

3 02 678

31 JUL 1964

P.- 27.031

Casos S.63/25, S.64/2 y
S.63/25-S.64/2 combinados



31 JUL

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

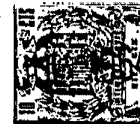
a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga establecida en
33, Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y LA
COPOLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS"

El presente invento se refiere a un procedimiento de
polimerización y de copolimerización de las olefinas en
presencia de catalizadores sólidos nuevos.

5 En la patente belga 552.550, se ha propuesto polime-
rizar el etileno en presencia de un catalizador consti-
tuido por un compuesto organometálico y por un derivado
de un metal de transición, depositados sobre un soporte
inerte tal como el carburo de silicio, el fosfato de cal-
cio, el carbonato de magnesio o de sodio.

10 La patente francesa 1.291.788 muestra la polimeriza-



ción de las olefinas en presencia de una sal de un metal de los grupos III, IV, V u VIII de la tabla periódica, depositada sobre un soporte constituido por un cloruro inorgánico de estructura romboédrica, que no contiene átomos de oxígeno. Este catalizador se utiliza con un cocatalizador organometálico.

En los procedimientos citados más arriba, el catalizador no está unido químicamente al soporte: está simplemente depositado en su superficie.

La polimerización y la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador en el cual un compuesto de un metal de transición está unido químicamente a su soporte, se describe en la patente francesa 1.306.453. Este catalizador es preparado por la reacción de un compuesto organometálico con una combinación de un metal de transición que está asociado químicamente a un fosfato inorgánico que contiene uno o varios grupos hidroxilos unidos a su molécula y/o agua de cristalización.

Los catalizadores de este tipo presentan propiedades particulares que dependen mucho de la naturaleza del soporte.

Se ha descubierto actualmente que utilizando soportes de reacción de un tipo nuevo, se obtienen catalizadores que poseen propiedades inesperadas y particularmente interesantes.

El procedimiento según el invento consiste en efectuar la polimerización o la copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador obtenido activando por un compuesto organometálico el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un

302678



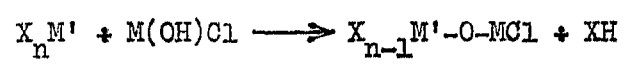
31 JUL

soporte sólido constituido por un hidroxicloriguro de un metal bivalente.

Un hidroxicloriguro de un metal bivalente M, que responde a la fórmula M(OH)Cl, se utiliza a título de soporte de reacción. Se emplean de preferencia los hidroxicloriguros que poseen una estructura laminar con apilamiento compacto de los aniones. Los hidroxicloriguros de magnesio, de calcio, de cadmio, de cinc y de hierro responden especialmente a esta condición.

Estos hidroxicloriguros pueden ser preparados según los métodos clásicos, por ejemplo partiendo de los cloriguros y de los óxidos o hidróxidos de los metales bivalentes. Después de la reducción en finas partículas y secado a fondo, pueden ser utilizados para la reacción con los compuestos de metales de transición.

La fijación química de los compuestos de metales de transición se efectúa por medio de los grupos OH. Si M' representa un metal de transición y X un grupo reactivo monovalente fijado sobre M', la reacción puede representarse como sigue:



Se observará sin embargo que el hecho de que esta reacción sea posible no es una condición suficiente para la obtención de un catalizador activo: todos los compuestos de metales bivalentes que contienen grupos OH no convienen. Así, cuando se efectúa la reacción de fijación, en condiciones idénticas con otros compuestos hidroxilados, tales como hidróxidos, por ejemplo, se obtienen catalizadores inactivos.

302678

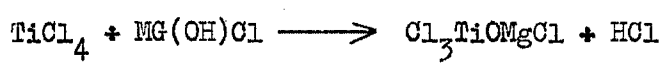
5 JUL



Conviene, pues, subrayar que la naturaleza del compuesto inorgánico hidroxilado utilizado para la fijación del compuesto de un metal de transición, ejerce una influencia preponderante sobre la actividad del catalizador. En estas condiciones, la elección de un hidroxiclорuro de un metal bivalente aparece como una de las características esenciales del invento.

En cuanto a los compuestos de metales de transición utilizables para la preparación de los catalizadores, se elegirán entre aquéllos que contienen radicales que presentan una buena reactividad frente a grupos hidroxilos. Se pueden utilizar especialmente halogenuros, halógeno-alcóxidos y alcóxidos de metales de los grupos IVa, Va y VIa de la tabla periódica, y más particularmente derivados del titanio y del vanadio; por ejemplo $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $VOCl_3$, VCl_5 ó $VO(OC_4H_9)_3$.

