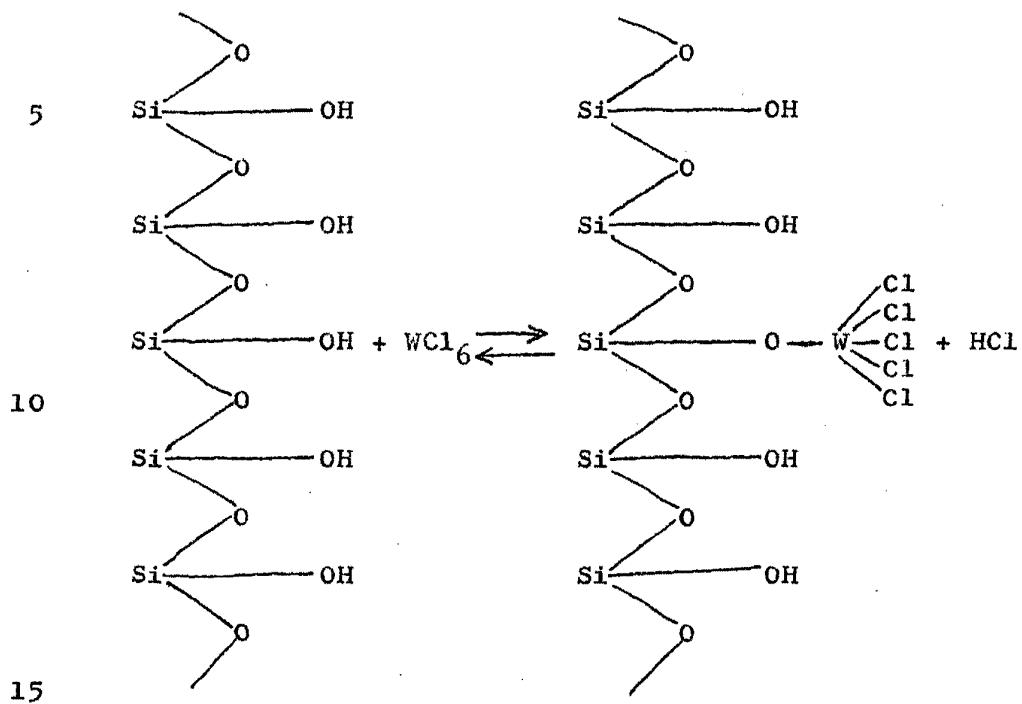
Por otra parte, es necesario, en general, emplear algo más de esta cantidad mínima de halogenuro de metal de transición y limitar las temperaturas de reacción a menos de 105° C, con objeto de favorecer productos en los que la proporción de átomos de halógeno a átomos de metal de transición sea, por lo menos, 2, por ejemplo, con objeto de favorecer los productos de las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 que siguen, ya que éstos productos son mucho más activos como componentes catalizadores que pro-

263453

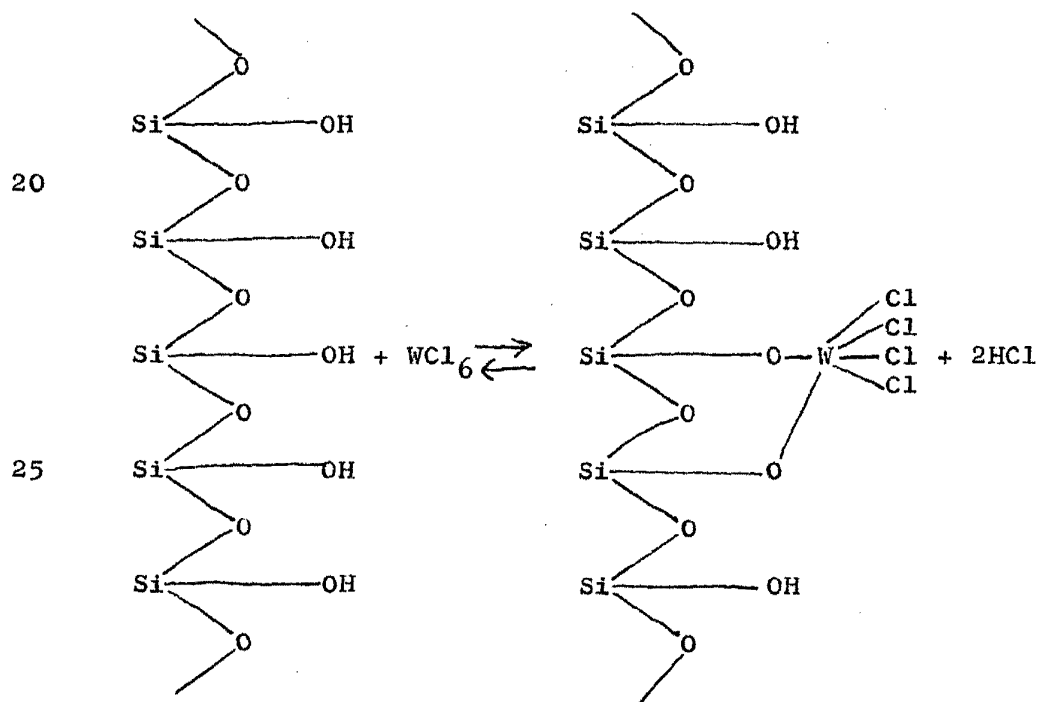


ductos como los de la ecuación 5.

