

386477

386477

P. 46.622.-

K-37 (MIP)

MS  
45180



**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE CO8  
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR O COPOLIMERIZAR  
ALFA-OLEFINAS" (Clase Internacional CO8f)



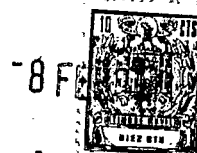
Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la polimerización de olefinas, y a una composición de catalizador para su empleo en el procedimiento. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento mejorado para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o copolimerizar dicha olefina con etileno con mejor isotacticidad y actividad específica de polimerización (producción en gramos de polímero por átomo-miligramo de titanio por hora y por presión atmosférica: g/mg-atom.h.stm.) y a una composición de catalizador perfeccionada para su empleo en la práctica de este procedimiento.

Es conocido polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas en un disolvente inerte en presencia de un catalizador Ziegler que comprende un compuesto halogenado de titanio de baja valencia, y un compuesto de organoaluminio u organozino.

La presente invención es una mejora de este procedimiento para polimerizar alfa-olefinas, con una composición de catalizador mejorada que comprende

- (i) un componente pulverulento de catalizador, obtenido copulverizando un compuesto halogenado de titanio de baja valencia obtenido reduciendo tetrahalogenuro de titanio con un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, aluminio metálico y titanio metálico, y al menos un óxido seleccionado del grupo que consta de (a) un óxido seleccionado del grupo que consta de  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , y (b) óxidos compuestos que contienen al menos dos elemen-

386477



5           tos, seleccionados del grupo que consta de  
Mg, Al y Si, en una atmósfera inerte y en la  
fase sólida, alcanzando el tamaño medio de par-  
tículas del producto pulverizado 5 micras o me-  
nos.

y

(ii) un compuesto de organo-aluminio u organo-zinc.

10           Se han conocido algunas propuestas para utilizar  
un soporte inerte en la polimerización o copolimerización  
de olefinas empleando catalizadores Ziegler.

15           En la Memoria descriptiva de la Patente Británica  
Número 815.805, se expone un procedimiento mejorado para  
polimerizar una alfa-olefina, que comprende poner en con-  
tacto un gas que comprende la alfa-olefina con partículas  
sólidas finamente divididas que comprenden un cataliza-  
dor Ziegler, y un material de soporte sólido inerte,  
en ausencia sustancial de un disolvente o diluyente lí-  
quido. La Patente Británica cita soportes sólidos inertes  
tales como sílice, óxido de titanio, arcillas, finamente  
20           divididos, en forma pulverulenta o granular anhidra, ta-  
les como tierra de infusorios, amianto y fibras de vidrio  
finamente divididos, cloruro de sodio, sulfato de sodio,  
carbonato de calcio, óxido de calcio, partículas sólidas  
finamente divididas del polímero, tal como poliestireno,  
25           que es la clase diferente de polímero que ha de polimeri-  
zarse sobre el mismo. Se describe que cuando la composi-  
ción organometálica es sólida, la composición organometá-  
lica sólida puede mezclarse en forma finamente dividida  
con las partículas de sílice, y mezclarse con ellas, por  
30           ejemplo por agitación mecánica o molturación.



La Memoria descriptiva Británica, sin embargo, no indica nada acerca de la molturación o trituración del compuesto halogenado sólido de titanio de baja valencia y del soporte sólido en la fase sólida, el grado de esta tritura-  
5 ración, la capacidad de utilización del catalizador resultante que comprende el componente de titanio y el compuesto organo-metánico en la fase sólida para la polimerización de olefinas en un disolvente inerte y en fase líquida, y acerca de la superioridad de emplear dicho catalizador. La  
10 patente sólo da un ejemplo experimental en el que se polimerizó etileno en ausencia de un disolvente de polimerización, empleando un catalizador obtenido mezclando triisobutil aluminio disuelto en pentano líquido y tetracloruro de titanio disuelto en pentano líquido con tierra de in-  
15 fusorios, cloruro de sodio o poliestireno en forma finamente molida y seca, y después evaporar completamente el pentano.