La reacción de fijación del compuesto de un metal de transición va acompañada de la liberación de productos de descomposición. Cuando el compuesto del metal de transición es un cloruro, se observa un desprendimiento de cloruro de hidrógeno, por ejemplo:



Cuando se parte de un alcóxido, existe liberación de una cierta cantidad del alcohol correspondiente. Estos compuestos así como los productos de partida en exceso, son eliminados por lavado del catalizador.

La reacción de fijación debe ser efectuada al abrigo de la humedad, por ejemplo llevando a la ebullición



una suspensión del hidroxiclорuro en un hidrocarburo tal como el hexano, el xileno o la tetralina, que contienen el compuesto del metal de transición. Se comprueba generalmente un aumento de la cantidad del compuesto de metal de transición fijado sobre el soporte, cuando se eleva la temperatura de reacción.

A partir de este momento, el elemento de transición está fijado químicamente al soporte; no puede ser eliminado por medios físicos tales como el lavado.

El catalizador así obtenido debe ser activado por puesta en contacto con un compuesto organometálico elegido entre los derivados orgánicos de los metales de los grupos I, II, III y IV de la tabla periódica y en particular con un trialcoholaluminio o un halogenuro de alcoholaluminio. La activación puede ser efectuada inmediatamente antes de la introducción de los monómeros; se puede también dejar madurar el catalizador durante un tiempo más o menos largo, a la temperatura ambiente o a una temperatura más elevada.

El procedimiento según el invento se aplica a la polimerización y a la copolimerización de las olefinas y especialmente a la fabricación del polietileno, del polipropileno y de copolímeros etileno-propileno.

Aplicados a la polimerización del etileno, los catalizadores conforme al invento permiten la fabricación de un polietileno que presenta propiedades excepcionales. Este polietileno posee especialmente una linealidad tal que contiene menos de un grupo CH_3 por 1000 átomos de carbono. No presenta ninguna traza de no saturación vinilidénica o trans-interna y solamente de 0,10 a 0,20



dobles enlaces vinílicos por 1000 átomos de carbono. El peso específico de este producto es igual o superior a 0,968 gr/cm³, lo que lo hace particularmente interesante para las aplicaciones que ponen en juego un moldeo por inyección.

5

Los catalizadores a base de hidroxiclорuros muestran actividades excepcionales para la polimerización del propileno. Estas actividades son superiores a las de los catalizadores conocidos, incluso los más activos. Los polipropilenos obtenidos poseen una cristalinidad moderada y un contenido insoluble en el heptano hirviente del orden de 35 a 50 %.

10

En cuanto al polibuteno preparado por el procedimiento que constituye el objeto del invento, se caracteriza ante todo por una isotacticidad elevada, que puede ser todavía aumentada por un envejecimiento más o menos largo del catalizador. Contenidos de 78 % y más, en polímero isotáctico insoluble en el éter, han podido ser alcanzados.

15

Por otra parte, la productividad de los catalizadores a base de hidroxiclорuros de metales bivalentes es extremadamente elevada y supera con mucho la de los catalizadores conocidos. En el caso del polibuteno, la productividad rebasa fácilmente 6.700 kr/h.gr de Ti, mientras que con catalizadores conocidos a base de TiCl₃ y de alcohol aluminio alcanza apenas 290 gr/h.gr de Ti.

25

Los copolímeros etileno-propileno producidos por el procedimiento según el invento son particularmente ricos en propileno; se caracterizan por una estructura amorfa

30



31 JU
y muy buenas propiedades de elastómero.

5 La polimerización y la copolimerización pueden ser
ejecutadas según las técnicas conocidas: en fase gaseosa,
es decir, en ausencia de todo medio líquido, disolvente
del monómero, o en presencia de un medio de dispersión
en el cual el monómero es soluble. Como medio líquido de
dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte,
el líquido en las condiciones de polimerización, o los
monómeros mismos, mantenidos en estado líquido bajo su
10 presión de saturación.

