



374212

Case S.127

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO Y DE SUS MEZCLAS CON ALFA-OLEFINAS Y/O DIOLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos catalizadores para la polimerización de las olefinas y a métodos para prepararlos. Más particularmente, se refiere al uso de los nuevos catalizadores en la polimerización del etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o con diolefinas.

5.

Por la patente británica Nº 904.510 se conocen catalizadores de polimerización para las olefinas que están constituidos por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I a III del Sistema Periódico con una sal inorgánica del tipo de $MgCl_2$

10.



374212

cubierto superficialmente por una capa molecularmente delgada de un haluro de los metales de transición.

La cantidad del haluro de los metales de transición depositada sobre el soporte inorgánico no excede del

5. 1% en peso respecto al propio soporte.

Según dicha patente británica, el compuesto de metal de transición no puede usarse en cantidades mayores de las indicadas antes sin reducir considerablemente la actividad del catalizador. Esto se debe a que las sales

10. inorgánicas utilizadas según la patente británica no se someten nunca a ningún tratamiento capaz de transformarlas en soportes aptos para obtener catalizadores dotados de gran actividad incluso en presencia de cantidades muy altas del compuesto de metal de transición soportado.

15. En vista de la escasa cantidad de compuesto catalíticamente activo que existe en los soportes según dicha patente británica, es necesario usar cantidades muy altas del catalizador soportado, para obtener rendimiento de polí-

20. meto que tengan interés práctico. Sin embargo, el uso de cantidades tan grandes del catalizador soportado implica la necesidad de depurar el polímero exonerándolo de los residuos del catalizador al final de la polimerización.

Ahora se ha descubierto inesperadamente que es posible obtener catalizadores de polimerización dotados

25. de propiedades valiosas, y en particular actividad muy alta



374212

- que permite en muchos casos prescindir de la purificación del polímero al final de la polimerización, si es activa con un hidruro o con un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I, II o III del Sistema Periódico
5. el producto obtenido por la puesta en contacto de un tetrahaluro de titanio con un soporte constituido por un haluro anhidro de Mg o de Zn o que contenga tal haluro, en condiciones tales que los haluros de Mg y de Zn se transformen pasando a una forma activa como la que se especifica a continuación o si se realiza el contacto utilizando un haluro de Mg o Zn activado previamente.
- 10.

Por haluro anhidro de Mg o de Zn en forma activa se entiende aquí el haluro que tiene las propiedades siguientes o una de ellas:

15. 1) En su espectro de polvo a los rayos X, la línea de difracción de intensidad máxima que aparece en el espectro de los haluros de Mg y Zn del tipo normal se vuelve menos intensa, mientras en su lugar surge un halo más o menos ensanchado.
20. 2) Su extensión superficial es mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ y preferentemente de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

- Se ha observado que las formas muy activas de los haluros de Mg y Zn se caracterizan en que su espectro a los rayos X muestran el ensanchamiento de la línea de difracción de intensidad máxima y/o tienen valores de
- 25.



374212

extensión superficial mayores de $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. En el caso del cloruro de Mg anhidro, el espectro a los rayos X de muchas formas activas se caracteriza en que la línea de difracción que aparece a la distancia reticular (d) de $2,56 \text{ \AA}$ y que es la más intensa en el espectro del MgCl_2 del tipo normal se vuelve menos intensa, mientras en lugar de ella surge un halo ensanchado, que está comprendido en el intervalo (d) de $2,80 \text{ \AA}$ a $3,25 \text{ \AA}$.

10. Asimismo, el espectro a los rayos X de muchas formas activas del MgBr_2 se caracteriza en que la línea de difracción en $d = 2,93 \text{ \AA}$, que es la más intensa en el espectro del MgBr_2 del tipo normal, se vuelve menos intensa, mientras aparece un halo ensanchado que está comprendido en el intervalo (d) de $2,56 \text{ \AA}$ a $2,95 \text{ \AA}$.

15. Los catalizadores soportados de este invento pueden prepararse según diversos métodos.

20. Uno de ellos consiste en poner en contacto, aún a la temperatura ambiente, el haluro anhidro de Mg o de Zn, previamente activado, con el tetrahaluro de titanio, por tiempo suficiente para fijar el soporte parte, a lo menos, del compuesto de titanio.

25. El contacto se realiza preferentemente añadiendo el tetrahaluro de titanio a una suspensión, en un disolvente inerte, del haluro de Mg o de Zn anhidro y evaporando el disolvente al final del tratamiento.