Ecuación 1



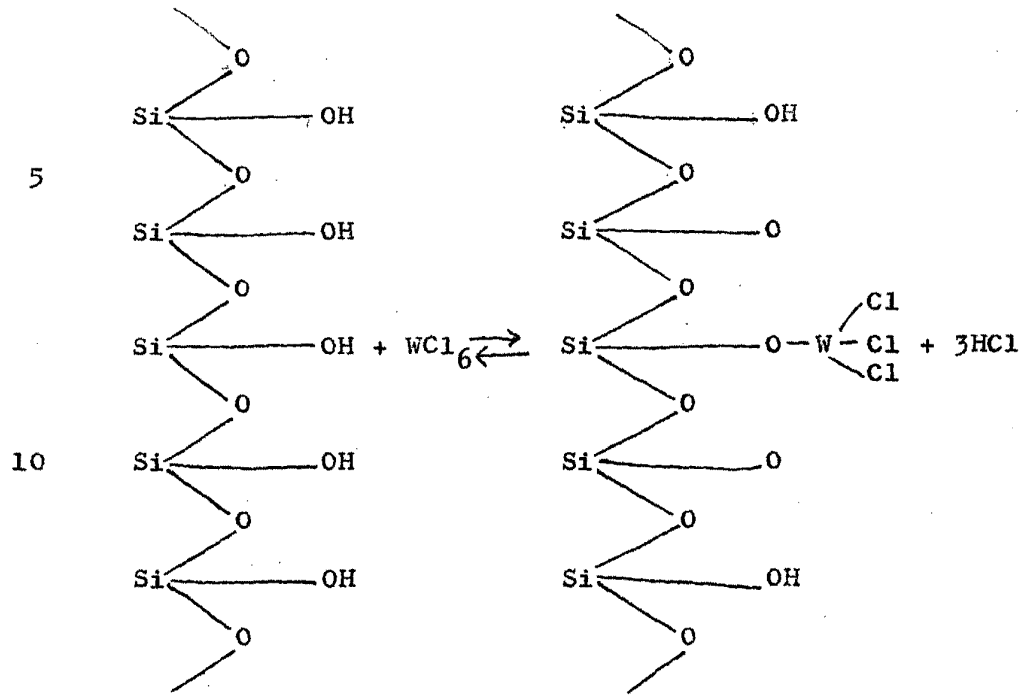
Ecuación 2



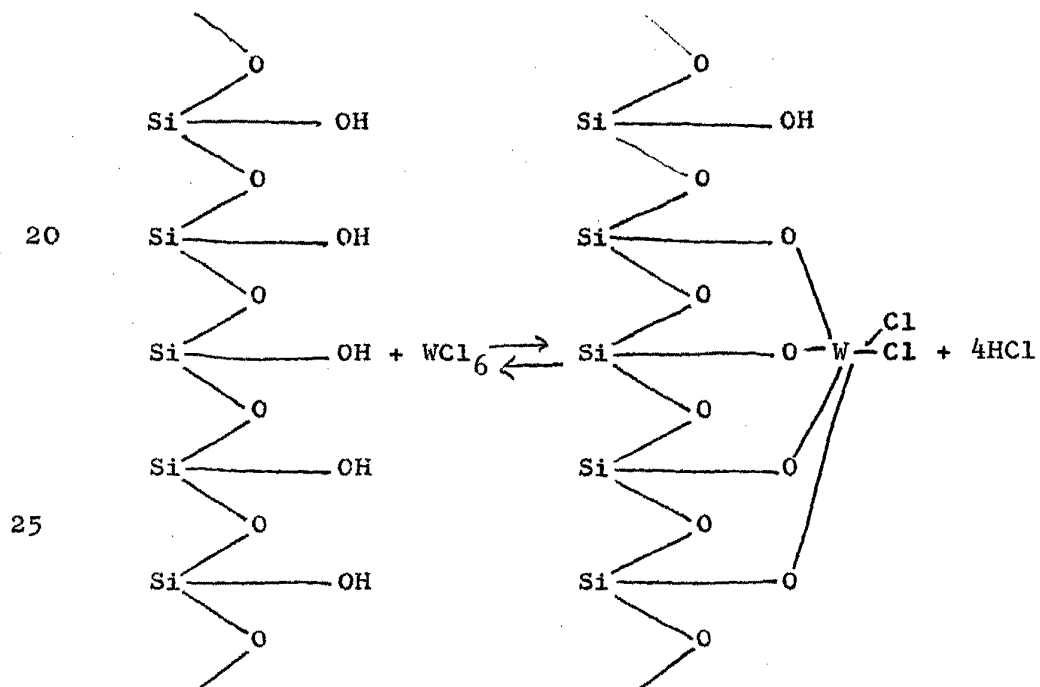


263453

Ecuación 3



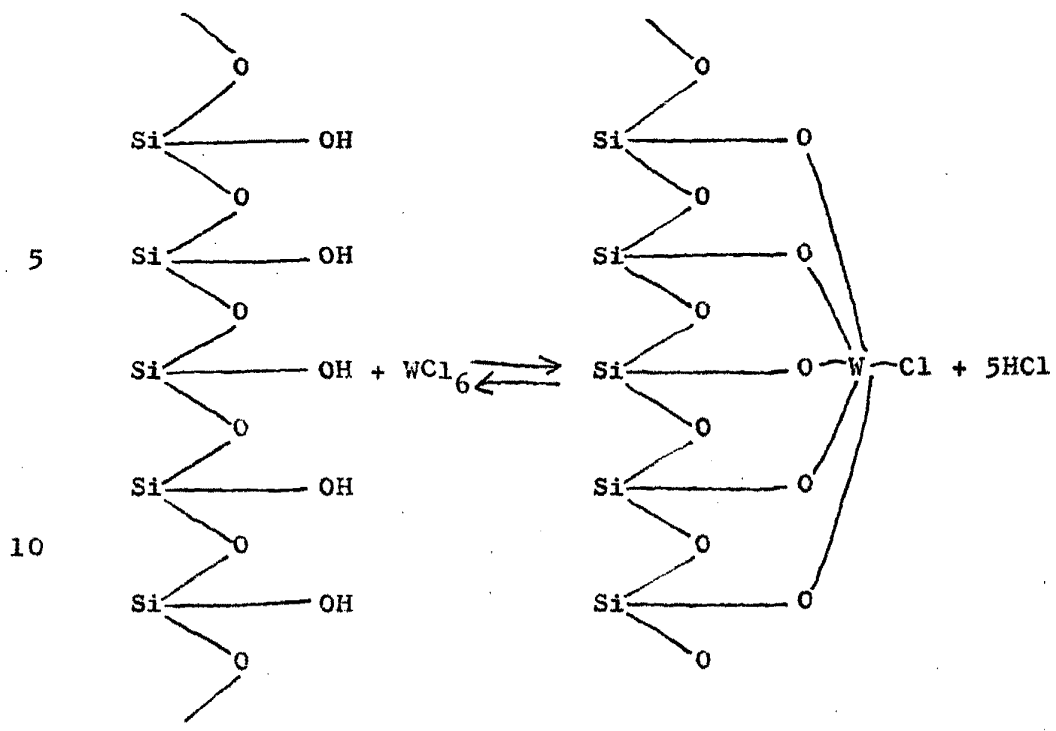
Ecuación 4





263453

Ecuación 5



15 Por otra parte, si se introduce más compuesto de metal de transición del que reaccionará en las condiciones de reacción utilizadas, el exceso se elimina, de preferencia, antes de la formación del catalizador de polimerización. Aunque el exceso puede eliminarse por extrac-

20 ción, evidentemente es más conveniente evitar nuevas operaciones.

