

P - 35.512

Gase S.66/25



343113

Memoria descriptiva

para solicitar **PATENTE DE INVENCIÓN** por **20 años**

a nombre de **SOLWAY & CIE.**

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en **33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y LA COPOLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS"**, (Clase Internacional 08f)

29.8.67

**POOR
QUALITY**



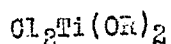
La copolimerización de las olefinas en presencia de un catalizador ternario constituido: a) por un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV, V y VI de la Tabla Periódica; b) por un compuesto de fórmula $M(OR)_nX_m$, en que M es un metal escogido en el grupo que comprende titanio, zirconio y vanadio, R es un radical hidrocarbonado, X es un halógeno, n y m son números enteros diferentes de cero, siendo la suma $n + m$ igual a la valencia del metal M; c) por un halógeno de un elemento del grupo III o del grupo V.

El constituyente a) del catalizador está escogido preferentemente entre los derivados alcoholados de estaño, plomo y silicio. El tetrabutilestaño es particularmente interesante.

El constituyente c) está escogido ventajosamente entre los halógenos de aluminio, particularmente el cloruro.

El constituyente b) es preferentemente un halógenoalcoxido de titanio, zirconio o vanadio.

Los compuestos que conducen a catalizadores que presentan propiedades particularmente ventajosas son los dicloruros de dialcoxítitanio:



en los que R es un grupo alcohol que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los monocloruros de trialcoxítitanio y los tricloruros de monoalcoxítitanio dan también resultados interesantes.

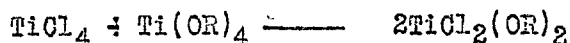
Además, se pueden obtener resultados similares con compuestos en los que el cloro está reemplazado por bromo



u otro halogeno, y los grupos alcoholico por grupos arilo, alcoholilarilo, arilalcoholico o cicloalcoholico.

Los halogenoalcóxidos de titanio pueden obtenerse fácilmente, ya sea por la reacción entre un tetrahalogenuro y un tetraalcoxido de titanio, ya sea por la reacción entre un derivado hidroxilado y un tetrahalogenuro de titanio. En este último caso, los halogenoalcóxidos pueden obtenerse bajo forma de complejos con el derivado hidroxilado utilizado para la reacción. Este derivado hidroxilado es preferentemente un alcohol.

La proporción molecular de los reactivos puestos en presencia determina directamente la estructura del halogenoalcóxido formado. Por ejemplo:



En el caso de la utilización de un derivado hidroxilado, conviene tener en cuenta, en la evaluación de las proporciones de los reactivos, la molecula de derivado hidroxilado que puede intervenir en la composición del complejo.

La preparación de los halogenoalcóxidos de titanio puede efectuarse previamente a la preparación del catalizador de polimerización. También puede realizarse esta "in situ" en el recipiente en que se preparará el catalizador, e incluso puede realizarse simultaneamente con la preparación del catalizador.

En este último caso son 4 constituyentes, y no 3, los que se utilizan para esta preparación:

a) un metal, un hidruro o un compuesto organometálico de metales de los grupos IV, V y VI de la Tabla Periódica; b₁) un halogenuro de titanio, de zirconio o de vanadio;



- b₂) un alcóxido del mismo metal o un derivado hidroxilado;
- c) un halogenuro de un elemento del grupo III o del grupo V.

5 Si bien el orden de introducción de los reactivos destinados a la preparación del catalizador no es una característica esencial del invento, se prefiere, no obstante, trabajar de la siguiente manera, en el caso en que se utiliza la reacción entre el alcóxido y el halogenuro para la formación del halogenoalcóxido:

10 - adición del alcóxido al halogenuro y reacción de estos dos compuestos a una temperatura determinada, por ejemplo entre 25 y 60°C, durante un tiempo suficiente para asegurar una reacción completa, en general de 30 minutos a 2 horas;

15 - reacción separada entre el constituyente a) y el constituyente c), por ejemplo entre tetrabutilestano y cloruro de aluminio;

20 - adición del producto de esta segunda reacción al halogenoalcóxido formado en la primera y mantenimiento a una temperatura de 20 a 100°C durante 15 minutos a 2 horas, con el fin de formar el catalizador de polimerización.