15 Para la fabricación de copolímeros elastómeros
etileno-propileno, los catalizadores según el invento
permiten operar en suspensión en los monómeros líqui-
dos y proporcionan productos granulosos fácilmente ma-
nipulables. Con la mayoría de los catalizadores conoci-
dos, se obtiene por el contrario en estas condiciones
una masa cauchosa compacta, difícil de manipular; se
está obligado entonces a operar en solución.

20 Los ejemplos que siguen, sin ser limitativos, están
destinados a ilustrar el presente invento.

Ejemplo 1

25 Se prepara hidroxiclорuro de magnesio que debe ser-
vir para la fabricación de catalizadores de polimeriza-
ción calentando a 200° C en una estufa ventilada 20 gr
de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. La masa fundida y deshidratada es molida
y luego llevada a 285° C en un tubo de cuarzo recorrido
por una corriente de nitrógeno seco.

30 El polvo de $Mg(OH)Cl$ así obtenido es puesto en sus-
pensión en xileno, que contiene $TiCl_4$ disuelto. Se lleva



a la ebullición, se filtra, se lava y se separa finalmente un sólido cuyo contenido en titanio fijado químicamente y no eliminable por lavado o cualquier otro medio físico, es de 13,7 mgr de Ti/gr de soporte.

5 730 mgr del producto así obtenido son puestos en suspensión en 1 L de hexano, en un autoclave de 3 L de acero inoxidable. Se introducen luego en esta suspensión 20 ml de una solución con 10 gr/L de $Al(iC_4H_9)_3$ en el hexano, y luego se lleva el autoclave a la temperatura de 85° C y se introduce allí etileno e hidrógeno. 10 Las presiones parciales de estos dos gases son respectivamente de 10 kgr/cm² y 10 kgr/cm².

Después de dos horas de reacción, a presión mantenida constante por la adición continua de etileno, se 15 desgasifica el autoclave y se retiran 225 gr de polietileno.

El análisis de este polietileno por espectrometría infrarroja muestra que contiene menos de 1 CH₃ por 1000 CH₂, ningún doble enlace C = C vinilidénico y transinterno y solamente 0,10 a 0,20 dobles enlaces C = C vinílicos por 1000 átomos de carbono. El peso específico 20 verdadero de este polietileno es de 0,968 gr/cm³.

Ejemplo 2

25 a) Preparación de Mg(OH)Cl

A una solución de 407 gr de MgCl₂.6H₂O en 270 ml de agua, mantenida bajo agitación, se añaden progresivamente 81 gr de MgO. Se prosigue la agitación durante tres a cuatro horas a la temperatura ambiente, luego 30 se deja reposar durante 48 h. Se somete luego la prepa-



ración a un secado a fondo a 300° C durante 24 horas.

El producto obtenido es molido y luego tamizado. Se recoge la fracción que pasa por el tamiz de 177 micras y se somete a un nuevo secado de 15 horas a 250° C, bajo corriente de nitrógeno. Al término de este tratamiento, el producto no contiene ya humedad ni oxígeno libres. Se conserva bajo atmósfera inerte.

b) Preparación del catalizador de polimerización

Se ponen en suspensión 54 gr de Mg(OH)Cl preparado como se ha indicado más arriba, en 100 mm de tetralina que contiene 9,5 gr de TiCl₄ disuelto. Se lleva la mezcla a ebullición y se calienta a reflujo durante una hora. Se lava luego el sólido separado, por medio de hexano hasta la desaparición completa de los iones Cl⁻ en el líquido de lavado. El producto se seca bajo vacío y luego se analiza: contiene 3 cmgr de Ti por gr.

741 mgr de este catalizador son puestos en suspensión en 20 ml. de hexano seco. Se añaden 67 mgr de A(C₂H₅)₃. La suspensión así obtenida se agita durante 30 minutos a 20° C. Después de esta maduración, el catalizador activado está dispuesto para las pruebas de polimerización.

c) Polimerización del propileno

La suspensión catalítica preparada como se ha indicado se introduce bajo nitrógeno en un autoclave de 1,5 l de acero inoxidable, que contiene 500 ml de hexano. Se inyectan allí 250 gr de propileno puro y se calienta a 50° C durante 4,5 horas.

