



Cas S.10C3 **375277**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-08
SUBCLASE F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO Y SUS MEZCLAS CON ALFA-OLEFINAS SUPERIORES 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 su método de preparación. Atañe en particular al uso de los nuevos catalizadores en la polimerización del etileno o de sus mezclas con alfa-olefinas y/o diolefinas.

5.

La patente británica Nº 1.085.679 describe catalizadores para la polimerización de las olefinas constituidos por el producto de la reacción de un compuesto metaloorgánico perteneciente a los grupos I, II o III del Sistema Periódico con el producto obtenido por reacción de

10.

375277



5. un haluro líquido de los metales de transición con un soporte sólido constituido por un hidroxiclورو de los metales bivalentes. La preparación de los catalizadores se lleva a cabo haciendo reaccionar el soporte en un exceso del haluro líquido, el cual se separa luego.

10. El producto sólido resultante se lava repetidamente con el haluro líquido del metal de transición, para eliminar en todo lo posible los productos secundarios de la reacción, constituidos por oxihaluros de los metales de transición.

Quando el catalizador se prepara a partir de $TiCl_4$, el producto secundario de la reacción está constituido prevalentemente por $TiOCl_2$.

15. En la patente, se juzga que la eliminación de los oxihaluros de los metales de transición es absolutamente necesaria, por cuanto se atribuye a la presencia de estos compuestos, considerados catalíticamente poco activos o incluso venenosos para el catalizador, la actividad bastante baja del catalizador que contiene dichos oxihaluros.

20. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible obtener catalizadores para la polimerización de las olefinas dotados de valiosas propiedades, y particularmente actividad catalítica muy alta, si se activa con un hidruro o un compuesto metaloorgánico de los metales de los grupos I, 25. II o III del Sistema Periódico el producto obtenido poniendo en contacto un oxihaluro de Ti o V con un soporte consti-

375277



tuido por haluro anhidro de Mg o Zn o que contenga dicho haluro, en condiciones tales que el haluro de Mg o Zn se convierta a una forma activa, o bien si se pone en contacto el oxihaluro de titanio o de vanadio con un haluro anhidro de Mg o Zn previamente activado.

5.

Por haluro anhidro activo de magnesio o de zinc se entiende aquí un haluro que tenga una de las propiedades siguientes o ambas:

10. (a) En el espectro de polvo a los rayos X del haluro activo, la línea de difracción que, en el espectro para el haluro inerte normal de Mg o Zn, tiene la máxima intensidad es menos intensa y, en su lugar, aparece un baño más o menos ensanchado;
15. (b) el haluro activo tiene una extensión superficial mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$, y de preferencia mayor de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

20. Las formas más activas de los haluros de Mg o Zn se caracterizan en que su espectro de difracción a los rayos X muestra un ensanchamiento de la línea de difracción de intensidad máxima y/o presentan una extensión superficial mayor de $15 \text{ m}^2/\text{g}$. En el caso del cloruro anhidro de Mg, el espectro a los rayos X de muchas formas activas se caracteriza en que la línea de difracción, que en el espectro para el MgCl_2 inerte normal tiene la intensidad máxima y aparece a una distancia reticular (d) de $2,56 \text{ \AA}$, es menos
25. intensa y en su lugar surge un halo ensanchado, que está comprendido en el intervalo \underline{d} de $2,56 \text{ \AA}$ a $2,95 \text{ \AA}$.

375277



- Asimismo, el espectro a los rayos X de muchas formas activas del bromuro de Mg se caracteriza en que la línea de difracción, que en el espectro para el $MgBr_2$ inerte normal tiene la máxima intensidad y aparece a una distancia reticular d de $2,93 \text{ \AA}$, es menos intensa y en su lugar surge un halo ensanchado que está comprendido en el intervalo d de $2,80 \text{ \AA}$ a $3,25 \text{ \AA}$.
- 5.

Para preparar los catalizadores soportados de este invento cabe recurrir a diversos métodos.

10. El método preferido consiste en molturar conjuntamente mezclas de oxihaluros de titanio o de vanadio con un haluro anhidro de Mg o Zn, por un período de tiempo y en tales condiciones que baste a convertir el haluro de Mg o Zn a una forma activa dotada de las propiedades o características que se han descrito antes.
- 15.