374212

La cantidad de tetrahaluro de titanio utilizado en este tipo de preparación está comprendida preferentemente entre 0,1% y 5% en peso respecto al haluro de Mg o de Zn.

5. Sin embargo, también es posible, y esto constituye el método preferido, efectuar la preparación del componente catalítico soportado sometiendo a molturación, en condiciones que más adelante se especifican, el haluro anhidro de Mg o de Zn en presencia del tetrahaluro de titanio, usado preferentemente en cantidad inferior al 10% en peso respecto al soporte.
- 10.

- Se ha descubierto además que es posible obtener también el componente catalítico soportado calentando el haluro anhidro de Mg o de Zn, en forma no activa según este invento, con el tetrahaluro de titanio (en particular, $TiCl_4$), usado en exceso respecto al cloruro anhidro, a temperaturas relativamente altas (por lo general, superiores a unos 70-80°C), enfriando luego la mezcla y separando de ella el haluro de Mg o de Zn. En el caso del $TiCl_4$, se actúa de preferencia a la temperatura de ebullición del haluro.
- 15.
- 20.

- La preparación del haluro de Mg o de Zn activado previamente puede efectuarse por diversos métodos; uno de ellos consiste en someter el haluro anhidro de Mg o de Zn a tratamientos mecánicos, tales como molturación, por un tiempo y en condiciones tales que se formen los haluros de Mg
- 25.



y de Zn en forma activa según el invento.

La molturación se lleva a cabo preferentemente en un molino de bolas y en ausencia de disolventes. La duración del tratamiento, en general, depende de la eficacia del

5. aparato molturador. Únicamente como ejemplo, la duración es de 1 hora aproximadamente cuando el soporte se muele en un molino centrífugo cargado con bolas de porcelana. Pueden lograrse tiempos más breves cuando se usen molinos dotados de eficacia molturadora particularmente grande; por ejemplo,
10. molinos de bolas vibradores. Las condiciones de molturación indicadas antes, aptas para la activación del haluro de Mg o de Zn en ausencia del tetrahaluro de titanio, son útiles también cuando los haluros de Mg o de Zn se activan en presencia del tetrahaluro de titanio.

15. Según otro método, pueden obtenerse formas muy activas de haluros de Mg y de Zn por descomposición, según métodos conocidos, de un compuesto metaloorgánico de la fórmula $RMgX$ o $RZnX$ (donde R es un radical hidrocarburo, como, por ejemplo, alquilo o arilo, y X es un halógeno) o haciendo reaccionar dichos compuestos metaloorgánicos con
20. la cantidad estequiométrica o mayor que la estequiométrica de un compuesto halogenado, como, por ejemplo, cloruro de hidrógeno gaseoso anhidro.

- Otro método útil para la preparación de formas muy activas de los haluros de Mg y de Zn consiste en disol-
25. ver los haluros en un disolvente orgánico (como, por ejemplo,



374212

un alcohol, éter o una amina) y luego evaporar rápidamente el disolvente y completar la eliminación de éste por calentamiento del haluro a temperaturas superiores a 100°C, y generalmente comprendidas entre 100 y 400°C, bajo presión

5. Según este método, se ha obtenido $MgCl_2$ en forma activa, anhidro, a partir de sus soluciones en CH_3OH .

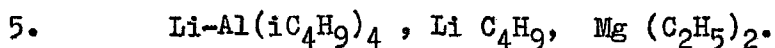
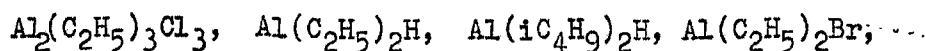
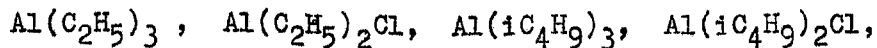
- Los componentes catalíticos de este invento contienen cantidades del compuesto de titanio (el cual puede hallarse presente como un compuesto activo unido al propio soporte y, en caso dado, en forma de una fase típica separable) que varían desde valores muy bajos (como, por ejemplo, 0,01% en peso respecto al soporte) hasta valores altos, que pueden alcanzar el 20% en peso o más. Esta cantidad está comprendida de preferencia entre 0,1% y 5% en peso
10. respecto al haluro de Mg o de Zn.
15. Los catalizadores de este invento están por lo tanto formados por el producto de la reacción entre:

- a) el producto obtenido poniendo en contacto un tetrahaluro de titanio (de preferencia, $TiCl_4$) con haluro anhidro de Mg o de Zn, en condiciones tales que el haluro pase a una forma activa como la especificada antes, o realizando el contacto con un haluro de Mg o de Zn activado previamente;
20. b) un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales
25. de los grupos I, II o III del Sistema Periódico, el cual



374212

se toma preferentemente del grupo de los compuestos siguientes:



La relación molar entre el compuesto metalorgánico y el tetrahidro de titanio no es crítica. En el caso de la polimerización del etileno, se usa una relación molar de Al/Ti comprendida, preferentemente, entre 50 y 1000.