En la presente invención, el compuesto halogenado sólido de titanio de baja valencia y un soporte sólido  
20 han de ser copulverizados en fase sólida, y hasta un grado tal que el tamaño medio de partículas del producto pulverizado disminuye hasta 5 micras o menos. Los objetos de la presente invención no pueden conseguirse si se usa una composición de catalizador preparada en condiciones  
25 de pulverización distintas a las especificadas anteriormente. Además, el uso de una mezcla de un tamaño medio de partículas de 5 micras o menos, que consta de compuestos halogenados sólido de titanio de baja valencia y soporte sólido pulverizador separadamente, o el empleo de una  
30 composición de catalizador preparada en ausencia de un

386477



soporte, no puede conducir a alcanzar los objetivos de la presente invención. Esto se demostrará en los Ejemplos comparativos que aparecerán más adelante en la memoria descriptiva.

5           Según ello, la presente invención puede distinguirse de la Patente Británica Núm. 815.805 porque la invención consiste esencialmente en copulverizar la partícula hasta que se alcanzan los tamaños específicos de partículas, lo que no se indica en la memoria descriptiva de la Patente Británica, y porque la polimerización de la invención se limita a una en presencia de una cantidad suficiente de un disolvente inerte o una alfa-olefina líquida, preferiblemente propileno líquido, mientras que la Patente Británica se refiere a una polimerización en ausencia de un disolvente inerte de polimerización, o en presencia de una cantidad muy pequeña del mismo.

10

15

          En las Memorias descriptivas de las Patentes Británicas Núms. 907.579 y 910.261, se expone la producción de un polímero o copolímero elastomérico que tiene una estructura atáctica y una baja cristalinidad, en la que un catalizador Ziegler, en estado finamente dividido, se mezcla con uno o más diluyentes sólidos inertes, preferiblemente formando un lecho fluidizado, y se polimeriza un hidrocarburo olefinicamente no saturado en la fase gaseosa, y en ausencia de una fase líquida. En la Patente se dan ejemplos de diluyentes sólidos tales como gel de sílice, tierra de diatomeas, alúmina, óxidos metálicos tales como óxido de calcio u óxido de magnesio, y sales tales como carbonato de calcio.

20

25

30           En estas dos Patentes británicas no se expone ni se

706477



sugiere la copulverización de un compuesto halogenado sólido de titanio de baja valencia y un soporte sólido en la fase sólida, el grado de copulverización, la posibilidad de utilización del catalizador resultante que comprende el componente de titanio molido en la fase sólida y el compuesto organometálico, para la polimerización de olefinas en un disolvente inerte o en fase líquida, y la superioridad de emplear este catalizador. Además, el producto es un polímero atácnico elastomérico que no tiene sustancialmente ninguna isotacticidad.

En la Patente de los EE.UU. Nº 3.166.542, se propone un procedimiento para polimerizar olefinas, empleando un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición y un compuesto organometálico, siendo preparado el compuesto de metal de transición haciendo reaccionar un compuesto halogenado de un metal de transición de los Grupos 4A y 6A del sistema periódico con un sólido inorgánico pulverulento que tiene un grupo de hidroxilo sobre la superficie, tal como óxido de magnesio, óxido de aluminio u óxido de silicio, en un estado sustancialmente anhidro, a 105°C o menos, extrayendo al mismo tiempo un gas formado como subproducto durante la reacción, para fijar así químicamente el compuesto halogenado del metal de transición sobre la superficie del sólido inorgánico.