Los compuestos organo-metálicos adecuados al objeto del presente invento son cualesquiera de los compuestos que responden a la fórmula general:



en la que M es un metal elegido de los grupos I, II ó III de la tabla periódica; M' es un metal del grupo I de la Tabla Periódica; v es igual a 0 ó 1; cada X representa un halógeno; n es igual a 0, 1, 2 ó 3; cada R

30

263433



es cualquier radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno; y es igual a 1, 2, 3 ó 4; y en la que y-n es igual, por lo menos, a 1.

Entre los compuestos de un solo metal del grupo I, II ó III que son apropiados en la práctica del invento, se incluyen los compuestos que responden a la fórmula - subgenérica:



en la que M es un metal del grupo I, II ó III, como el litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cobre, cinc, cadmio, mercurio y galio, en la cual, k es igual a 1, 2 ó 3, dependiendo de la valencia de M, valencia que a su vez depende del grupo particular (esto es I, II ó III) al que pertenece M; y en la que cada R puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente. Entre los ejemplos de grupos R adecuados se incluyen un radical arilo alcarilo, un radical hidrocarbonado alifático o derivado, como el alcohilo, cicloalcoholalcoholo, cicloalquenilalcoholo, arilalcoholo, cicloalcoholo, alcoholcicloalcoholo, arilcicloalcoholo, cicloalcoholalquenilo.

Entre los ejemplos específicos de grupos R para sustituir en la fórmula anterior se incluyen el metilo, etilo, n-propilo, isobutilo, n-amilo, isoamilo, hexilo, n-octilo, n-dodecilo y análogos; 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo y análogos; ciclopentilmetilo, ciclohexiletilo, ciclopentiletilo, metilciclopentiletilo, 4-ciclohexeniletilo y similares; 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, α -naftiletilo, metilnaftiletilo y similares; ciclopentilo, -



28 3453
ciclohexilo, 2,2,1-bicicloheptilo y análogos; metilci-
clopentilo, dimetilciclopentilo, etilciclopentilo, me-
tilciclohexilo, dimetilciclohexilo, etilciclohexilo, -
isopropilciclohexilo, 5-ciclopentadienilo y análogos; -
5 fenilciclopentilo, fenilciclohexilo y los correspondien-
tes derivados naftílicos de los grupos cicloalcohilo y_
similares; fenilo, toliilo, xililo, etilfenilo, xenilo,-
naftilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, etilnaftilo y ci-
clohexilfenilo.

10 Sin embargo, se prefieren, en general, los organo-
-compuestos de los grupos I, II y III, como el metil- y
butil-litio, pentenilsodio, diexilmercurio, dialilmagne-
sio, dietilcadmio, bencilpotasio, divinilmagnesio, di-p-
-tolilmercurio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, metil-
15 fenilmercurio, diisobutiletilboro, dietilcadmio, di-n-
butilcinc y tri-n-amilboro y, en particular, los alumi-
nio-alcoholes, como el trihexilaluminio, trietilaluminio,
trimetilaluminio y, en particular, el triisobutilalumi-
nio.

20 Además, son, asimismo, preferidos los mono-organo
halogenuros e hidruros de los metales del grupo II y -
los mono- ó di-organo-halogenuros e hidruros de los me-
tales del grupo III que satisfacen la fórmula general -
anterior. Son ejemplos específicos de dichos compuestos
25 el bromuro de diisobutilaluminio, dicloruro de isobutil-
boro, cloruro de metilmagnesio, yoduro fenilmercúrico,-
cloruro de etilberilio, bromuro de etilcalcio, cloruro_
hexilcúprico, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de
metilcadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberi-
30 lio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio,

263453



hidruro de butilcinc, hidruro de dicloroboro, hidruro -
de dibromoaluminio e hidruro de bromocadmio.

Asimismo, son, generalmente, adecuados los com-
puestos que comprenden un compuesto de un metal del gru-
5 po I, II ó III en forma de complejo con un compuesto de
un metal del grupo I, si satisfacen la fórmula general
anterior. Son ejemplos de dichos compuestos el tetrae-
til-litio aluminio, tetrahexil-litio aluminio, cloruro-
de trihexilpotasio aluminio, bromuro de trietil-litio -
10 aluminio, tributilsodio cinc, tributil-litio cinc, hi-
druro de trioctadecilpotasio aluminio, difenildilitio y
difenilpotasio litio.

Aunque se aprecia que cuando R, en la fórmula ge-
neral anteriormente definida, no comprende, por lo me-
15 nos, un radical hidrocarbonado, los compuestos de un me-
tal del grupo I, II y III del presente invento no pue-
den designarse normalmente como compuestos organo-metá-
licos, los compuestos a los que falta, por lo menos, un -
radical hidrocarbonado representan un número relativa-
20 mente tan pequeño referido al total de compuestos inclui-
dos en dicha fórmula general, que para el objeto del -
presente invento se pretende que estos compuestos que--
den incluidos en el término genérico de compuesto orga-
no-metálico. Por consiguiente, en la Memoria y en las -
25 reivindicaciones, se pretende y debe, por tanto, enten-
derse que el término compuesto organo-metálico se refie-
re a todos los compuestos incluidos dentro de la fórmu-
la general anteriormente definida.

Empleando los catalizadores de este invento, la -
30 polimerización de los materiales olefínicos de partida

263453



puede realizarse en ausencia de líquidos, disolventes o diluyentes, por ejemplo, en fase gaseosa, pero, en general, es más fácil efectuar la polimerización en presencia de un medio de reacción líquido esencialmente inerte que actúe como disolvente parcial del monómero, disolvente del compuesto organo-metálico, como agente cambiador de calor y como medio de transporte líquido para apartar los productos de polimerización normalmente sólidos en forma de dispersión del reactor de polimerización, permitiendo así, de modo eficaz y continuo, llevar a cabo las operaciones de polimerización. Por consiguiente, es preferible introducir en la zona de reacción un medio de reacción líquido inerte.