10.

Los catalizadores de este invento se emplean de preferencia en la polimerización del etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o con diolefinas. No obstante, pueden obtenerse también buenos resultados (en particular, por lo que atañe al rendimiento de polímero) por polimerización de alfa-olefinas tales como, por ejemplo, propileno, buteno-1, etc.

15.

La polimerización se lleva a cabo según métodos conocidos, es decir, en fase líquida, en presencia o no de disolventes inertes, o en la fase gaseosa.

20.

La temperatura de polimerización puede estar comprendida entre -80°C y $+200^\circ\text{C}$, pero preferentemente entre 50 y 100°C , actuando a la presión atmosférica o bajo pre-



= 9 =

374212

sión. El peso molecular del polímero puede regularse según métodos conocidos, tales como efectuar la polimerización en presencia de un haluro de alquilo, de compuestos metaloorgánicos de Cd o Zn o de hidrógeno.

5. Como se sabe, el uso de estos reguladores del peso molecular tiende a reducir considerablemente la actividad catalítica de los catalizadores normales del tipo Ziegler obtenidos a partir de un compuesto de metales de transición y de un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I a III.
10. Se ha descubierto ahora que en el caso de los catalizadores de este invento la actividad catalítica experimenta escasa influencia por la presencia de la substancia utilizada para regular el peso molecular.
15. En el caso de la polimerización del etileno es posible, por ejemplo, regular el peso molecular del polímero dentro de un intervalo de interés práctico que corresponde a valores de viscosidad intrínseca, en tetralina a 135°C, comprendido entre 1,5 y 3 dl/g aproximadamente, sin que el rendimiento de polímero decaiga hasta un nivel en que resulte necesario efectuar, al final de la polimerización, la purificación del polímero para eximirlo de los residuos del catalizador.
20. El polietileno así obtenido es un polímero esencialmente lineal y muy cristalino, que tiende índices de
- 25.



374212

5. densidad iguales o superiores a 0,96 d/cc y que está dotado de características de elaborabilidad, en particular respecto al moldeo por inyección, que son muy altas y en general superiores a las del polietileno obtenido con la ayuda de los catalizadores de tipo Ziegler normales. El contenido de titanio es generalmente inferior a 20 ppm en peso.

10. El invento se ilustra a continuación con los ejemplos que siguen, los cuales tienen carácter puramente ilustrativo y no limitativo. Cuando no se indica expresamente los porcentajes se entienden como porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

15. En un molino centrífugo de 330 cc de capacidad, cargado con 4 bolas de porcelana, dos de ellas de 31,9 mm de diámetro y las otras dos de 40,9 mm de diámetro, se introdujeron 48 g de $MgCl_2$ anhidro, de una extensión superficial de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, junto con 8 g de $TiCl_4$ y se molió todo ello por 2 horas.

20. El análisis del producto molido dio los resultados siguientes:

$Ti = 2,7\%$; $Cl = 72\%$.

La extensión superficial ascendió a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

0,06 g de este producto molido se utilizaron en una prueba de polimerización de etileno, efectuada en las condiciones siguientes:



374212

- En una autoclave de acero inoxidable, de 1,8 litros de capacidad y depurada con nitrógeno, se introdujeron 1000 cc de heptano técnico y luego 2 g de $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$. A continuación se ajustó la temperatura a 75°C y se introdujeron
5. en la autoclave 0,06 g del producto molido suspendidos en 50 cc de n-heptano. A continuación inmediata se introdujeron 3 atmósferas de hidrógeno y 10 atmósferas de etileno, con lo cual la temperatura subió hasta unos 85°C . Se mantuvo la presión constante a este nivel por alimentación continua de etileno y al cabo de 2 horas se descargó de la autoclave la suspensión, se separó el polímero por filtración y se le secó en vacío a 100°C .
- 10.