En general, el tiempo de molturación depende de las condiciones de molturación y de la eficacia molturadora del equipo que se utilice.

20. Se ha descubierto que el tiempo de molturación no puede correlacionarse con la finura de las partículas del producto molido.

25. Por ejemplo, el tiempo necesario para transformar la mezcla de partida en un componente catalítico muy activo es de una hora aproximadamente cuando la molturación conjunta se efectúa en un molino centrifugo giratorio cargado con bolas de porcelana. Tiempos más breves, de 15 minutos o

375277



aún menos, se logran con molinos capaces de desarrollar una acción molturadora particularmente intensa, como, por ejemplo, molinos vibradores cargados con bolas de acero.

- De preferencia, la molturación conjunta se realiza en ausencia de diluentes inertes y el oxihaluro de Ti o V se usa en cantidad inferior al 15% en peso respecto al soporte.
- 5.

- Los componentes catalíticos que comprenden los haluros activos de Mg o Zn y los oxihaluros de titanio y de vanadio pueden prepararse también por simple mezcla del oxihaluro del metal de transición con los haluros de Mg o Zn previamente activados.
- 10.

- Sin embargo, en este caso se prefiere mezclar el haluro en suspensiones en un disolvente inerte. De preferencia, las suspensiones se someten a un tratamiento térmico a temperatura superior a la del ambiente (por ejemplo, de 75°C a 100°C) y por tiempo suficiente para fijar el oxihaluro de Ti o V.
- 15.

- Se ha comprobado también que es posible obtener el componente catalítico soportado calentando el haluro anhidro y no activo de Mg o Zn en presencia del oxihaluro de Ti o V con un exceso (respecto al haluro anhidro de Mg o Zn) de un disolvente halogenado inerte (como CHCl_3) o de un líquido como el tetrahaluro de titanio o de vanadio (más particularmente, TiCl_4), a temperaturas relativamente altas, por lo general superiores a unos 70-80°C, y enfriando luego la mezcla y separando de ella el haluro de Mg o Zn.
- 20.
- 25.



375277

Cuando se usa $TiCl_4$, la operación se realiza preferentemente al punto de ebullición del tetracloruro.

El haluro preactivado de Mg o Zn puede prepararse de diversas maneras.

5. Un método consiste en someter el haluro anhidro de Mg o Zn a tratamiento mecánico (tal como molturación), el cual puede efectuarse esencialmente en las mismas condiciones que se han indicado ya para la molturación conjunta del oxihaluro de metal de transición y el haluro de Mg o Zn mezclados.

10.

La molturación se efectúa preferentemente en un molino de bolas capaz de desarrollar acción molturadora intensa en ausencia de disolventes inertes.

15.

Según otra modalidad de este invento, se obtienen formas muy activas de haluros de Mg y Zn descomponiendo, por métodos conocidos, compuestos organometálicos de las fórmulas $RMgX$ o $RZnX$ (donde R es un radical hidrocarburo, por ejemplo un radical de alquilo o arilo, y X es halógeno).

20.

Asimismo pueden convertirse los compuestos organometálicos en los haluros activos de Mg y Zn por tratamiento con la cantidad estequiométrica, o una cantidad superior a la estequiométrica, de un compuesto halogenado (como, por ejemplo, cloruro de hidrógeno gaseoso anhidro).

25.

Otro método útil para obtener los haluros activos de Mg y Zn consiste en disolver los haluros normales en un

375277



disolvente orgánico (como, por ejemplo, alcohol, éter o una amina), evaporar rápidamente el disolvente y luego completar la eliminación del disolvente por calentamiento del haluro bajo presión reducida y a temperaturas superiores a 100°C, por lo general comprendidas entre 100°C y 400°C. Por este método se ha obtenido $MgCl_2$ anhidro, en forma activa, de soluciones de él en CH_3OH .