Diversos tipos de hidrocarburos o sus mezclas, que sean líquidos y esencialmente inertes en las condiciones de polimerización del presente proceso, constituyen medios líquidos de reacción apropiados. Por lo tanto, son apropiados para el objeto del presente invento diversos tipos de hidrocarburos saturados, como los alcanos o cicloalcanos puros o mezclas disponibles comercialmente, exentas de impurezas perjudiciales. Por ejemplo, son apropiadas las naftas de primera destilación o querosenos que contengan alcanos y cicloalcanos y los alcanos líquidos o licuados, como el propano, butanos, n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, isooctano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecalinas, dimetildecalinas y análogos. Asimismo, son completamente apropiados los términos de la serie de los hidrocarburos aromáticos,

263453



como el etilbenceno, isopropilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltolueno, etilxilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, perniteno, isodureno, dietilbencenos, -- isoamilbenceno y, en particular, los hidrocarburos aromá-
5 ticos mononucleares, como el benceno, tolueno, xilenos, mesitileno y mezclas xileno-p-cimeno, y análogos. Son, asimismo, apropiadas las fracciones de hidrocarburos aromáticos obtenidas mediante la extracción selectiva de -
naftas aromáticas, de operaciones de hidroformación, co-
10 mo los destilados o colas, de las fracciones de ciclado o de operaciones de cracking, etc., y determinados al-
cohol-naftalenos que son líquidos en las condiciones de la reacción de polimerización, por ejemplo, 1-metil-naftaleno, 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y análo-
15 gos, o las fracciones producidas comercialmente que con-
tengan estos hidrocarburos y análogos.

La proporción de sólido inorgánico en partículas que ha reaccionado en su superficie a compuesto organo-
-metálico utilizada para preparar el catalizador no es,
20 en general, una característica crítica del proceso. Por otra parte, si esta proporción se expresa como simple -
relación molar o en peso pueden no ser particularmente significativa porque, según se indicó anteriormente, la
eficacia de los citados sólidos que han reaccionado en-
25 la superficie (sobre base de peso o molar) depende gran-
demente de la proporción de halogenuro de metal de tran-
sición, combinado químicamente con ellos, y del modo en que se combine químicamente cada átomo de metal de tran-
sición. Por consiguiente, con objeto de que sea más sig-
30 nificativa, la relación entre los componentes del cata-

263453



lizador debe expresarse como función de la cantidad del compuesto del metal de transición que haya reaccionado con la superficie del sólido finamente dividido. De la experiencia hemos deducido que es preferible una relación molar de 0,1 a 3 moles del compuesto organo-metálico por mol de metal de transición, combinado químicamente con la superficie del sólido finamente dividido.

La cantidad de catalizador, es decir comprendiendo tanto el sólido finamente dividido reaccionado en la superficie y el compuesto organo-metálico, que ha de utilizarse en la reacción de polimerización puede variar, dependiendo la proporción exacta elegida de la velocidad de polimerización que se desee, de la geometría de la zona de reacción, de la composición del material olefínico de que se trate, de la temperatura y de otras variables de la reacción. Debe destacarse que, en general, la eficacia de los catalizadores del presente invento es extraordinariamente elevada y, por consiguiente, la cantidad total de catalizador que ha de emplearse referida al peso del material de partida es muy pequeña, particularmente, cuando (a) se haya utilizado como sólido inorgánico un óxido de tamaño de partícula muy fina y (b) la reacción del halogenuro de metal de transición se haya realizado de tal manera que deje, por lo menos, dos átomos de halógeno sobre cada átomo de metal de transición.

Las impurezas perjudiciales en el medio de reacción hidrocarbonado líquido pueden neutralizarse eficazmente antes de la formación en el mismo, o adición al mismo, del catalizador o componentes del catalizador,

263453



por tratamiento del medio líquido con un metal-alcoholo.

Los materiales olefínicos de partida pueden purificarse por cualquier sistema conocido, por ejemplo, haciendo burbujear dichos materiales a través de una solución de un metal alcoholo en un disolvente hidrocarbonado antes de su introducción en el reactor de polimerización.

El control de temperatura durante el transcurso del proceso de polimerización puede conseguirse fácilmente cuando se utiliza un diluyente líquido hidrocarbonado, debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa líquida que tiene una capacidad calorífica relativamente elevada. El medio líquido hidrocarbonado de reacción puede enfriarse mediante intercambio de calor por la parte interior o exterior de la zona de reacción.

El tiempo de contacto o velocidad espacial empleados en el proceso de polimerización se elegirán con referencia a las otras variables del proceso, como los catalizadores que se utilicen en particular, el tipo específico de producto que se desee y el grado de conversión de olefina que se desee en una determinada operación o paso sobre el catalizador. En general, esta variable puede ajustarse fácilmente para obtener los resultados que se deseen.

Se indican a continuación una serie de ejemplos ilustrativos, que no suponen ninguna limitación:

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción de vidrio de 500 ml, de tres bocas, se añaden 10 g de "CAB-O-SIL", una

263453



sílice pirógena producida por Cabot Corporation, -
Boston, Massachusetts, EE.UU., que tenía un diáme-
tro medio de partícula de unas 20 milimicras y un
contenido en grupos hidroxilo (referido a la pérdi-
5 da por ignición del material seco) en la superficie
del mismo entre 2,3 y 2,7 miliequivalentes / -
gramo, aproximadamente. Dicho recipiente de reac-
ción se colocó, a continuación, en una estufa de
deseccación a vacío, calentada a una temperatura -
10 de unos 110° C durante unas 12 horas. A continua-
ción, el recipiente se cerró herméticamente sin -
exponer dicha sílice a la atmósfera y se introdu-
jeron en el citado recipiente 9,8 milimoles de te-
tracloruro de titanio y 200 mililitros de isoocta-
15 no. El recipiente se agitó después continuamente
y se calentó y mantuvo a la temperatura de refluj-
o del isooctano durante un período de 2,3 horas,
mientras que el HCl producido se eliminó continua-
mente arrastrándolo del recipiente de reacción -
20 con nitrógeno purificado. A continuación, se de-
terminó la extensión de la reacción entre el te-
tracloruro de titanio y la sílice, determinando -
la cantidad de HCl eliminada del recipiente por -
la corriente del nitrógeno y ensayando en el lí-
25 quido contenido en el recipiente la ausencia de -
tetracloruro de titanio y se encontró que dicha -
sílice tenía 9,8 miliátomos de titanio, química-
mente unido a su superficie. 0,25 g de esta sílice
que ha reaccionado en su superficie, que conte-
30 nían, aproximadamente, 0,25 miliátomos de titanio