No obstante, la Patente de los EE.UU. sólo da un ejemplo de una reacción en fase líquida para fijar químicamente el compuesto halogenado del metal de transición sobre el sólido inorgánico, y en general no expone ninguna reacción en fase sólida. Es decir, esta patente ilustra sólo el empleo de una disolución sobre compuestos halogenados

306477



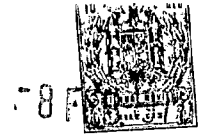
58

5            líquidos de metales de transición, y sólo muestra el empleo de un componente de titanio preparado uniendo químicamente un compuesto halogenado de un metal de transición líquido o gaseoso sobre un sólido inorgánico pulverulento que tiene un tamaño medio de partículas de menos de 1 micra. No se expone ni sugiere nada en cuanto al uso de un compuesto de titanio obtenido por copulverización de un compuesto sólido de titanio y un soporte sólido en la fase sólida.

10            Los resultados ilustrados más adelante en la Memoria muestran, como se describe en la primera propuesta, que no puede alcanzarse el objeto de la presente invención si un soporte pulverizado previamente se mezcla con un compuesto de titanio pulverizado sólo.

15            En la Patente Belga Nº 705.220 se propone un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas empleando un catalizador que comprende un complejo y un compuesto organometálico, siendo preparado el complejo haciendo reaccionar un derivado halogenado de un metal de transición de los  
20            Grupos 4A a 6A del Sistema Periódico con un óxido de un metal divalente, en ausencia de diluyente y en un estado anhidro con pequeñas proporciones de grupos de hidroxilo. Sin embargo, este procedimiento no prueba ser útil para polimerizar alfa-olefinas a polímeros altamente cristalinos,  
25            porque se emplea el derivado halogenado líquido del metal de transición, y la unión química del derivado halogenado al soporte de óxido se efectúa en la fase líquida, a diferencia de en la fase sólida en la presente invención.

30            Se ha comprobado ahora que se producen, con buena actividad específica de polimerización, polímeros o copolí-



meros de alfa-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o copolímeros de dichas alfa-olefinas con etileno, con elevada isoactividad, usando un compuesto de organo-  
-aluminio u organo-zinc y un componente de titanio obtenido copulverizando un compuesto halogenado sólido de titanio de baja valencia y al menos un óxido sólido seleccionado del grupo que consta de: (a) un óxido seleccionado de  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , y (b) un óxido compuesto que contiene al menos dos elementos seleccionados del grupo que consta de Mg, Al y Si, en la fase sólida, hasta el tamaño especificado de partículas.

Un objeto primario de esta invención es un procedimiento para producir homo- o copolímeros de alfa-olefinas de  $C_3-C_8$ , copolímeros de dichas alfa-olefinas con etileno, que tienen mayor isotacticidad, y con mejor actividad específica de polimerización, usando un catalizador que comprende el compuesto de organo-aluminio u organo-zinc y el componente de titanio, que puede obtenerse por medios sencillos de buena reproductibilidad.

Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de catalizador que es fácil de preparar, y es adecuada para la producción de homo- ó copolímeros de alfa-olefinas de  $C_3-C_8$ , que tienen isotacticidad mejorada, y con actividad específica de polimerización mejorada.

Otros muchos objetos y ventajas de la invención se deducirán de la siguiente Memoria descriptiva.

El componente pulverulento de titanio utilizado en la invención se obtiene copulverizando mecánicamente o físicamente un compuesto halogenado de titanio de baja valencia, obtenido reduciendo tetrahalogenuro de titanio con un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, alu

386477



-8 FEB 1971

minio metálico y titanio metálico, y al menos un óxido  
seleccionado del grupo que consta de  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ ,  
y (b) óxidos compuestos que contienen al menos dos ele-  
mentos seleccionados del grupo que consta de Mg, Al y Si,  
5 en la fase sólida y en una atmósfera inerte, hasta que  
el tamaño medio de partícula del producto pulverizado lle-  
ga a 5 micras o menos.

Las fotografías con microscopio óptico del producto  
pulverizado indican que esta copulverización en fase sóli-  
10 da puede conducir fácilmente a una reducción del tamaño  
medio de partículas del óxido seleccionado de  $MgO$ ,  $Al_2O_3$   
y  $SiO_2$  y/o los óxidos compuestos que contienen al menos  
dos elementos de los siguientes: Mg, Al y Si.