25 En el caso en que se utilice un alcohol de cadena corta en lugar de un alcóxido en la preparación del halogenoalcóxido, la reacción puede efectuarse bajo condiciones similares, pero los tiempos de contacto necesarios son generalmente más cortos, ya que la reacción es más violenta.

30 Otra técnica de preparación del catalizador consiste en hacer reaccionar el alcóxido con el producto de la reacción de los constituyentes a) y c), y después en añadir progresivamente el halogenuro.

343113



Puede hacerse reaccionar en primer lugar los constituyentes a) y b), o a), b₁) y b₂), y añadir seguidamente el constituyente c)-

5 Cualquiera que sea el modo de trabajo utilizado, se prefiere, en la mayor parte de los casos, efectuar el conjunto de estas reacciones en ausencia de disolvente. En efecto una dilución de los reactivos no hace más que prolongar los tiempos de contacto necesarios, sin ninguna contrapartida apreciable.

10 Los catalizadores que constituyen el objeto del invento permiten, de una manera general, obtener poliolefinas más lineales y más cristalinas que las obtenidas con los catalizadores conocidos y en particular con los catalizadores que constituyen el objeto de la patente francesa 1.174.783.
15 Los nuevos catalizadores son convenientes muy particularmente para la polimerización de etileno, y para su copolimerización con otras alfa-olefinas, en particular el propileno y el buteno-1.

20 En el caso del polietileno, se comprueba especialmente que los productos obtenidos con los nuevos catalizadores presentan una densidad real o verdadera netamente superior.

25 Los catalizadores que constituyen el objeto de la patente antes citada, especialmente los catalizadores a base de $TiCl_4$, de $AlCl_3$ y de $Sn(C_4H_9)_4$ proporcionan generalmente polietilenos de densidad real comprendida entre 0,948 y 0,955 g/cm³. Los nuevos catalizadores conducen por el contrario a polietilenos cuya densidad llega a 0,957 a 0,967 g/cm³. Este aumento de la densidad real se traduce prácticamente en un aumento de la rigidez del producto, y en particular de
30 los objetos moldeados partiendo del mismo. Tal rigidez es de

343113



seable especialmente para los objetos moldeados de grandes dimensiones, por ejemplo las cajas para botellas.

5 El aumento de la densidad real de los polietilenos preparados con los catalizadores que constituyen el objeto del invento es debido presumiblemente a la mayor linealidad de las cadenas de los polímeros. En efecto, se ha comprobado que los polietilenos obtenidos según el procedimiento que constituye el objeto del invento, presentan cadenas que contienen por cada 1000 átomos de carbono, menos de 1 grupo
 10 $-CH_2$, 1 a 1,5 dobles enlaces vinílicos, 0,07 a 0,15 grupos vinilidénicos, y 0,05 a 0,1 dobles enlaces trans-internos.

Por otra parte, la proporción de las cantidades de los diferentes constituyentes a), b), y c) del catalizador afecta directamente a las propiedades de las poliolefinas fabricadas.
 15

Así es como se ha comprobado en la mayor parte de los casos que, permaneciendo idénticos todos los constituyentes del catalizador, la densidad del polímero crece cuando disminuye la proporción molar a/b en el catalizador.

20 Además, la proporción de las cantidades de los constituyentes a), b) y c) utilizados para la preparación del catalizador tiene una influencia importante sobre su actividad. Generalmente, se hace que la proporción molar a/c esté comprendida entre 0,75 y 1,5.

25 Otro medio de actuar sobre las propiedades de los polímeros fabricados, consiste en introducir hidrógeno en el reactor de polimerización. El hidrógeno actúa como agente de transferencia de cadena, disminuye el peso molecular y aumenta por lo tanto el índice de fusión de las poliolefinas, lo cual es frecuentemente deseable. En el caso de los
 30

343113

11 SEP. 1959



catalizadores que constituyen el objeto del invento, esta acción del hidrógeno no está acompañada por ninguna reducción apreciable de la actividad catalítica.