- 5.
- Los componentes catalíticos de este invento que comprenden el compuesto de titanio y el soporte activo
10. contienen el compuesto de Ti (que puede hallarse presente en forma de compuesto activo unido al soporte o, en determinados casos, en forma de una fase física separable) en cantidades que pueden variar desde valores muy bajos (como, por ejemplo, 0,01% en peso respecto al soporte) hasta
15. valores altos (como 30% o más). De preferencia, la cantidad del compuesto de Ti está comprendida entre 0,5% y 10% en peso respecto al haluro de Mg o Zn.

- De preferencia, el oxihaluro de Ti o V se elige en el grupo siguiente de compuestos: $TiOCl_2$, $TiOBr_2$,
20. $Ti_2O_3Cl_2$; Ti_2Cl_6O , $TiOCl$, $VOCl_2$, $VOBr_2$ y $VOCl_3$. Entre las formas activas de los haluros de Mg o Zn, las preferidas son las formas activas de $MgCl_2$, $MgBr_2$ y $ZnCl_2$.

En resumen, los catalizadores de este invento se forman mezclando:

25. (a) el producto obtenido poniendo en contacto un oxihaluro



375277

- de titanio o de vanadio con un haluro anhidro de Mg o Zn, en condiciones tales que el haluro de Mg o Zn se convierta en una forma que tenga las propiedades aquí especificadas, o poniendo en contacto el oxihaluro de titanio o vanadio con un haluro anhidro y preactivado
5. de Mg o Zn.

con

- (b) un hidruro o un compuesto organometálico de los metales pertenecientes a los grupos I a III del Sistema Periódico de Mendelyeev.
- 10.

De preferencia, el compuesto organometálico o hidruro (b) se elige en el grupo siguiente de compuestos: trietil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, triisobutil-aluminio, cloruro de diisobutil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, hidruro de diisobutil-aluminio, bromuro de dietil-aluminio, tetraisobutilo de litio-aluminio, butil-litio y dietil-magnesio.

15.

La relación molar entre el compuesto organometálico o el hidruro y el tetrahaluro de titanio no es crítica. Para polimerizar etileno, la relación molar Al/Ti está comprendida preferentemente entre 50 y 1000.

20.

Los catalizadores de este invento son particularmente útiles para polimerizar etileno y sus mezclas con alfa-olefinas superiores, como propileno, buteno-1, etc., particularmente por lo que atañe al rendimiento de polímero que se obtiene.

25.



375277

La polimerización con los catalizadores de este invento se efectúa de la manera convencional, en fase líquida, en presencia o ausencia de disolventes inertes, o en fase gaseosa.

5. La temperatura de polimerización puede estar comprendida entre -80°C y $+200^{\circ}\text{C}$, y preferentemente entre 50°C y 100°C , con presión atmosférica o aumentada.

- El peso molecular del polímero formado puede regularse por los métodos conocidos; por ejemplo, incluyendo en la zona de polimerización un haluro de alquilo, compuestos organometálicos de cadmio y zinc o hidrógeno.
- 10.

La actividad catalítica del catalizador de este invento está poco afectada por la presencia de los reguladores del peso molecular.

15. Por ejemplo, cuando se polimeriza etileno, es posible regular el peso molecular del polietileno en una escala de viscosidades intrínsecas prácticamente útiles, determinada en tetralina a 135°C , comprendida entre 1,5 y 3,0 dl/g aproximadamente, sin que disminuya el rendimiento de
20. polímero hasta un valor que obligue a purificar el polímero de los residuos del catalizador al final de la reacción de polimerización.

- El polietileno obtenido es un polímero muy cristalino, fundamentalmente lineal, con densidad igual o superior a 0,96 g/cc. Se le elabora con facilidad, parti-
- 25.

375277



cularmente en moldeo por inyección, y por lo general se elabora con más facilidad que el polietileno obtenido con ayuda de los catalizadores convencionales llamados "Ziegler". El contenido de Ti del polietileno es generalmente inferior a 20 ppm en peso, sin necesidad de tratamientos de purificación.

Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar el invento y no pretenden ser limitativos. A menos que se indique otra cosa, los porcentajes indicados en los ejemplos se entienden porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

En una autoclave de vidrio provista de agitador y placa filtrante colocada en el fondo, se introdujeron 300 cm³ de TiCl₄ y 40 g de TiOCl₂. Se ajustó la temperatura a 135°C y luego se añadieron 26 g de MgCl₂ anhidro, inicialmente en forma no activa, que tenía una extensión superficial de 1 m²/g y estaba desprovisto de Mg(OH)Cl. Al cabo de una hora de reacción a 135°C, se eliminó por filtración el exceso de TiCl₄.