Como compuesto halogenado de baja valencia, un com-  
15 puesto de titanio trivalente obtenido reduciendo tetraclo-  
ruro de titanio con un compuesto organometálico, tal como  
un compuesto de organo-aluminio, no dió buenos resultados.

No está claro el mecanismo de mejora de la actividad  
de un compuesto halogenado de titanio de baja valencia,  
20 pero se supone que hay algún otro factor importante apar-  
te del efecto de la mera copulverización, ya que se ha  
confirmado, como se indica previamente, que los objetos de  
la presente invención no pueden conseguirse cuando se usa  
una mezcla pulverulenta de compuesto halogenado de tita-  
25 nio de baja valencia y óxido inorgánico seleccionado de  
óxido de magnesio, alúmina y sílice y/o óxidos compuestos  
que contienen al menos dos elementos de entre Mg, Al y Si,  
pulverizados por separado.

El óxido inorgánico seleccionado de entre  $MgO$ ,  $Al_2O_3$   
30 y  $SiO_2$ , y/u óxidos compuestos que contienen al menos dos

386477



5 seleccionados de entre Mg, Al, y Si, es preferiblemente desprovisto de agua por secado o calcinación. Más preferiblemente, desde el punto de vista de aumentar la producción de polímero por peso unitario de átomo de titanio, el óxido inorgánico, antes de su empleo, se trata con un compuesto orgánico de un metal de los Grupos 2 a 3 del Sistema Periódico, preferiblemente un compuesto de organo-  
10 -aluminio u organo-zinc, en un disolvente hidrocarbonado inerte, tal como hexano, mantenido a 0 a 150°C, lavado con un disolvente hidrocarbonado inerte tal como hexano, y después secado.

15 Este tratamiento previo es efectuado poniendo en contacto el óxido inorgánico con el compuesto organo-metalico en un disolvente hidrocarbonado inerte, tales como los hidrocarburos alifáticos saturados que tienen de 5 a 16 átomos de carbono, por ejemplo pentano, hexano heptano, queroseno y ciclohexano, usualmente a una temperatura de 0 a 140°C, durante un periodo de tiempo de 0,5 a 4 horas. Si se desea, el contacto se efectúa con  
20 agitación. Como compuesto organo-metalico adecuado para este tratamiento previo, se puede citar, por ejemplo, los trialcohol-aluminios que tienen un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, halogenuros de dialcohol-aluminio que tienen un grupo alcohol con 1 a 6 átomos  
25 de carbono, dihalogenuros de alcohol-aluminio que tienen un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, sesquihalogenuros de alcohol-aluminio que tienen un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, y dialcoholzincs que tienen un grupo alcohol con 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos  
30 específicos comprenden el trietilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, sesquicloruro

386477



-8 FEB 1957

de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dietilzinc y dibutilzinc.

En el tratamiento de copulverización de la invención, la proporción del compuesto halogenado de titanio de baja  
5 valencia está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,0 milimoles por gramo del óxido.

Puede emplearse cualquier medio para realizar la copulverización en la fase sólida que sea capaz de pulve-  
10 rizar la mezcla sólida hasta un tamaño medio de partícula de 5 micras o menos, preferiblemente hasta un tamaño tal que al menos el 80% en peso del total de las partículas tengan un tamaño de partícula de 5 micras o menos. Usual-  
mente, el tamaño medio de partícula del producto pulveriza-  
do está en el intervalo de 0,1 a 5 micras.

15 La copulverización puede efectuarse por medio de un molino de bolas vibratorio, un molino de bolas giratorio, un molino tubular, un molino vibratorio de tipo de discos, y un pulverizador de impacto por chorro. La pulverización con un molino de bolas es la más pupular y la deseable.