Después de la desgasificación del monómero que no ha reaccionado, se vierte la suspensión de polipropileno

302678



en metanol y se agita vigorosamente. Se separa el polímero y se seca. Se recogen finalmente 179 gr de un polipropileno que posee las características siguientes:

- Viscosidad intrínseca a 140° C, 1/gr : 0,30
- 5 - Insoluble en el heptano hirviente, por 100 : 41
- Cristalinidad determinada a los rayos X,
por 110 : 22

Ejemplo 3

10 a) Preparación de Fe(OH)Cl

Se introducen en un matraz 250 gr de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 44 gr de polvo de hierro y 110 ml de agua. Se lleva la mezcla a ebullición bajo corriente de nitrógeno y se prosigue el caldeo a reflujo durante 16 horas. La sus-
15 sión de Fe(OH)Cl obtenida es desembarazada del exceso de cloruro por lavado con metanol.

El sólido separado se seca bajo vacío durante 8 horas a la temperatura ambiente y luego durante dos horas a 120° C.

20 El producto final es almacenado bajo atmósfera de nitrógeno.

b) Preparación del catalizador de polimerización

A 100 ml de xileno que contiene 9,5 gr de TiCl_4 disuelto, se añaden 72 gr de Fe(OH)Cl preparado según el
25 método descrito más arriba. Se calienta el sistema a reflujo durante dos horas; se enfría y separa el sólido. Se lava hasta la eliminación completa de los iones de cloruro en el líquido de lavado, y luego se seca bajo vacío.

30 El análisis del producto seco indica que contiene

302678



1,1 mgr de titanio por gr.

5,052 gr de este catalizador se ponen en suspensión en 20 ml de hexano; se añade 0,117 gr de $Al(C_2H_5)_3$. Se lleva la suspensión a 60° C con agitación y se deja madurar el catalizador durante 30 minutos a esta temperatura. Después de la refrigeración, el sistema catalítico está dispuesto para las pruebas de polimerización.

c) Polimerización del propileno

Se introduce la suspensión de catalizador cuya preparación se ha descrito más arriba, bajo nitrógeno, en un autoclave de 1,5 l que contiene 500 ml de hexano. Después de la inyección de 250 gr de propileno, se calienta a 50° C durante 6 horas.

Después de la desgasificación del monómero no polimerizado, lavado del polímero con metanol y secado, se obtiene 74 gr de polipropileno cuyas propiedades son las siguientes:

- Viscosidad intrínseca a 140° C l/gr : 0,37
- Insoluble en el heptano hirviendo, % : 47
- Cristalinidad determinada a los rayos X, % : 27

Ejemplos 4 a 8

Polimerización del propileno

Los resultados de las pruebas que constituyen el objeto de los ejemplos 4 a 8 efectuadas en condiciones análogas a las de los ejemplos 2 y 3, están recogidos, con éstos, en la tabla I siguiente.

302678

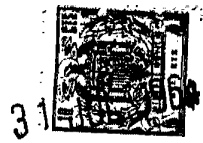


31

Tabla I - Polimerización del propileno

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| Nº del ejemplo | | | | | | | |
| <u>Catalizador</u> | | | | | | | |
| Naturaleza del soporte | Mg(OH)Cl | Fe(OH)Cl | Mg(OH)Cl | Mg(OH)Cl | Mg(OH)Cl | Fe(OH)Cl | Ca(OH) ₂ |
| Temperatura de la reacción de fijación °C | 207 | 140 | 207 | 207 | 207 | 207 | 70 |
| Contenido en titanio mgr/gr | 13 | 1,1 | 13 | 13 | 13 | 13 | 23 |
| Dosis de catalizador | 0,741 | 5,052 | 1,356 | 0,672 | 1,027 | 1,671 | 3,098 |
| Naturaleza del cocatalizador | AlEt ₃ | AlEt ₃ | AlEt ₃ | AlEt ₃ | AlEt ₃ | AlEt ₃ | AlEt ₃ |
| Dosis de cocatalizador | 0,067 | 0,117 | 0,117 | 0,058 | 0,157 | 0,109 | 0,921 |
| Relación molar Al/Ti | 2,9 | 8,5 | 2,75 | 2,8 | 2,8 | 2,1 | 5,4 |
| Maduración : temp. | 20 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| duración | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| <u>Polimerización</u> | | | | | | | |
| Temperatura | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 80 |
| Duración | 4,5 | 6 | 5 | 5 | 3,5 | 5 | 5 |
| Producción de polipropileno | 179 | 74 | 194 | 166 | 201 | 49 | 0 |
| Productividad gr/gr catal. | 222 | 14,3 | 131 | 227 | 170 | 27,4 | 0 |
| <u>Propiedades del polipropileno</u> | | | | | | | |
| Viscosidad intrínseca a 140° C | 0,30 | 0,37 | 0,29 | - | - | 0,41 | - |
| Insoluble en el heptano hirviente | 41 | 47 | 39 | - | 34,1 | 48,7 | - |
| Cristalinidad a los R. X | 22 | 27 | 23 | 18 | 18 | 23 | - |