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

Ejemplo 1 a 6. Se preparan una serie de catalizadores de polimerización poniendo en contacto, en ausencia de disolvente, y bajo atmósfera inerte, en las condiciones precisadas en la Tabla I siguiente, diversos halogenoalcóxidos de titanio con una cierta cantidad del producto de la reacción de 14,9 g de tetrabutilestano y 5,74 g de cloruro de aluminio.

15 Esta última reacción se realiza manteniendo en contacto los dos reactivos en ausencia de disolvente, a 50°C, durante 48 horas. El final de la reacción se hace observable por la disolución total del cloruro de aluminio.

20 Los catalizadores son introducidos en un autoclave de 1,5 litros, seco y barrido por nitrógeno, que contiene 700 ml de hexano secado sobre alúmina activada. Se lleva el conjunto hasta 75°C y se introduce etileno para mantener una presión constante de 15 kg/cm².

Después de una hora se evacúa el etileno por desgasificación, se separa el polietileno formado, se seca, se pesa y se determina su índice de fusión y su densidad real.

25 Los ejemplos R₁ y R₂, dados a título de referencia conciernen a catalizadores a base de TiCl₄ y de Ti(O₂C₂H₅)₄, diferentes de los que constituyen el objeto del invento.

343113

T A B L A I

No del ejemplo	Preparación del catalizador				Propor- ción mo- lar Sn/Ti
	TiCl ₄ (Cr) _{4-n}		Sn(C ₂ H ₅) ₄		
	Composición	g	g	g	
R ₁	TiCl ₄	0,156	0,745	0,287	2,6
R ₂	Ti(C ₂ H ₅) ₄	0,755	1,045	0,710	1,6
1	TiCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂	0,607	1,545	0,710	1,6
2	TiCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂	0,651	1,545	0,710	1,7
3	TiCl ₂ (C ₂ H ₅) ₂ .C ₂ H ₅ OH	0,696	1,545	0,710	1,6
4	TiCl ₃ (C ₂ H ₅)	0,647	1,545	0,710	1,6
5	TiCl ₃ (C ₂ H ₅).C ₂ H ₅ OH	0,700	1,545	0,710	1,9
6	TiCl ₃ (C ₂ H ₅).C ₂ H ₅ OH	0,695	1,545	0,710	1,9

x Erosión de etileno 5 kg/cm²

343113

343113



IREF

Polietileno obtenido

Duración de la reacción min.	Tempe- ratura de la reacción °C	Peso g	Actividad del catali- zador g PE/ h.atm C ₂ H ₄ .g Sn(C ₂ H ₅) ₄	Índice de fusión del PE g/10 min.	Densidad real del PE g/cm ³
32	- 5	49,3 ^x	15,5	0,5	0,945
170	80	0	0	-	-
63	70	153	4,9	18	0,965
60	60	94,5	3,5	0,58	0,959
90	60	17	0,62	0,02	0,954
12	70	167	6,7	4,8	0,955
126	40	95	3,5	2,7	0,956
26	80	176	6,4	5,5	0,956

T A B L A I

Nº del ejemplo	Preparación del catalizador					Duración de la reacción min.
	TiCl _n (CR) _{4-n}		Sn(C ₄ H ₉) ₄	AlCl ₃	Proporción molar Sn/Ti	
	Naturaleza	g				
R ₁	TiCl ₄	0,156	0,745	0,287	2,6	32
R ₂	Ti(CO ₂ H ₅) ₄	0,755	1,845	0,710	1,6	170
1	TiCl ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	0,607	1,845	0,710	1,8	63
2	TiCl ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	0,651	1,845	0,710	1,7	60
3	TiCl ₂ (OC ₂ H ₅) ₂ .C ₂ H ₅ OH	0,696	1,845	0,710	1,6	90
4	TiCl ₃ (OC ₂ H ₅)	0,647	1,845	0,710	1,6	12
5	TiCl ₃ (OC ₂ H ₅).C ₂ H ₅ OH	0,700	1,845	0,710	1,9	125
6	TiCl ₃ (OC ₂ H ₅).C ₂ H ₅ OH	0,695	1,845	0,710	1,9	25