Se obtuvieron así 195 g de polietileno con una viscosidad intrínseca (η), en tetralina a 135°C , de 2,5 dl/g.

15. El rendimiento de polímero ascendió a 121,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 2

- En el molino de bolas del Ejemplo 1 se molieron durante 1 hora 7,3 g de MgCl_2 anhidro del Ejemplo anterior en presencia de 0,5178 g de TiCl_4 .
- 20.

El contenido en Ti del producto molido fue de 1,4%. La extensión superficial del producto fue de $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

0,0490 g del producto molido se utilizaron para

374212



polimerizar etileno en las mismas condiciones que en el Ejemplo anterior.

5. Se obtuvieron así al cabo de 4 horas 395 g de un polímero con una viscosidad intrínseca (η), en tetralina a 135°C, de 2,5 dl/g.

El rendimiento en polímero ascendió a 570.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 3

10. En un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos anteriores se molieron por 3 horas 25 g de $MgCl_2$ anhidro, del tipo utilizado en dichos Ejemplos. La extensión superficial del producto molido fue de 22 m²/g.

15. 10 g de este producto molido, 50 cc de n-heptano y 0,590 g de $TiCl_4$ se introdujeron en un matraz de 250 cc, provisto de agitador, y se agitó la suspensión por una hora a la temperatura ambiente. Después se evaporó el disolvente.

En el producto sólido así obtenido existía 1% de Ti.

20. 0,133 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno, efectuando la polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Al cabo de 4 horas se obtuvieron 400 g de polímero con una viscosidad intrínseca (η), en tetralina a 135°C, de 3,1 dl/g.

374212



El rendimiento de polímero ascendió a 300.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 4

5. Se trataron en las mismas condiciones que en el Ejemplo anterior 9,25 g del $MgCl_2$ molido de dicho Ejemplo, 0,14 g de $TiCl_4$ y 50 cc de n-heptano. El producto sólido así obtenido mostró en el análisis un contenido de Ti de 0,36%.

10. 0,0738 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones que en los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas se obtuvieron 151 g de polímero con una viscosidad intrínseca, en tetralina a $135^{\circ}C$, de 2,9 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 590.000 g por g de Ti.

15. EJEMPLO 5

Se trataron, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, 10 g de $MgCl_2$, molido en las mismas condiciones que en dicho Ejemplo, 0,59 g de $TiCl_4$ y 75 cc de n-heptano.

20. El producto sólido así obtenido contenía 0,88% de Ti.

0,0746 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones que los Ejem-



374212

plos anteriores.

5. Al cabo de 4 horas se obtuvieron 182 g de polímero con una viscosidad intrínseca (M), en tetralina a 135°C , de 2,4 dl/g. El rendimiento de polímero ascendió a 277,000 g por g de Ti.

EJEMPLO 6

10. Se lavó con n-heptano, hasta el desvanecimiento de la reacción de los iones de cloro en el líquido de lavado, el producto obtenido en las mismas condiciones que en el Ejemplo anterior y del cual se había eliminado el disolvente por evaporación. El contenido de Ti del producto lavado ascendió a 0,16%.

15. 0,4029 g de este producto se utilizaron en la polimerización de etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas de polimerización, se obtuvieron 279 g de polímero. El rendimiento ascendió a 435.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 7

20. Se trataron, en las mismas condiciones del Ejemplo 3, 15,2 g de un MgCl_2 anhidro cuyo tamaño medio de partículas estaba comprendido entre 125 y 177 micras y cuya



374212

extensión superficial ascendía a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, 0,64 g de TiCl_4 y 75 cc de n-heptano. El análisis del producto, después de la evaporación del disolvente, dio un contenido de Ti de 0,25%.

5. 0,1053 g de este producto se utilizaron en la polimerización de etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas de polimerización, se obtuvieron 17,6 g de polímero, con un rendimiento de 67.000 g por g de Ti.

10. EJEMPLO 8

Se lavó repetidamente con n-heptano, hasta el desvanecimiento de la reacción de los iones de cloro en las lavazas, el producto obtenido en las mismas condiciones que las del Ejemplo anterior y del que se había eliminado el disolvente por evaporación.

15. El contenido de Ti del producto así lavado resultó ser de 0,09%.

20. 0,751 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas de polimerización, se obtuvieron 34 g de polímero, con un rendimiento de 50 000 g por g de Ti.