15453

5 en su superficie, puestos en suspensión en unos -
12 ml de isooctano se transvasaron, sin exposición
a la atmósfera, de este recipiente de reacción a
un segundo recipiente de reacción de vidrio de -
10 500 ml, de tres bocas, que había sido evacuado pre-
viamente con nitrógeno seco. Se introdujeron en-
tonces en este segundo recipiente 88 ml de isooctano y el recipiente se saturó con etileno. Segui-
damente, se añadieron 0,25 milimoles de triisobu-
til-aluminio y el contenido de dicho segundo reci-
piente de reacción se agitó continua y enérgica-
mente, haciendo pasar continuamente etileno, a -
través del recipiente de reacción, a una veloci-
dad algo mayor que la del consumo durante unas 4
15 horas. Se analizaron los productos de reacción y
se encontró que se habían producido 37,2 g de po-
lietileno, que tenía una densidad de 0,96, aproxi-
madamente. El producto polímero era un material -
en forma de polvo y se encontró que tenía un pun-
to de fusión cristalino de, aproximadamente, 130-
20 135º C. Se encontró, además, que no se había con-
vertido nada del etileno en producto normalmente
líquido.

Ejemplo 2

25 Este ejemplo fué una repetición del Ejemplo 1, ex-
cepto que no se secó la sílice antes del trata-
miento con el tetracloruro de titanio. Asimismo,-
aunque el tratamiento de la sílice con el tetra-
30 cloruro de titanio tuvo lugar en atmósfera de ni-



263453

trógeno, el recipiente de reacción no se barrió -
contínuamente con una corriente de nitrógeno, co-
mo se hizo en el ejemplo 1, y, por consiguiente, -
no se eliminó nada de HCl del recipiente durante
5 el período en que tuvo lugar el tratamiento. El -
tratamiento se llevó a cabo a temperatura ambien-
te durante 30 minutos. El catalizador se formó en
tonces como en el ejemplo 1 y se utilizó en una -
reacción de polimerización como la del ejemplo 1.
10 Se analizaron los productos de reacción y se en-
contró que se habían producido solamente 4,9 g de
polietileno.

Ejemplo 3

15 Este ejemplo fué una repetición del ejemplo 2, ex-
cepto que (a) durante el tratamiento de la sílice
con el tetracloruro de titanio, el recipiente de_
reacción se barrió continuamente con una corrien-
te de nitrógeno y (b) el tratamiento se llevó a -
20 cabo a 100° C durante 30 minutos en vez de a tem-
peratura ambiente. Después de la formación del ca-
talizador y del empleo del mismo en una reacción_
de polimerización, todo ello según se describió -
en el ejemplo 1, se analizó el producto de reac-
25 ción. Se encontró que se habían producido 5,1 g -
de polietileno.

Ejemplo 4

30 En un recipiente de reacción de vidrio de tres bo-
cas, de 1000 ml, se añadieron 10 g de óxido magné

263453



sico, que tenía un diámetro medio de partícula de una micra, aproximadamente, y un contenido en grupos hidroxilo en la superficie de, aproximadamente, 0,5 miliequivalentes por gramo. Dicho recipiente de reacción se colocó a continuación en una estufa calentada a una temperatura de unos 110^o C durante unas 12 horas. A continuación, el recipiente se cerró herméticamente, sin exposición del óxido magnésico a la atmósfera, y se introdujeron en el citado recipiente tres milimoles de tricloruro de molibdeno y 500 mililitros de benceno. El recipiente se calentó, a continuación, y se mantuvo a la temperatura de reflujo del benceno durante un período de 4 horas, mientras que el HCl producido se arrastró continuamente del recipiente de reacción con nitrógeno purificado. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el óxido magnésico y el tricloruro de molibdeno, determinando la cantidad de HCl eliminada del recipiente y ensayando la ausencia en el benceno de tricloruro de molibdeno y se encontró que dicho óxido magnésico tenía 3 miliátomos de molibdeno combinados en la superficie. Un gramo de este óxido magnésico tratado, que contenía aproximadamente 0,3 miliátomos de molibdeno unidos a la superficie de la misma, en suspensión en unos 100 mililitros de benceno se transvasó, a continuación, de este recipiente de reacción a una bomba de acero inoxidable de 425 ml, que se había lavado previamente con nitrógeno seco, y se

283453



5 saturó, a continuación, dicha bomba con isobutile
no. A continuación, se añadieron un milimol de li
tio-butilo, 20 g de buteno-1 líquido y 10 g de -
isopreno líquido y el contenido de la bomba se a-
gitó, de modo continuo y enérgico, durante unas -
10 horas. Se analizaron los productos de reacción
y se encontró que se habían producido 10 g de un_
copolímero de buteno-1 e isopreno.

Ejemplo 5

10

En un recipiente de reacción de vidrio de tres bo
cas de 1000 ml, se añadieron 10 g de "Alon", una_
alúmina pirógena fabricada por la Deutsche Gold -
Und Silber-Scheideanstalt Vormaldis Roesaler, Ale-
mania, que tiene un diámetro medio de partícula -
15 de, aproximadamente, 10-40 milimicras. El citado_
recipiente de reacción se coloca, a continuación,
en una estufa, calentada a una temperatura de unos
110° C, durante unas 12 horas. A continuación, el
20 recipiente se cierra herméticamente sin exposi- -
ción de dicha alúmina a la atmósfera y se introdu
cen en el citado recipiente 11 milimoles de cloru
ro férrico y 530 mililitros de benceno. El reci-_
piente se cañenta, a continuación, y se mantiene
25 a 80° C durante un período de 10,5 horas, mientras
que el HCl producido se arrastra continuamente del
recipiente de reacción con nitrógeno purificado.
A continuación, se determina la extensión de la -
reacción entre la alúmina y el cloruro férrico,
30 determinando la cantidad de HCl eliminada del re-