x Presión de etileno 5 kg/cm²

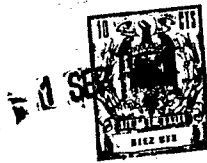
343113



Polietileno obtenido

Duración de la reacción min.	Temperatura de la reacción °C	Peso g	Actividad del catalizador g PE/h.atm C ₂ H ₄ g Sn(C ₄ H ₉) ₄	Índice de fusión del PE g/10 min.	Densidad real del PE g/cm ³
32	- 5	49,5 ^x	13,3	0,3	0,948
170	80	0	0	-	-
63	70	133	4,9	18	0,963
60	80	94,5	3,5	0,58	0,959
90	80	17	0,62	0,02	0,954
12	70	187	6,7	4,8	0,955
125	40	95	3,5	2,7	0,958
25	80	176	6,4	5,3	0,956

343113



Los resultados recogidos en la Tabla I hacen observar claramente el aumento de la densidad real del polietileno, que está ligado con la utilización de los catalizadores que constituyen el objeto del invento. Los catalizadores a base de tetracloruro de titanio proporcionan productos de densidad netamente menor, mientras que los catalizadores a base de tetraetilato de titanio son inactivos bajo las condiciones utilizadas.

Ejemplo 7 a 17. Se preparan catalizadores de polimerización y se efectúan ensayos de polimerización de etileno, exactamente bajo las condiciones de los ejemplos 1 a 6, pero se prepara el halogenoalcóxido de titanio, partiendo de $TiCl_4$ y de un tetraalcoxido de titanio, en el recipiente en que se efectúa la preparación del catalizador.

Las condiciones de la reacción entre $TiCl_4$ y $Ti(OR)_4$, así como las de la preparación del catalizador, igual que las propiedades del polietileno obtenido, están recogidas en la Tabla II, siguiente.

343113



T A B L A II

N ^o del ejemplo	Preparación del halógenoalcoorífico			
	Peso del NiCl_4 g	Ni(CN) natural ^a g	Peso de la reacción min	Temperatura de reacción °C
7	0,26	n C ₄ H ₉	0,45	25
8	0,26	n C ₄ H ₉	0,45	25
9	0,26	n C ₄ H ₉	0,45	60
10	0,24	n C ₄ H ₉	0,54	60
11	0,26	i C ₃ H ₇	0,38	60
12	0,26	i C ₃ H ₇	0,38	60
13	0,31	C ₂ H ₅	0,50	60
14	0,24	C ₂ H ₅	0,58	60
15	0,22	C ₂ H ₅	0,54	60
16	0,31	n C ₆ H ₁₇	1,0	60
17	0,26	C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ C ₂ H ₅	0,89	60

(1) Presión parcial de hidrógeno: 10 Kg/cm²

(2) Presión parcial de hidrógeno: 2 Kg/cm²

(3) Presión parcial de hidrógeno: 1,5 Kg/cm²

Preparación del catalizador			Polietileno obtenido					
AlCl ₃ g	Proporción molar Sn/Fi	Duración de la reacción min.	Temp. de reacción °C	Peso g	Actividad catalítica g/lC s/h. atm C ₂ H ₄ & Sn (C ₄ H ₉) ₄	Índice de fusión s/lC min. cm ³	Densidad real s/3 cm ³	Rigidez o resistencia a la flexión Kg/cm ²
0,710	2,2	30	60	154	3,1	0,07	0,956	9 250
0,710	2,2	15	25	132	3,55	2	0,959	10 000
0,710	2,2	30	60	136	3,45	3,4(1)	0,970	12 000
0,710	1,9	30	60	126	6,4	0,8	0,960	10 000
0,710	2,0	30	60	165	5,9	1	0,957	9 500
0,710	2,0	30	60	142	5,0	4,5(1)	0,965	11 200
0,710	1,6	20	60	140,5	5,2	1,2	0,962	-
0,710	1,6	145	60	125,5	4,6	0,66	0,957	-
0,710	2,0	100	60	86	3,1	4,9(2)	0,961	-
0,710	1,6	107	70	198	7,1	11(3)	0,962	-
0,710	1,9	45	70	150	5,2	8,4(3)	0,958	-