El producto sólido que quedó en la autoclave se lavó repetidamente con ciclohexano hasta la desaparición total de los compuestos de titanio en las lavazas.

Luego se descargó de la autoclave el producto y



375277

se secó éste a 100°C y en vacío. El análisis del producto desecado dio 0,29% de Ti y 67,5% de Cl. 0,37 g de este producto se utilizaron luego para polimerizar etileno en

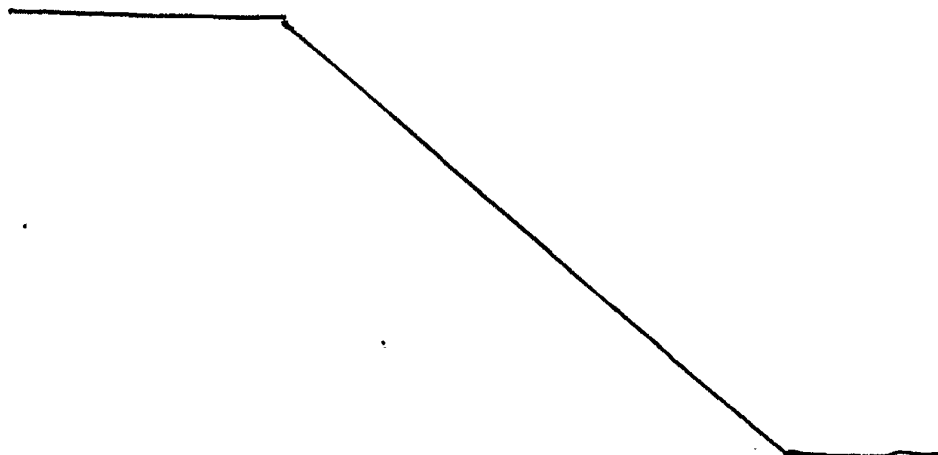
las condiciones siguientes: en una autoclave de acero ino-

5. xidable, de 1,8 litros de capacidad y previamente purificada con nitrógeno seco, se introdujeron 1000 cm³ de n-heptano técnico y después 2 g de Al (iC₄H₉)₃. A continuación se ajustó la temperatura a 75°C y se añadieron 0,37 g del componente catalítico suspendidos en 90 cm³ de n-heptano.
10. Inmediatamente después se introdujeron 3 atmósferas de hidrógeno y 10 atmósferas de etileno. La temperatura subió hasta unos 85°C y se la mantuvo a 85 ± 5°C durante la polimerización.

15. La presión total se mantuvo luego constante por alimentación continua de etileno. Al cabo de 2 horas se descargó de la autoclave la suspensión, se separó el polímero por filtración y se le secó en vacío y a 100°C.

20. Se obtuvieron así 290 g de polietileno, con una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C, de 2,3 dl/g.

El rendimiento de polímero fue de 270.000 g por g de Ti.





375277

EJEMPLO 2

En un molino giratorio provistos de bola de porcelana se introdujeron 50 g de $MgCl_2$ anhidro y 1 g de $TiOCl_2$, que se molieron durante 2 horas.

5. El polímero molido dio el análisis: Ti = 0,57%; Cl = 72,0%.

10. El espectro a los rayos X del producto molido mostró un ensanchamiento de la línea de difracción de intensidad máxima que aparece en $d = 2,56 \text{ \AA}$ en el espectro del $MgCl_2$ del tipo normal.

15. 0,14 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las condiciones del Ejemplo 1. Al cabo de 4 horas, se obtuvieron 158 g de polímero con una viscosidad intrínseca (M), en tetralina a $135^\circ C$, de 2,2 dl/g. El rendimiento de polímero fue de 198.000 g por g de Ti.

EJEMPLO 3

20. En un molino de bolas del tipo utilizado en el Ejemplo anterior se cargaron 50 g de $MgCl_2$ anhidro, de una extensión superficial de $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$, junto con 7 g de $TiCl_3$. Durante la introducción de los reactivos se permitió la admisión de aire.