374212

EJEMPLO 9

En una autoclave provista de agitador y con una placa filtrante en el fondo, que contenía 300 cc de $TiCl_4$ calentado a $135^\circ C$, se introdujeron 29 g de un $MgCl$ anhidro cuya extensión superficial era de $0,5 m^2/g$. Al cabo de una hora de calentamiento, se eliminó por filtración el exceso de $TiCl_4$ y el producto sólido que quedó en la autoclave se lavó repetidamente con ciclohexano hasta la desaparición total del $TiCl_4$. El análisis del producto sólido así obtenido mostró un contenido de $0,18\%$ de Ti y $73,1\%$ de Cl.

0,57 g de este producto sólido se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas de esta polimerización, se obtuvieron 401 g de polímero con una viscosidad intrínseca (η), en tetralina a $135^\circ C$, de $2,8 dl/g$. El rendimiento de polímero ascendió a $400.000 g/g$ de Ti.

EJEMPLO 10

En esta prueba se procedió como en el Ejemplo 9, con la única diferencia de que en calidad de $MgCl$ se utilizó $MgCl_2$ que previamente se había molido durante $2\frac{1}{2}$ horas en un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos anteriores. Después de tratamiento con $TiCl_4$, el análisis del

374212



producto lavado mostró la presencia de 0,66% de Ti y 72,8% de Cl.

5. 0,170 g de este producto se utilizarón para polimerizar etileno en las mismas condiciones que las de los Ejemplos anteriores. Al cabo de esta polimerización, se obtuvieron 448 g de polímero, con un rendimiento de polímero de 400.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 11

10. En este caso se procedió como en el Ejemplo 9, con la diferencia de usarse 22 g de $MgCl_2$ no activado por molturación y que tenía un tamaño medio de partículas comprendido entre 125 y 177. La extensión superficial de este producto ascendía a $1 m^2/g$. Después de tratarlo con $TiCl_4$, el producto lavado y desecado mostró la presencia de 0,3% de Ti y 72.8% de Cl.

15. 0,31 g de este producto lavado se utilizaron luego en la polimerización de etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas de esta polimerización, se obtuvieron 271 g de polímero, con un rendimiento de 291.000 g/g de Ti.
- 20.



374212

EJEMPLO 12

Se suspendieron, en 130 cc de $TiCl_4$, 35 g del cloruro de magnesio utilizado en el Ejemplo anterior. Luego se mantuvo agitada esta suspensión a la temperatura ambiente, por 24 horas, y seguidamente se eliminó por filtración el exceso de $TiCl_4$. El producto sólido obtenido se lavó repetidamente con ciclohexano hasta la desaparición completa del $TiCl_4$ en las lavazas. El análisis del producto lavado y desecado mostró un contenido de Ti de 0,066%.

10. 0,31 g del producto así obtenido se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 2 horas de esta polimerización, no existía formación de polímero.

EJEMPLO 13

15. En el molino de bolas del Ejemplo 1 se molieron por 3 horas 7,1 g de $MgBr_2$ en presencia de 0,5120 g de $TiCl_4$. El contenido de Ti del producto molido fue de 1,3% y la extensión superficial del producto ascendió a $27 m^2/g$.

20. 0,051 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno según las condiciones de los Ejemplos anteriores, Al cabo de 4 horas, se obtuvieron 330 g de un

374212



polímero con una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g.

El rendimiento de polímero ascendió a 500.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 14

5. El $MgCl_2$ utilizado en este Ejemplo se obtuvo por reacción de C_2H_5MgCl en solución en éter, con ácido clorhídrico gaseoso anhidro, que se hizo burbujear en la solución hasta la precipitación del $MgCl_2$, el cual se separó luego por filtración y se secó a $200^\circ C$, en vacío. La extensión superficial del producto fue de $142 m^2/g$ y su espectro de polvo a los rayos X mostró un marcado ensanchamiento de la línea de difracción en $d = 2,56 \text{ \AA}$. 9,25 g de este producto, 0,14 g de TiBr y 50 cc de n-heptano se introdujeron en un matraz de 250 cc provisto de agitador. Se agitó la suspensión por una hora a la temperatura ambiente y luego se evaporó el disolvente.
- 10.
- 15.
20. 0,073 g de este producto se utilizaron a continuación para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 4 horas, se obtuvieron 150 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g.