343113

343113

T A B L A II

Nº del ejemplo	Preparación del halogénoalcoxido						Prepara AlCl ₃ g
	Peso del TiCl ₄ g	Ti (OR) ₄		Duración de la reacción min	Temperatura de reacción °C	Sn(C ₄ H ₉) ₄ g	
		Naturaleza de R	Peso g				
7	0,26	n C ₄ H ₉	0,43	15	25	1,845	
8	0,26	n C ₄ H ₉	0,43	15	25	1,845	0,710
9	0,26	n C ₄ H ₉	0,43	30	60	1,845	0,710
10	0,24	n C ₄ H ₉	0,54	30	60	1,845	0,710
11	0,26	i C ₃ H ₇	0,38	30	60	1,845	0,710
12	0,26	i C ₃ H ₇	0,38	30	60	1,845	0,710
13	0,31	C ₂ H ₅	0,30	30	60	1,845	0,710
14	0,24	C ₂ H ₅	0,38	30	60	1,845	0,710
15	0,22	C ₂ H ₅	0,34	30	60	1,845	0,710
16	0,31	n C ₈ H ₁₇	1,0	30	60	1,845	0,710
17	0,26	C ₂ H ₅ C ₄ H ₉ -CH-CH ₂	0,89	30	60	1,845	0,710

(1) Presión parcial de hidrógeno: 10 Kg/cm²

(2) Presión parcial de hidrógeno: 2 Kg/cm²

(3) Presión parcial de hidrógeno: 1,5 Kg/cm²

343113



H ₂	Preparación del catalizador				Poliétileno obtenido				
	AlCl ₃ g	Pro- por- ción molar Sn/Ti	Dura- ción de la reac- ción min.	Temp.de reacción ° C	Peso g	activi- dad del catali- zador g PE/h. atm C ₂ H ₄ g Sn (C ₄ H ₉) ₄	Indi- ce de fusión g/10 min.	Den- sidad real g/cm ³	Rigi- dez o resis- tencia a la flexión kg/cm ²
45									
45	0,710	2,2	30	60	154	3,1	0,07	0,956	9 250
45	0,710	2,2	15	25	132	3,35	2	0,959	10 000
45	0,710	2,2	30	60	136	3,45	34(1)	0,970	12 000
45	0,710	1,9	30	60	156	6,4	0,8	0,960	10 000
45	0,710	2,0	30	60	165	5,9	1	0,957	9 500
45	0,710	2,0	30	60	142	5,0	45(1)	0,965	11 200
45	0,710	1,8	20	80	140,5	5,2	12	0,962	-
45	0,710	1,8	145	60	125,5	4,6	0,66	0,957	-
45	0,710	2,0	100	60	86	3,1	4,9 ⁽²⁾	0,961	-
45	0,710	1,6	107	70	198	7,1	11 ⁽³⁾	0,962	-
45	0,710	1,9	45	70	150	5,2	8,4 ⁽³⁾	0,695	-

343113



5 So comprueba que, en todos los casos, los catalizadores que constituyen el objeto del invento permiten la obtención de polietileno de densidad real superior a 0,955, y que en ciertos casos puede llegarse a densidades de 0,970 g/cm³.

10 Para mostrar el aumento de la rigidez de los productos obtenidos gracias a los nuevos catalizadores, se han recogido en la Tabla II datos numéricos obtenidos según el ensayo ASTM D 747-58 T, y que han de ser comparados con el valor de 7600 kg/cm² que caracteriza a un polietileno obtenido según la patente francesa 1.174.783.