Al cabo de una hora de molturación, se descargó

375277



el producto. El análisis reveló la presencia de 3,7% de Ti. La extensión superficial del producto molido fue de 15 m²/g.

5. 0,045 g de este producto molido se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 2 horas se obtuvieron 102 g de polímero con (η) de 2,4 dl/g, en tetralina a 135°C. El rendimiento de polímero fue de 61.200 g por g de Ti.

10. EJEMPLO 4

15. En un molino de bolas del tipo utilizado en los Ejemplos anteriores se molieron durante una hora 50 g de MgCl₂ anhidro, del tipo utilizado en el Ejemplo 3, con 8,6 g del producto obtenido haciendo reaccionar TiCl₃, a 0°C, con oxígeno, utilizado en la cantidad estequiométrica necesaria para obtener un producto de la composición Ti₂Cl₆O. 0,1 g de este producto molido se utilizó para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores.

20. Al cabo de 2 horas se obtuvieron 280 g de polímero con (η) de 2,6 dl/g en tetralina a 135°C.

EJEMPLO 5

El MgCl₂ utilizado en este Ejemplo se obtuvo por



375277

- reacción de C_2H_5MgCl , en solución en éter, con HCl gaseoso anhidro, el cual se hizo burbujear en la solución hasta precipitación del $MgCl_2$, que luego se filtró y se secó a $200^\circ C$ y en vacío. La extensión superficial del producto
5. era de $142 m^2/g$ y su espectro de polvo a los rayos X mostraba un marcado ensanchamiento de la línea de difracción en $d = 2,56 \text{ \AA}$.
- 9,25 g de este producto, 0,14 g de $TiOCl_2$ 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.
- 0,073 g del producto así obtenido se utilizaron luego en la polimerización de etileno, en las mismas condiciones que se usaron en los Ejemplos anteriores. Al cabo
15. de 2 horas, se obtuvieron 110 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de 2,3 dl/g.

EJEMPLO 6

- Se molieron conjuntamente por 18 horas, en un molino vibrador cargado con bolas de acero, 12 g de $TiOCl_2$ y 83 g de un $MgCl_2$ anhidro del tipo utilizado en el Ejemplo
20. 4. El espectro a los rayos X del producto molido mostró un ensanchamiento de la línea de difracción de intensidad máxima, el cual aparece en $d = 2,56 \text{ \AA}$ en el espectro del $MgCl_2$ del tipo normal.

375277



0,0344 g del producto molido se utilizaron luego para polimerizar etileno en las mismas condiciones que se emplearon en los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron así 250 g de polímero.

5. EJEMPLO 7

Se molieron conjuntamente por 3 horas, en un molino centrífugo de bolas, 7,1 g de $MgBr_2$, inicialmente en forma no activa, y 0,5120 g de $TiOBr_2$. La extensión superficial del producto molido ascendió a $27 \text{ m}^2/\text{g}$. 0,051 g de este producto se utilizaron para polimerizar etileno en las mismas condiciones de los Ejemplos anteriores. Al cabo de 2 horas, se obtuvieron 280 g de un polímero con una viscosidad de 2,3 dl/g.