20 No hay ninguna limitación particular acerca de la temperatura de copulverización, pero usualmente es de la temperatura ambiente hasta 130°C, y preferiblemente desde la temperatura ambiente hasta 60°C. El tiempo de pulveriza-  
ción se selecciona según el método de pulverización y el  
25 material que ha de pulverizarse, pero en pocas palabras, la copulverización puede continuarse hasta que el tamaño medio de partículas del óxido de magnesio, óxido de alu-  
minio u óxido de silicio y/u óxidos compuestos que contie-  
nen al menos dos elementos de entre Mg, Al y Si, llega  
30 a 5 micras o menos. Para este fin, el tiempo de pulveriza-

396477

8 FEB.



ción es usualmente de 5 a 50 horas. El efecto de la copulverización es observado incluso si el tamaño medio de partículas no alcanza al valor antes especificado, pero no es suficiente.

5 La copulverización y el lavado, recuperación y transporte, etc, del producto copulverizado, se efectúan usualmente y preferiblemente en un estado sustancialmente anhidro en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. No hay necesidad en absoluto de utilizar un diluyente líquido en el tratamiento de copulverización, y su empleo es frecuentemente indeseable.

10

15

20

25

30

En la presente invención se usa un catalizador compuesto del componente copulverizado de la manera descrita, y un compuesto de organo-aluminio u organo-zinc. Como compuesto organo-metálico se pueden citar, por ejemplo, los trialcohol-aluminios que tienen un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, halogenuros de dialcoholaluminio que tienen un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, alcóxidos de dialcohol-aluminio en los que el grupo alcohol tiene 1 a 6 átomos de carbono y el grupo alcoxi tiene de 1 a 4 átomos de carbono, halogenuros de alcohol-alcohol-aluminio en los que el grupo alcohol tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el grupo alcoxi tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y dialcohol zinc que tienen un grupo de alcohol con 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos específicos incluyen el trietilaluminio, tributilaluminio, trihexilaluminio, triisobutil aluminio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dietilaluminio, etóxido de dietil-aluminio y etoxicloruro de etilaluminio. Se pueden emplear también los productos de reacción de dihalogenuros

396477

8 FEB



de alcoholaluminio o sesquihalogenuros de alcohol-aluminio con donadores de electrones, tales como fosfinas, éteres y ésteres, los productos de reacción de dichos halogenuros de alcohol-aluminio con complejos fluorados que  
5 contienen un metal alcalino del Grupo IV del Sistema periódico, tales como fluoruro de metal alcalino titanio, o los productos de reacción de dichos productos de reacción con monoéteres de alqueno.

El procedimiento de la invención se adapta particularmente a la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o a la copolimerización de dichas alfa-olefinas con etileno, en un disolvente inerte o en una alfa-olefina líquida. Ejemplos de estas alfa-olefinas incluyen el propileno, 1-buteno,  
15 4-metil-1-penteno, y 1-hexeno. Específicamente, el procedimiento se emplea convenientemente para la producción de homopolímeros de propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno y 1-hexeno, y copolímeros de propileno, 1-hexeno ó 4-metil-1-penteno con etileno ó 1-buteno. Para obtener  
20 un copolímero altamente cristalino a partir de etileno y propileno, es necesario ajustar el contenido de etileno del copolímero resultante a 30 moles % o menos.

El procedimiento de la presente invención puede efectuarse de la misma manera que en la polimerización o copolimerización conocidas de alfa-olefinas empleando un  
25 catalizador Ziegler en un disolvente inerte, tal como un disolvente hidrocarbonado inerte o una alfa-olefina licuada, preferiblemente hexano o propileno licuado.