302078



El examen de la Tabla I anterior muestra claramente que los catalizadores a base de hidroxiclорuros de metales bivalentes son extremadamente activos para la polimerización del propileno; es éste muy particularmente el caso de los catalizadores que contienen hidroxiclорuro de magnesio.

Por el contrario, los catalizadores obtenidos por reacción entre un hidróxido de estos mismos metales bivalentes /Ca(OH)₂ por ejemplo/ y TiCl₄ son totalmente inactivos.

Ejemplos 9 a 11

Copolimerización del etileno y del propileno

Se introduce en un autoclave de una capacidad de 1,5 l, una cantidad variable, según los ejemplos 9 a 11, del catalizador preparado conforme al ejemplo 2, por reacción entre Mg(OH)Cl y TiCl₄, y una cantidad correspondiente de una solución con 100 gr/l de (i-C₄H₉)₃Al en hexano. Se enfría el autoclave a -20° C y se condensan allí 336 gr, o sea 8 moles de propileno puro y seco, y luego se recalienta y se inyecta allí etileno.

Después de 4 horas de reacción, los monómeros son desgasificados y el copolímero es recuperado tal cual.

Las propiedades de los copolímeros obtenidos y las condiciones particulares de polimerización están recogidas en la tabla II siguiente.

302678

31



Tabla II - Copolimerización del etileno y del propileno

| Nº del ejemplo | | 9 | 10 | 11 |
|----------------|--|------|------|------|
| 5 | <u>Catalizador</u> | | | |
| | Dosis gr | 399 | 420 | 438 |
| | Dosis de $Al(i-C_4H_9)_3$ ml.sol.100 gr/l | 4,71 | 4,96 | 5,18 |
| | Relación molar Al/Ti | 22 | 22 | 22 |
| 10 | <u>Copolimerización</u> | | | |
| | Propileno moles | 8 | 8 | 8 |
| | Etileno moles | 0,42 | 0,89 | 1,41 |
| | Relación molar C_3/C_2 | 19 | 9 | 5,67 |
| | Copolímeros obtenidos gr | 64,8 | 130 | 270 |
| 15 | gr/gr catal. | 163 | 310 | 618 |
| | <u>Propiedades de los copolímeros</u> | | | |
| 20 | Contenido en propileno mol/mol de copolímero | 0,58 | 0,37 | 0,31 |
| | Viscosidad intrínseca en el xileno a 120° C l/gr | 0,39 | 0,77 | 0,72 |

Como se puede comprobar en la Tabla II, los catalizadores a base de $Mg(OH)Cl$ muestran una actividad muy grande para la copolimerización del etileno y del propileno. Los copolímeros obtenidos se caracterizan por un contenido relativamente grande en propileno, habida cuenta de la composición de la mezcla de partida, y por una viscosidad intrínseca bastante reducida, que indica pesos moleculares medios no demasiado elevados.

30



Ejemplos 12 a 21

Se introduce en un Becher de 1 l., 500 ml de una solución de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ con 813 gr/l (2 mol gr/l) y luego, con agitación mecánica, 80,6 gr (2 mol gr) de MgO , en 5 15 minutos aproximadamente. Se agita hasta que la mezcla se apelmaza y luego se deja reposar 48 h. El contenido del Becher es entonces desmoldeado, molido, tamizado y luego secado bajo corriente de nitrógeno, durante 16 h. a 250° C.

10 Se toman 30 gr de este producto seco y se introducen, con barrido de nitrógeno puro y seco, en un matraz de un l. provisto de un refrigerante y que contiene 120 ml de una solución al 2,5% en volumen de $TiCl_4$ en el hexano. Se calienta a reflujo durante una hora, se deja 15 enfriar y luego se filtra sobre vidrio fritado. El sólido separado se vuelve a colocar varias veces en suspensión en el hexano y se lava con este disolvente hasta la desaparición de las trazas de iones de cloruro en el filtrado.