EJEMPLO 8

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

9,25 g de este producto, 0,14 g de Ti_2Cl_6O

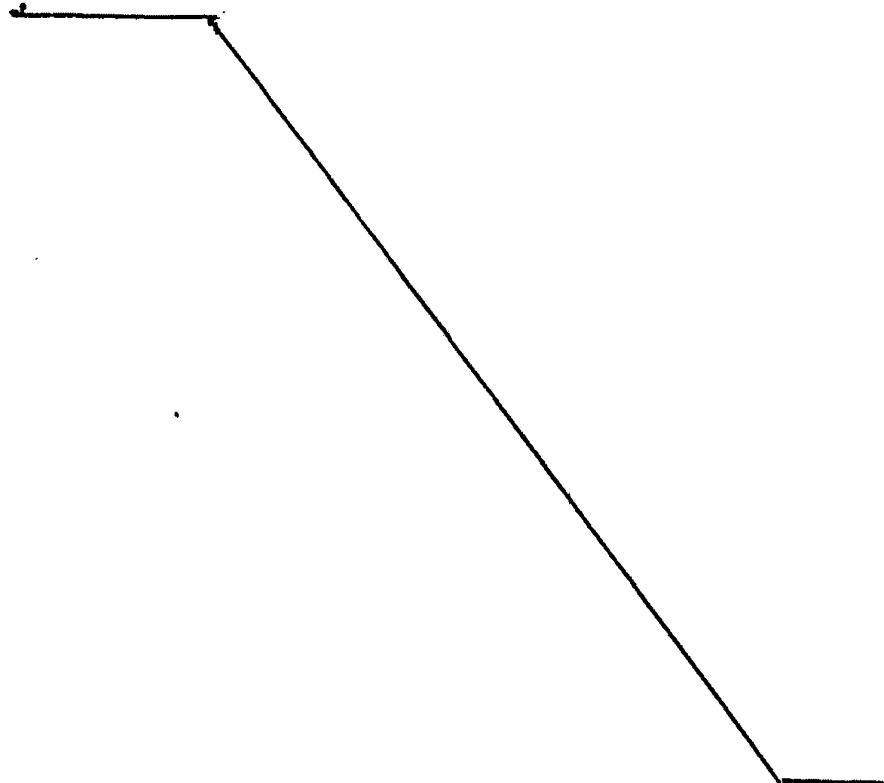
375277



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.

5. 0,05 g del producto resultante se utilizaron en la polimerización de etileno con las mismas condiciones empleadas en los Ejemplos anteriores. Se obtuvieron 150 g de polietileno con una viscosidad intrínseca de 2,1 dl/g.

10. Como es evidente, en la práctica de este invento pueden realizarse cambios en los detalles sin salirse del espíritu de él. Por lo tanto, se pretende incluir en el alcance de las reivindicaciones anexas todas las modificaciones que resulten obvias para los expertos en la materia a base de la descripción y los ejemplos de elaboración que aquí se han expuesto.
- 15.



375277



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 11359 A/69

5. 1. Procedimiento para la polimerización de etileno y sus mezclas con alfa-olefinas superiores y/o diolefinas, caracterizado por efectuarse la polimerización en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:
 10. (a) el producto obtenido poniendo en contacto un oxihaluro de titanio o de vanadio con un soporte constituido por un haluro anhidro de magnesio o de zinc, en condiciones que conviertan el haluro de magnesio o de zinc a una forma activa, o con un soporte que comprenda un haluro anhidro y reactivado de magnesio o de zinc, caracterizándose dicho haluro activo de magnesio o de zinc en que en su espectro de polvo a los rayos X la línea de difracción que es más intensa en el espectro de polvo a los rayos X del haluro normal, no activado, de magnesio o de zinc es menos intensa y está reemplazada por un halo más o menos ensanchado, y/o en que el haluro activo de magnesio o de zinc tiene una extensión superficial mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$

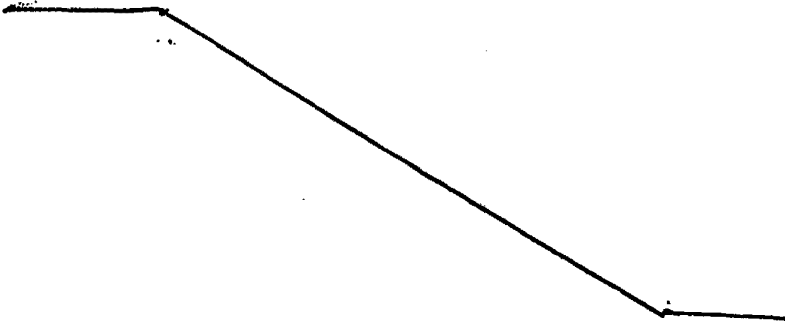
375277



y

(b) un hidruro o compuesto organometálico de un metal perteneciente a los grupos I a III del Sistema Periódico de Mendelyeev.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro anhidro de magnesio o de zinc esta activado por molturación.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por efectuarse la molturación en un molino de bolas, en ausencia de diluentes inertes.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por efectuarse la molturación en presencia de oxihaluro de titanio o de vanadio.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 y 4, caracterizado por ser la cantidad de oxihaluro de titanio o de vanadio menor del 15% respecto al haluro de magnesio o de zinc.
15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro anhidro de magnesio o de zinc se obtiene por descomposición de un compuesto organometálico de la fórmula $RMgX$ o $RZnX$ (donde R es un radical hidrocarburo y X es halógeno).
- 20.