La polimerización puede efectuarse, por ejemplo,  
30 poniendo el componente del catalizador sólido copulveriza-

396477



do preparado anteriormente, y un compuesto de organoalu-  
minio u organozinc, en un disolvente hidrocarbonado iner-  
te adecuado, tal como hexano, heptano o queroseno o una  
alfa-olefina licuada, en un estado sustancialmente exento  
5 de venenos del catalizador, tales como oxígeno o agua,  
y después introduciendo una alfa-olefina. La temperatura  
de polimerización que puede usarse en general está com-  
prendida entre 20 y 250°C aproximadamente, preferible-  
mente 40 a 150°C. La presión de polimerización es desde  
10 la presión atmosférica hasta aproximadamente 100 kg/cm<sup>2</sup>  
manométricos, y preferiblemente de 2 a 60 kg/cm<sup>2</sup> manomé-  
tricos. La concentración del componente sólido del cata-  
lizador, fino y copulverizado, es, adecuadamente, de  
0,005 a 10 g. por litro de disolvente, y la concentración  
15 del compuesto organometálico es preferiblemente de 0,01  
a 50 m. moles por litro del disolvente.

El ajuste del peso molecular del polímero de alfa  
-olefina puede efectuarse variando la temperatura de po-  
limerización, la combinación de los componentes del ca-  
20 talizador y las relaciones molares de los componentes del  
catalizador, pero puede efectuarse de modo efectivo aña-  
diendo hidrógeno al sistema de polimerización. También es  
posible aumentar el rendimiento y la densidad aparente del  
polímero añadiendo aceite de silicona, ésteres, etc, al  
25 sistema de polimerización.

Según el procedimiento de la presente invención,  
pueden obtenerse, con alta actividad específica de poli-  
merización, polímeros copolímeros de alfa-olefinas de  
C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, o copolímeros de dichas alfa-olefinas con etileno,  
30 altamente estereorregulares.

386477



-8-

5 La presente invención se describe con más detalle a continuación, con referencias a ejemplos prácticos, juntamente con varios ejemplos comparativos, con ninguno de los cuales se pretende, en modo alguno, limitar la invención.

En los ejemplos siguientes, el compuesto halogenado de titanio de baja valencia y el óxido inorgánico fueron copulverizados en la fase sólida bajo las siguientes condiciones tipo, si no se especifica otra cosa.

10 Se empleó un molino de bolas cilíndrico de acero inoxidable o porcelana, de 400 ml. y con un diámetro interior de 10 cm. El diámetro de cada una de las bolas de acero inoxidable o porcelana usadas era de 10 a 20 mm., y el volumen total de todas las bolas era de 100 ml. El óxido inorgánico y el compuesto halogenado de titanio de baja valencia se colocaron en el molino de bolas, y se copulverizaron en la fase sólida a temperatura ambiente a 100 rpm. El contenido de átomos de titanio en el producto resultante se determinó por polarografía.

20 Si no se indica otra cosa, la polimerización se efectuó bajo las siguientes condiciones tipo en todos los Ejemplos siguientes.

Se empleó un autoclave de acero inoxidable de 2 litros, equipado con agitador que tenía dos paletas. En el autoclave se introdujeron un litro de hexano refinado, el compuesto halogenado de titanio de baja valencia copulverizado como se ha descrito anteriormente, y un compuesto de organoaluminio u organozinc, y, después de elevar la temperatura a 65°C, se introdujo una olefina a una presión constante de 7 kg/cm<sup>2</sup> y se polimerizó durante 3 horas- Una vez completada la polimerización, el polímero obtenido fué transferido a otro recipiente. El hexano se extrajo por destilación con vapor de agua, y el polí-

396477



mero fué secado durante 16 horas bajo vacio a 80°C. El índice de isotactividad, que es una medida de la estereorregularidad de un polímero de alfa-olefina, se indicó como el residuo del polímero sometido a extracción con n-heptano caliente durante 24 horas.

5

El tamaño de partículas promedio en número del óxido inorgánico y el catalizador sólido copulverizado preparado usándolo, se determinó usando un microscopio óptico (producto de Nippon Kogaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Japón) con 70 aumentos. Por conveniencia de la operación, el material a medir fué puesto en suspensión en queroseno.