20 Después del secado bajo corriente de nitrógeno puro y seco, el sólido rosáceo obtenido presenta un contenido en titanio de 10 mgr/gr de sólido.

El catalizador así preparado ha sido utilizado con otros preparados de la misma manera para una serie de 25 pruebas de polimerización del buteno 1 según el modo operativo citado a continuación. Los resultados de estas pruebas están dadas en la Tabla III.

Se introducen en un matraz provisto de un grifo de tres vías 2,53 gr del producto de la reacción del hidroxicloruro de magnesio con el tetracloruro de titanio, 30

302678

31



tal como se ha descrito más arriba y que ha sufrido un envejecimiento más o menos largo. Se añaden aproximadamente 20 mm de ciclohexano anhidro y 90 mgr de $Al(C_2H_5)_3$. La suspensión se homogeneiza y luego se introduce en un autoclave de 3 l. de acero inoxidable. El catalizador se mantiene allí durante un cierto tiempo a 60° C con agitación (maduración). Se introduce luego en el autoclave 1550 ml de buteno 1 en estado líquido y se mantiene la temperatura a 40° C.

Después de 4 horas de polimerización se desgasifica el buteno 1 no polimerizado y luego se introduce en el autoclave 1,5 l. de ciclohexano que contiene algunos ml de metanol. Se agita la suspensión durante 3 horas a 40° C para disolver el polibuteno formado. La masa viscosa obtenida se trata por metanol con agitación mecánica para precipitar el polibuteno. El polímero recogido se filtra por succión y luego se seca bajo vacío a 50° C.

30778



Tabla III - Polimerización del buteno 1

| Nº | Contenido en Ti del catalizador mgr/gr | Tiempo de envejecimiento (desde la reacción) | Tiempo de maduración (desde la activación) | Productividad gr polibuteno n.gr de Ti | Viscosidad (η) l/gr | Isotacticidad % insol. éter hirviente |
|----|--|--|--|--|----------------------------|---------------------------------------|
| 12 | 10,0 | 215 h | - | 1862 | 0,40 | 56,1 |
| 13 | 10,0 | 640 h | - | 918 | 0,43 | 64,0 |
| 14 | 10,0 | 645 h | 15 min | 174 | 0,43 | 70,0 |
| 15 | 10,0 | 350 h | 15 min | 518 | 0,46 | 67,1 |
| 16 | 10,0 | 270 h | 30 min | 376 | 0,54 | 70,2 |
| 17 | 10,7 | 30 h | - | 6760 | 0,28 | 55,4 |
| 18 | 10,7 | 386 h | - | 1127 | 0,49 | 66,8 |
| 19 | 8,5 | 40 h | - | 4780 | 0,41 | 54,9 |
| 20 | 8,5 | 144 h | - | 3150 | 0,54 | 55,4 |
| 21 | 8,5 | 266 h | - | 871 | 0,52 | 61,7 |



31-3

5 A la luz de los resultados consignados en la Tabla III, se puede concluir que el envejecimiento del catalizador y también su maduración provocan una disminución de su productividad al mismo tiempo que aumenta su estereoespecificidad. Eligiendo juiciosamente el grado de envejecimiento del catalizador, es posible preparar polibuteno con un contenido elevado en polímero isotáctico, conservando a la vez una buena productividad.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el día 1 de agosto de 1963, bajo el nº P.V. 943.488, y el día 3 de marzo de 1964, bajo el nº P.V. 965.828, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas, caracterizado porque se opera en presencia de un catalizador obtenido al activar por un compuesto organometálico el producto de la reacción entre un compuesto de un metal de transición y un soporte sólido constituido por un hidroxloruro de un metal bivalente.

302678

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte sólido está constituido por



un hidroxicloloruro de magnesio, de calcio, de cadmio, de cinc, o de hierro.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición es un halogenuro, un halógeno-alcóxido o un alcóxido de un metal de los subgrupos IVa, Va o VIa de la tabla periódica y porque el compuesto de organometálico es un derivado orgánico de un metal de los grupos I, II, III y IV de esta tabla.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de un metal de transición fijado sobre soportes es un halogenuro de titanio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina polimerizada es el etileno.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina polimerizada es el propileno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina polimerizada es el buteno 1.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, aplicado a la copolimerización del etileno y del propileno.

9.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas.

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

31



Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL. 1964

P. A.

Alberto de Elzaburu
Per Poder

302678

A.F.A.

- 20 -