26 34 53



5 recipiente y encontrando que dicha alúmina tiene 11
miliátomos de hierro combinados en la superficie.
2,0 g de esta alúmina tratada, que contiene apro-
ximadamente 2,1 miliátomos de hierro combinado en
la superficie, en suspensión en unos 100 ml de -
benceno, se transvasa, a continuación, de este re-
cipiente de reacción a una bomba de acero inoxid-
10 ble, de 425 ml, que se había lavado previamente -
con nitrógeno seco. Seguidamente, la bomba se car-
ga con etileno a una presión de 21 kg/cm². A con-
tinuación, se añaden 2 milimoles de aluminio-trie-
tilo y el contenido de la bomba se calienta a una
temperatura de unos 80º C y se agita continua y -
enérgicamente durante unas 82 horas. Los produc-
15 tos de reacción se analizan, encontrándose que se
han producido unos 10 g de polietileno.

Ejemplo 6

20 En un recipiente de reacción de vidrio de tres bo-
cas de 1000 ml se añaden 10 g de "P-25", un óxido
de titanio pirógeno producido por la Deutsche --
Gold-Und Silber-Scheideanstalt Vormal's Rosaler, -
Alemania, que tiene un diámetro medio de partícu-
la de unas 20 milimicras y un contenido de grupos
25 hidróxilo en la superficie (determinado mediante
la pérdida por calcinación del óxido de titanio -
seco) entre 1 y 1,4 miliequivalentes por gramo, a
proximadamente. Dicho recipiente de reacción se -
coloca a continuación en una estufa calentada a -
30 una temperatura de unos 110º C, durante unas 12 -

263453



horas. A continuación, el recipiente se cierra -
herméticamente, sin exposición de dicho óxido de_
titanio a la atmósfera, y se introducen en dicho_
recipiente 3 milimoles de heptayoduro de tecnecio
5 y 500 ml de benceno. El recipiente se calentó, a_
continuación, y se mantuvo a la temperatura de re_
flujo del benceno durante un período de 4 horas,-
arrastrando continuamente el Hl producido del re-
cipiente de reacción con nitrógeno purificado. A_
10 continuación, se determinó la extensión de la --
reacción entre el óxido de titanio y el heptayodu-
ro de tecnecio, determinando la cantidad de Hl -
eliminada del recipiente y ensayando la ausencia_
de heptayoduro de tecnecio en el recipiente, en-_
15 contrándose que dicho óxido de titanio tenía 3 mi-
liátomos de tecnecio combinados en la superficie.
Un gramo de este óxido de titanio, así tratado, -
que contenía, aproximadamente, 0,3 miliátomos de_
tecnecio combinados en la superficie, en suspen-_
20 sión en unos 50 ml de benceno, se transvasó de es-
te recipiente de reacción a una bomba de acero -
inoxidable, de 425 ml, que se había lavado previa-
mente con nitrógeno seco y la bomba se saturó con
propileno. Seguidamente, se añaden 0,3 milimoles_
25 de hidruro de litio y aluminio y 20 g de propileno
líquido y el contenido de la bomba se agita con-_
tínua y enérgicamente durante unas 10 horas. -
Se analizaron los productos de reacción y se en-_
contró que se habían producido 6 g de polipropile-
30 no.

283453



Ejemplo 7

5 En un recipiente de reacción de vidrio de 1000 ml,
de tres bocas, se añadieron 10 g de "Supercarbo-
var", un negro de humo channel fabricado por la
10 Cabot Corporation, Boston, Massachusetts, EE. UU.
que habían sido tratados con ozono a una tempera-
tura de unos 25º C durante unas 20 horas, tenían
un diámetro medio de partícula de unas 14 milimi-
15 cras y un contenido en grupos hidroxilo en la su-
perficie de, aproximadamente, 1,6 miliequivalen-
tes por gramo. El citado recipiente de reacción
se colocó entonces en una estufa de desecación a
vacío, calentada a una temperatura de unos 110º C
20 durante unas 12 horas. Posteriormente, el reci-
piente se cerró herméticamente sin exposición de
dicho negro de humo channel a la atmósfera, y se
introdujeron en dicho recipiente 10 milimoles de
tetracloruro de titanio y 500 mililitros de isooctano.
25 El recipiente se agitó después de modo con-
tínuo y se calentó y se mantuvo a la temperatura
de reflujo del isooctano durante un período de 5
horas, mientras que el HCl producido se apartó
contínuamente haciendo pasar por el reactor nitró-
30 geno purificado. Seguidamente, se determinó la ex-
tensión de la reacción entre el tetracloruro de
titanio y el negro de humo, determinando la canti-
dad de HCl eliminada del recipiente por la corrien-
te de nitrógeno y ensayando en el líquido conteni-
do en el recipiente la ausencia de tetracloruro
de titanio, y el citado negro de humo channel se

263453



5 encontró que tenía un total de 10 miliátomos de -
titanio unidos químicamente a la superficie. 0,5_
g de este negro de humo channel que ha reacciona-
do en la superficie, que contenía, aproximadamen-
te, 0,5 miliátomos de titanio en la superficie, -
en suspensión en unos 24 mililitros de isooctano,
se transvasaron, a continuación, sin exposición a
la atmósfera, de este recipiente de reacción a un
10 recipiente de reacción de vidrio, de tres bocas,-
de 500 mililitros, que se había lavado previamen-
te con nitrógeno seco. Se introdujeron entonces -
en este segundo recipiente 100 mililitros de isooctano y el recipiente se saturó con etileno. Segui-
15 damente, se añadieron 0,5 milimoles de triisobutil
aluminio y el contenido del citado segundo reci- -
piente de reacción se agitó continua y enérgica- -
mente y se hizo pasar continuamente etileno a tra-
vés del recipiente de reacción, a una velocidad -
algo mayor de la del consumo, durante unas 4 horas.
20 Se analizaron los productos de reacción y se encon-
tró que se habían producido 27,5 g de polietileno,
que tenía una densidad de, aproximadamente, 0,96.
El producto polímero era un material pulverulento
y se encontró que tenía un punto de fusión de, -
25 aproximadamente, 130-135° C. Se encontró, además,-
que no se había convertido nada de etileno en un -
producto normalmente líquido.