15 Ejemplo 18 a 25 Bajo las condiciones de los ejemplos 1 a 6, y 7 a 17, se preparan catalizadores de polimerización partiendo de TiCl₄, de diversos alcoholes, de tetrabutilestaño y de cloruro de aluminio, y después se efectúan ensayos de polimerización de etileno.

20 Las condiciones de las reacciones entre TiCl₄ y los diferentes alcoholes y las de la preparación del catalizador propiamente dicha están recogidas en la tabla III siguiente, junto con los datos que conciernen al polietileno obtenido.

343113



1 SEP 1967

PAGE III

No del efecto	Preparación del halogenoalcohole			Duración de la reacción min.	Temp. de reacción °C	Formula del producto obtenido	Peso del S.D. ⁴⁹ /4 gr
	Peso del alcohol g	Naturaleza de R	Peso g				
18	0,59	C ₂ H ₅	0,50	15	40	NOH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ C ₂ H ₅ OH	1,845
19	0,50	C ₂ H ₅	0,245	15	40	id.	id.
20	0,54	C ₂ H ₅	0,27	15	40	id.	id.
21	0,54	C ₂ H ₅	0,26	15	40	id.	id.
22	0,665	C ₂ H ₅	0,26	60	40	id.	id.
23	0,475	1C ₄ H ₉	0,465	15	40	NOH ₂ (C ₁₀ H ₁₉) ₂ C ₄ H ₉ OH	id.
24	0,56	1C ₄ H ₉	0,50	15	40	id.	id.
25	0,55	1C ₁₁ H ₂₃	0,99	15	40	-	id.

± Presión parcial de hidrógeno : 1,5 Kg/cm²

343113

- 15 -

Preparación del catalizador		Poliétileno obtenido					
AlCl ₃ gr	Proporción molar Sn/Tl	Duración de la reacción min.	Temp. de la reacción °C	Peso gr	Actividad del catalizador PE/h.atm C ₂ H ₄ .g Sn(C ₂ H ₅) ₂ /4	Índice de fusión g/10 min.	Densidad real g/cm ³
0,710	2,5	50	60	197	7,2	26*	0,956
id.	2	70	60	107	3,8	9,5*	0,957
id.	1,8	50	60	110	3,0	12*	0,962
id.	1,9	29	80	116	4,1	1,6	0,958
id.	1,52	150	70	58	2,1	2,9	0,959
id.	2,2	60	60	103	3,71	0,75	0,956
id.	1,6	60	60	56	1,2	1,1	0,959
id.	1,8	60	60	140	5,1	6	0,962

343113

TABLA III

Nº del ejemplo	Preparación del halogenoalcoxido						Sr(C ₄ H ₉) ₄ gr	Preparación	
	Peso del TiCl ₄ g	ROH		Duración de la reacción min.	Temp. de reacción °C	Formula del producto obtenido		AlCl ₃ gr	P: o: m: S
		Naturaleza de R	Peso g						
18	0,39	C ₂ H ₅	0,20	15	40	TiCl ₂ (CC ₂ H ₅) ₂ C ₂ H ₅ OH	1,845	0,710	:
19	0,50	C ₂ H ₅	0,245	15	40	id.	id.	id.	:
20	0,54	C ₂ H ₅	0,27	15	40	id.	id.	id.	:
21	0,54	C ₂ H ₅	0,26	15	40	id.	id.	id.	:
22	0,665	C ₂ H ₅	0,26	60	40	id.	id.	id.	:
23	0,475	iC ₄ H ₉	0,465	15	40	TiCl ₂ (iC ₄ H ₉) ₂ C ₄ H ₉ OH	id.	id.	:
24	0,56	iC ₄ H ₉	0,50	15	40	id.	id.	id.	:
25	0,55	C ₁₁ H ₂₃	0,99	15	40	-	id.	id.	:

⊗ Presión parcial de hidrógeno : 1,5 Kg/cm²

343113



Preparación del catalizador				Poliétileno obtenido			
AlCl ₃ gr	Propor- ción molar Sn/Ti	Duración de la reacción min.	Temp.de la reac- ción °C	Peso gr	Actividad del cata- lizador g EE/h.atm C ₂ H ₄ .g Sn(C ₄ H ₉) ₄	Indice de fu- sión g/10 min.	Densi- dad real g/ cm ³
0,710	2,5	50	60	197	7,2	26 [±]	0,956
id.	2	70	60	107	3,8	9,5 [±]	0,957
id.	1,8	50	60	110	3,0	12 [±]	0,962
id.	1,9	29	80	116	4,1	1,6	0,958
id.	1,52	130	70	58	2,1	2,9	0,959
id.	2,2	60	60	106	3,71	0,75	0,956
id.	1,8	60	80	36	1,2	1,1	0,959
id.	1,8	80	60	140	5,1	6	0,962

343113



Igual que precedentemente, se comprueba que los catalizadores que constituyen el objeto del invento proporcionan polietilenos de densidad muy elevada.

5 Los ensayos 18 a 20 hacen observar además claramente el aumento de la densidad real del polietileno en función de la disminución de la proporción molar Sn/Ti.

Ejemplo 26. Se hacen reaccionar, durante 30 minutos a 60°C, 234 mg de $TiCl_4$ y 344 mg de $Ti(C_2H_5)_4$, en ausencia de disolvente y bajo atmósfera inerte. El producto así obtenido es puesto en contacto con 2,57 g del producto de la reacción de $Sn(C_4H_9)_4$ con $AlCl_3$, preparado tal como se precisa o indica en el Ejemplo 1, lo cual corresponde a 1,845 mg de $Sn(C_4H_9)_4$ al comienzo.

15 Se introduce el catalizador así preparado en un autoclave de 1,5 litros, seco y barrido por nitrógeno, que contiene 700 ml de hexano seco. Se lleva el conjunto a 70°C y se introduce simultáneamente etileno con caudal constante de 90 g/hora y propileno con caudal constante de 10 g/hora.

20 Después de una hora, se evacúan por desgasificación. Los monómeros que no han reaccionado, se separa el producto formado, se seca, pesa y examina.

Se comprueba que se han obtenido 63,5 g de un copolímero de etileno y propileno cuya densidad real es de 0,936 g/cm³, cuyo índice de fusión es de 0,97 y cuyo contenido de propileno, determinado por espectrometría de infrarrojos es de 36 g/kg de producto, o sea 2,45% en moles.

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 19 de Julio de 1.966, con el número 69897 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

343113

SEP



N O T A

5 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:

10 1ª.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas y en particular del etileno, caracterizado porque se trabaja en presencia de un catalizador constituido: a) por un metal, un hidruro o un compuesto orgánico metálico de metales de los grupos IV, V y VI de la Tabla Periódica; b) por un compuesto de fórmula $M(OR)_nX_m$, en que M es un metal escogido en el grupo que comprende titanio, zirconio y vanadio, R es un radical hidrocarbonado, X es un halógeno, n y m son números enteros diferentes de 0, siendo la suma $n + m$ igual a la valencia del metal M; c) por un halogenuro de un elemento del grupo III o del grupo V.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula $M(OR)_nX_m$ es sintetizado directamente en el recipiente en el que se efectúa la preparación del catalizador, partiendo de un halogenuro de titanio, de zirconio o de vanadio y de un alcóxido del mismo metal.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de fórmula $M(OR)_nX_m$ es utilizado bajo forma de un complejo de fórmula $M(OR)_nX_m \cdot ROH$, obtenido por la reacción de un derivado hidroxilado de fórmula ROH con un halogenuro de titanio, de zirconio o de vanadio.

29.8.67

- 15 -

343113



4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque la reacción entre el derivado hidroxilado ROH y el halogenuro de titanio, de zirconio o de vanadio se realiza directamente en el recipiente en el que se efectua la preparación del catalizador.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el constituyente a) del catalizador está escogido entre los derivados alcoholados de estaño, de plomo y de silicio.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el constituyente c) del catalizador es cloruro de aluminio.

7^a.- Procedimiento para la polimerización y la copolimerización de las olefinas.

8^a.- Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

1 SEP. 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Echebur
de Pina

343113