EJEMPLO 15

5. El MgCl_2 utilizado en esta prueba se obtuvo por evaporación rápida de una solución, en 200 cc de CH_3OH , de 15 g de MgCl_2 que tenía una extensión superficial de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y completando luego la eliminación del alcohol por calentamiento del producto a 300°C , en vacío. El MgCl_2 así obtenido tenía una extensión superficial de $32 \text{ m}^2/\text{g}$, y su espectro a los rayos X mostraba un marcado ensanchamiento de la línea de difracción que aparece en $d = 2,56 \text{ \AA}$.
10. del espectro del MgCl_2 del tipo normal.

9,25 g de este producto, 0,14 g de TiCl_4 y 50 cc de n-heptano se introdujeron en un matraz de 250 cc, provisto de agitador, se agitó la suspensión por una hora a la temperatura ambiente y luego se evaporó el disolvente.

15. 0,05 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron 150 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de $2,1 \text{ dl/g}$.



374212

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24.141 A/68 del 25 de Noviembre de 1968.

5. X 1.- Procedimiento para la polimerización del etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o dioléfinas, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un catalizador constituido por el producto de la reacción entre:
10. a) el producto obtenido poniendo en contacto un tetrahaluro de titanio (en particular, $TiCl_4$) con un soporte constituido por un haluro anhidro de Mg o de Zn, en forma activa, o que contiene dicho haluro, previamente preparado u obtenido durante la formación del componente
15. catalizador, caracterizado en que en su espectro de polvo a los rayos X la línea de difracción de intensidad máxima que aparece en el espectro de los haluros de Mg y de Zn del tipo normal se vuelve menos intensa y en lugar de ella aparece un halo más o menos ensanchado,
20. y/o caracterizado en que su extensión superficial es mayor de $3 m^2/g$; y
- b) un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I, II o III del Sistema Periódico. X

374212



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ponerse el tetrahaluro de titanio en contacto con un haluro anhidro de Mg o de Zn, activado por molturación.
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por efectuarse la molturación en un molino de bolas y en ausencia de diluentes inertes.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por efectuarse la molturación en presencia de un tetrahaluro de titanio, usado preferentemente en cantidades inferiores al 10% respecto al haluro anhidro.
15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ponerse en contacto el tetrahaluro de titanio con un haluro anhidro de magnesio ó de zinc obtenido a partir de un compuesto metaloorgánico de la fórmula $RMgX$ o $RZnX$ (donde R es un radical hidrocarburo, de preferencia alquilo o arilo) por descomposición según los métodos conocidos o por reacción con compuestos halogenados, utilizados en cantidades estequiométricas, o mayores que las estequiométricas, respecto al compuesto metaloorgánico.
20. 6. Procedimiento según la reivindicación, caracterizado por ponerse en contacto el tetrahaluro de titanio con un haluro anhidro de magnesio o de zinc obtenido disolviendo el haluro en un disolvente orgánico, que luego se



374212

evapora, y completando a continuación la eliminación del disolvente bajo presión reducida y a temperaturas superiores a 100°C.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, 5 y 6, caracterizado en que el tetrahaluro de titanio se pone en contacto con un haluro anhidro y activo de Mg o de Zn en suspensión en un disolvente hidrocarburo inerte y el producto sólido se recupera luego eliminando el disolvente por evaporación.
10. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por obtenerse el haluro anhidro y activado de Mg o de Zn por calentamiento de un haluro inactivado de Mg o de Zn, en presencia de un tetrahaluro de titanio (en particular, $TiCl_4$) utilizado en exceso con respecto al haluro de Mg o de Zn, a temperaturas superiores a 70°C, enfriando luego la mezcla y separando de ella el haluro de Mg o de Zn.
15. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que la cantidad total de compuesto de Ti, expresado como tetrahaluro, que se halla sobre el soporte está comprendida entre 0,01 y 20% en peso, y preferentemente entre 0,1% y 5%.
20. 10. Procedimiento, según la reivindicación 1, de (co)polimerización, caracterizado por efectuarse la



= 24 =
374212

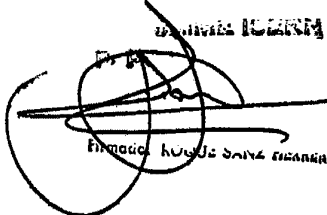
(co)polimerización a temperaturas comprendidas entre -80°C y $+200^{\circ}\text{C}$, en presencia de un líquido inerte, y no someterse el polímero así obtenido a ningún tratamiento de purificación para librarlo de los residuos del catalizador.

5. 11. Procedimiento para la polimerización del etileno y de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Noviembre de 1969

pa.


Firma: *[Illegible]*
Firma: *[Illegible]*