Ejemplo 8

30 En un recipiente de reacción de vidrio de tres bo

263453



cas de 500 mililitros se añadieron 5 g de sílice "CAB-O-SIL". Dicho recipiente de reacción se colocó a continuación en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de unos 110° C durante unas 12 horas. A continuación, el recipiente se cerró herméticamente, sin exposición de dicha sílice a la atmósfera y se introdujeron, en el mencionado recipiente, 5 milimoles de tricloruro de vanadio y 8 mililitros de metanol. El recipiente se agitó entonces continuamente y se mantuvo a temperatura ambiente durante un período de 2 horas, mientras el HCl producido se apartó continuamente haciendo pasar por el recipiente de reacción nitrógeno purificado. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el tricloruro de vanadio y la sílice, determinando la cantidad de HCl eliminada del recipiente por la corriente de nitrógeno y ensayando en el líquido contenido en el recipiente la ausencia de tricloruro de vanadio y se encontró que dicha sílice tenía 5 miliátomos de vanadio en la superficie de la misma. El recipiente se trató, a continuación, con una corriente de nitrógeno seco, pero calentado, hasta que se ha evaporado todo el metanol. A continuación, se añadieron al recipiente 250 mililitros de isooctano, produciendo en el mismo una suspensión. 100 mililitros de esta suspensión que contenían, aproximadamente, 2 miliátomos de tricloruro de vanadio, combinados en la superficie de 2 g de sílice, se transvasaron, a continua

203453



ción, de este recipiente de reacción a una bomba
de acero inoxidable de 500 mililitros, que se ha-
bía lavado previamente con nitrógeno seco. A con-
tinuación, se añadieron 2 milimoles de aluminio -
5 triisobutilo y 120 g de butadieno líquido y la bom-
ba se agitó continuamente en un baño maría a 50°C
durante unas 90 horas. Se analizaron los productos
de reacción y se encontró que se habían producido
36 g de butadieno.

10 En una forma de realización del presente invento,
se introduce hidrógeno en la zona de reacción durante -
la reacción de polimerización. La introducción de hidró-
geno no es esencial pero, en general, mejora considera-
blemente el rendimiento y produce una mayor proporción_
15 de producto soluble en xileno. Asimismo, puede hacerse
variar, en general, el peso molecular del producto, va-
riando la cantidad de hidrógeno utilizado. Aunque no se
comprende de modo completo la función exacta del hidró-
geno y no se tiene, por tanto, la intención de limitar-
20 se a esta explicación, se supone que el hidrógeno sirve
como agente de traslado de cadenas, favoreciendo con -
ello la disociación de las cadenas de polímero de los -
puntos de polimerización del catalizador y favoreciendo
la iniciación y formación de nuevas cadenas de polímero
25 en dichos puntos del catalizador.

Se ha descubierto, asimismo, que el trabajo rela-
tivamente laborioso de secar el sólido inorgánico, por_
ejemplo, por tratamiento en una estufa de vacío, puede_
obviarse, de modo ventajoso, introduciendo dicho sólido
30 en un medio hidrocarbonado de preferencia el mismo me-

263453



5 dio en el que haya de formarse el catalizador y desti-
lar la mezcla para eliminar la humedad de la misma. Este
procedimiento es ventajoso porque (a) el sólido y el me-
dio hidrocarbonado se purifican simultáneamente y (b) se
elimina, en gran parte, el peligro de una nueva impurifi-
cación posterior del sólido o del medio hidrocarbonado,
ya que el catalizador puede formarse en el mismo reci-
piente de reacción,

10 Cualquiera de los medios hidrocarbonados, anterior-
mente citados, son adecuados para el procedimiento de se-
cado por destilación, siempre que (a) tengan un punto de
ebullición superior al del agua o (b) formen una mezcla
aceotrópica con el agua. Así, el benceno, isooctano y to-
lueno son totalmente apropiados.

15 A continuación, se indica un ejemplo ilustrativo,-
que no supone ninguna limitación:

Ejemplo 9

20 En un recipiente de reacción, de vidrio, de 2000 -
mililitros, de tres bocas, se introducen 20 g de -
sílice "CAB-O-SIL" y 1000 mililitros de benceno.
El recipiente se calienta, a continuación, y se man-
tiene a la temperatura de ebullición de la mezcla
hasta que ha destilado del sistema toda la humedad.
25 El recipiente de reacción se cierra, a continua- -
ción, herméticamente y se introducen en el mismo -
19,6 milimoles de tetracloruro de titanio. Seguida-
mente, el recipiente se mantiene a la temperatura
de reflujo del benceno durante un periodo de 4 -
30 horas, mientras que el HCl producido se separa con

263453



tínuamente haciendo pasar por el reactor nitrógeno
purificado. A continuación, se determina la exten-
sión de la reacción entre el tetracloruro de tita-
nio y el HCl, determinando la cantidad de HCl eli-
minado del recipiente por la corriente del nitróge
5 no y ensayando el contenido en tetracloruro de ti-
tanio del líquido que sobrenada, encontrándose que
la citada sílice tiene 19,6 miliátomos de titanio,
químicamente unidos a la superficie de la misma.
10 Un gramo de esta sílice que contiene, aproximada-
mente, un miliátomo de titanio unido químicamente
a su superficie, en suspensión en unos 51 milili-
tros de benceno, se transvasa, a continuación, sin
exposición a la atmósfera, de este recipiente de -
15 reacción a un autoclave de 1000 mililitros, con -
agitación, que se había lavado previamente con ni-
trógeno seco. Se introducen entonces en el autocla
ve 260 mililitros de benceno, 136 kg de hidrógeno y
46 kg de etileno. Seguidamente, se añade 1 milimol
20 de triisobutil-aluminio, se calienta el autoclave
a 60° C y se continúa la operación durante, aproxi
madamente, 0,5 horas. Los productos de reacción se
analizaron y se encontró que se habían producido -
128,9 g de polietileno, que tenía un peso molecu-
25 lar medio de, aproximadamente, 100.000 y un índice
de fusión de, aproximadamente, 1,35.

Operaciones de polimerización esencialmente
análogas a la anterior, excepto que se llevaron a
cabo en ausencia de hidrógeno, produjeron un polí
30 mero que tenía un peso molecular medio superior a

263453



1000.000 y un índice de fusión, aproximadamente, de 0.