375277



7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado además en que R, en la fórmula $RMgX$ o $RZnX$, representa un radical de alquilo o arilo.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro anhidro de magnesio o de zinc se obtiene por tratamiento de un compuesto organometálico de la fórmula $RMgX$ o $RXnX$ (donde R es un radical hidrocarburo y X es halógeno) con la cantidad estequiométrica, a lo menos, de un compuesto halogenado.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado además en que en la fórmula $RMgX$ o $RZnX$, R es un radical de alquilo o arilo.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado además en que el compuesto halogenado es cloruro de hidrógeno gaseoso.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro anhidro de magnesio o de zinc se obtiene disolviendo parcialmente el disolvente por evaporación y completando luego la eliminación del disolvente bajo presión reducida y a temperatura superior a $100^{\circ}C$.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 11, caracterizado en que el oxihaluro de titanio o de vanadio se pone en contacto con un haluro activo y anhidro de magnesio o de zinc, en suspensión en un disol-

375277



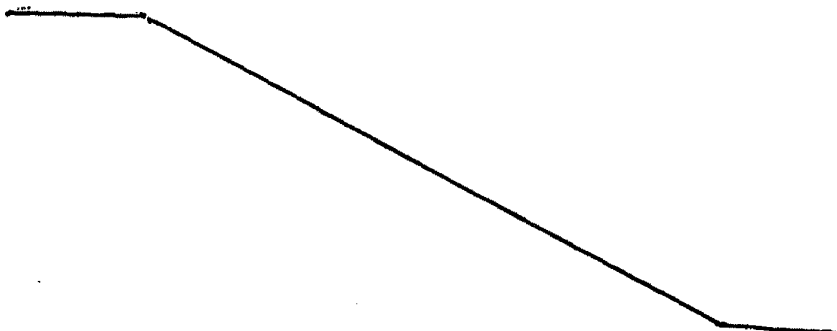
...
vente hidrocarburo inerte, y luego se recupera el producto sólido por evaporación del disolvente.

5. 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el haluro anhidro y activado de magnesio o de zinc se obtiene calentando un haluro inactivado de magnesio o de zinc en presencia de oxihaluro de titanio o de vanadio con un exceso de un disolvente halogenado inerte o de un tetrahaluro de titanio o de vanadio, a temperatura superior a 70°C, enfriando la mezcla y separando de la mezcla enfriada el haluro activado de magnesio o de zinc que lleva el compuesto soportado de titanio o de vanadio.
- 10.

15. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por usarse como soporte $MgCl_2$, $MgBr_2$ o $ZnCl_2$ y elegirse el oxihaluro de titanio o de vanadio en el grupo que comprende $TiOCl$, $TiOCl_2$, Ti_2Cl_6O , $Ti_2O_3Cl_2$, $VOCl$, $VOCl_2$ y $VOCl_3$.

20. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado en que la cantidad total de compuesto de titanio o de vanadio presente sobre el soporte, expresado en forma de oxihaluro, está comprendida entre 0,01 y 30% en peso.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 1





375277

a 15, caracterizado en que la cantidad total de compuesto de titanio o de vanadio sobre el soporte, expresado en forma de oxihaluro, se halla entre 0,1 y 10%.

5. 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado además por efectuarse la polimerización a temperaturas comprendidas entre -80°C y $+200^{\circ}\text{C}$, en presencia de un líquido inerte, y en que el polímero así obtenido no requiere ningún tratamiento de purificación para eliminar de él los residuos de catalizador.
10. 18. Procedimiento para la polimerización de etileno y sus mezclas con alfa-olefinas superiores y/o diolefinas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Enero de 1969.

J. P. **JAIME ISERN**

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