Es de destacar que, controlando (a) el número de grupos hidroxilo presentes en la superficie del sólido inorgánico (b), la proporción de halogenuro de metal de transición que reacciona con el sólido inorgánico y (c) la temperatura dentro de los límites citados anteriormente, podemos producir los componentes sólidos inorgánicos del catalizador del presente invento, que tengan directamente unidos químicamente a la superficie del sólido inorgánico átomos halogenados de un metal elegido del grupo que consta de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIII, en los que las estructuras superficiales resultantes son relativamente uniformes, ya que la proporción predominante de dichos átomos de metal halogenado tiene el mismo número de átomos de halógeno unidos al mismo. Dichos componentes del catalizador son muy útiles porque cuando se utilizan junto con compuestos organo-metálicos apropiados para polimerizar los monómeros del presente invento, se caracterizan por una especificidad relativamente elevada, ya que tienen tendencia a producir polímeros excepcionalmente homogéneos, esto es, polímeros que poseen una cristalinidad excepcionalmente elevada, un estrecho margen de peso molecular, etc.

Los polímeros producidos mediante el procedimiento del presente invento pueden someterse a los tratamientos posteriores que puedan ser convenientes para hacerlos apropiados para determinados usos o para comunicar las propiedades que se deseen. Así, los polímeros pueden someterse a la extrusión, triturarse mecánicamente, laminarse

26 34 53



o moldearse o convertirse en esponjas o latex. Asimismo, pueden incorporarse en las poliolefinas antioxidantes, estabilizantes, cargas como el negro de humo y la sílice, agentes de extensión, plastificantes, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc.

Asimismo, los polímeros producidos, mediante el procedimiento del presente invento, en especial, los polímeros que poseen viscosidades específicas elevadas, pueden mezclarse con los polietilenos de peso molecular inferior para comunicarles rigidez u otras propiedades que se deseen. Los productos resinosos sólidos, producidos mediante el procedimiento del presente invento, pueden, asimismo, mezclarse en todas proporciones con los aceites hidrocarbonados, ceras, con polibutilenos de peso molecular elevado y con otros materiales orgánicos. Pequeñas proporciones, entre 0,01 y 1%, aproximadamente, de los diversos polímeros producidos mediante el procedimiento del presente invento, pueden disolverse o dispersarse en los aceites lubricantes hidrocarbonados para aumentar la V.I. y disminuir el consumo de aceite cuando se emplean en motores los aceites compuestos. Los productos de polimerización que tienen pesos moleculares, de 50.000 ó más, pueden emplearse en pequeñas proporciones para aumentar considerablemente la viscosidad de los aceites hidrocarbonados líquidos fluídos y como agentes de gelificación de dichos aceites.

Los polímeros producidos mediante el presente procedimiento pueden someterse, asimismo, a tratamientos químicos modificadores, como la halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación por

263453



tratamiento con cloruro de sulfurilo o mezclas de cloro
y dióxido de azufre, sulfonación y otras reacciones a -
las que puedan someterse los hidrocarburos. Los políme-
ros de nuestro invento pueden también someterse al en-
5 trecruzamiento para dar lugar a un aumento de la tempe-
ratura de reblandecimiento, etc.

Evidentemente, pueden realizarse muchos cambios -
en los ejemplos anteriormente descritos y en el procedi-
miento sin salirse de los límites del invento. Por ejem-
10 plo, aunque sólo se han citado los cloruros y yoduros -
de los metales de transición en los ejemplos anteriores,
también son apropiados para el objeto del presente in-
vento los bromuros y fluoruros de metales de transición.
Por ejemplo, el tetrabromuro de titanio es perfectamente
15 apropiado.

Asimismo, los óxidos metálicos coprecipitados o -
co-formados pirogénicamente o los óxidos metálicos co-
formados o mezclados con otros compuestos son apropia-
dos para el objeto del presente invento. Debe hacerse -
20 observar que se pretende y debe entenderse que para el
objeto de la presente memoria y reivindicaciones, adjun-
ta a la misma, el término óxido metálico incluye la sí-
lice.

Por consiguiente, se pretende que la descripción_
25 anterior se considere como ilustrativa y, de ningún mo-
do, debe limitar el alcance del invento.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en E.U.A., el 13 de Enero de 1960, bajo el número_
2861; 12 de Marzo de 1960, nº 11961; 18 de Marzo de 1960;
30 nº 15815; 11 de Abril de 1960, nº 21110, se acoge a los

263453



beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre -
Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
10 sentan para que sean objeto de ésta solicitud de Paten-
te de Invención en España por VEINTE años, son los si-
guientes:

12.- Procedimiento para producir un componente ca-
talizador de polimerización, que comprende hacer reac-
15 cionar, mientras se retiran de modo continuo los subpro-
ductos gaseosos de la reacción a temperaturas de entre_
0º C aproximadamente y 300º C aproximadamente durante -
períodos que oscilan desde unas 10 horas a 1 minuto -
aproximadamente, siendo mayor la temperatura usada cuan-
20 to más corto sea el tiempo requerido, un sólido inorgá-
nico finamente dividido en forma de partículas y que -
tiene grupos hidroxilo sobre su superficie y un compues-
to que se atiene a la fórmula TO_aX_b , donde T es un me-
tal de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa, y VIII; O es oxí-
25 geno; a es 0, 1 ó 2; cada X es cualquier halógeno y B -
es un entero de 1 a 6.

22.- El procedimiento del punto 12, en el cual
el sólido inorgánico en partículas finamente dividido -
está sustancialmente libre de humedad.

30 32.- El procedimiento del punto 12, en el cual

263453



dicho sólido finamente dividido es un óxido metálico.

52.- El procedimiento del punto 12, en el cual dicho sólido finamente dividido es un óxido metálico pirógeno.

5 62.- El procedimiento del punto 12, en el cual dicho sólido finamente dividido se elige del grupo consistente en sílice, alúmina y óxido de titanio.

10 72.- El procedimiento del punto 12, en el cual dicho sólido inorgánico finamente dividido es sílice pirógena.

82.- El procedimiento del punto 12, en el cual dicho sólido inorgánico finamente dividido es negro de humo.

15 92.- PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN COMPONENTE DE CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN.

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]

E.F.G. *[Handwritten initials]*