10

Ejemplo 1 y Ejemplos comparativos 1 a 3

Se secó óxido de silicio (gel MS-ID; producto de la Fuji-Davison Chemical Ltd.) durante 2 horas a 200°C, en una atmósfera de nitrógeno en un tubo de cuarzo. El óxido de silicio seco tenía un área superficial específica de 300 m<sup>2</sup>/g. y un tamaño medio de partículas de 50 micras. Ochenta gramos del óxido de silicio seco y 21 g. de tricloruro de titanio (reducido con aluminio metálico; se denominará AA en adelante; producto de la Toho Titanium Company Ltd.) se pulverizaron durante 20 horas en las condiciones estándar en un molino de bolas. El catalizador contenía 52,7 mg de titanio por gramo del mismo, y tenía un tamaño medio de partículas de 5 micras. Usando 1000 mg. de este catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietil aluminio, se efectuó la polimerización de propileno durante 3 horas, en las condiciones estándar. El rendimiento de polipropileno fué de 94 g. por mili-átomo gramo de titanio, y tenía un índice de isotacticidad

15

20

25

30



386477

-8 F

de 86%.

5 Con fines comparativos, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, excepto en que se usó un componente de catalizador sólido que tenía un tamaño medio de partículas de 20 micras, con un tiempo de pulverización más corto (Ejemplo comparativo 1); se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, pero el óxido de silicio y el tricloruro de titanio se pulverizaron por separado, y después se mezclaron para formar el componente de catalizador sólido (Ejemplo comparativo 2); y se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, salvo en que sólo se pulverizó tricloruro de titanio, omitiendo el óxido de silicio (Ejemplo comparativo 3). Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 1 siguiente.

10

TABLA 1

	Componente de catalizador sólido (tamaño medio de partículas en micras)	Componente orgánico metálico	Polipropileno		
			Rendimiento (g/miliátomo-gramo)	I.I. (%)	Activ. especif. (g/miliátomo-gramo.h.atm.)
Ej. 1	producto copulverizado (5 micras) de SiO <sub>2</sub> y Cl <sub>3</sub> Ti(AA)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	94	86	4,5
Ej. 1 comp.	Id. (20 micras)	Id.	68	90	3,2
Ej. 2	Mezcla (5 micras) de SiO <sub>2</sub> pulverizado y Cl <sub>3</sub> Ti(AA) pulverizado	Id.	60	92	2,9
Ej. 3	Cl <sub>3</sub> Ti pulverizado(AA) (5 micras)	Id.	64	90	3,0

(\*) Rendimiento en gramos de polímero por miliátomo-gramo de titanio

(\*\*) Índice de isotacticidad

(\*\*\*) Actividad específica de polimerización.



586477

386477



Ejemplo 2

Se puso óxido de magnesio (producto de Kyowa Chemicals Co., Ltd., Japón) en un tubo de cuarzo, y se calcinó durante una hora a 700°C en una atmósfera de nitrógeno. El óxido de magnesio calcinado tenía un área superficial específica de 28 m<sup>2</sup>/g. y un tamaño medio de partículas de 20 micras. Cuarenta y dos gramos del óxido de magnesio seco y 10 g. de tricloruro de titanio (AA, producto de Toho Titanium Co., Ltd., Japón) se pulverizaron durante 20 horas, en las condiciones tipo, en un molino de bolas. El catalizador sólido obtenido tenía un contenido de titanio de 53,2 mg. por gramo del mismo, y un tamaño medio de partículas de 5 micras. Usando 2.036 mg. del catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietil aluminio, se polimerizó propileno en un litro de hexano, en las condiciones estándar, durante 3 horas. El rendimiento de polipropileno fué de 90 gramos por mili-átomo gramo de titanio, y el polipropileno tenía un índice de isotacticidad de 88%.

Con fines comparativos, se repitió el procedimiento del anterior Ejemplo 2, excepto en que usó un componente de catalizador sólido que tenía un tamaño medio de partículas de 5 micras, y se preparó mezclando 1.000 mg. del óxido de magnesio calcinado anterior, que fué pulverizado a temperatura ambiente durante 20 horas a 120 rpm en un molino de bolas, y 220 mg. de tricloruro de titanio (AA) pulverizado durante 43 horas a temperatura ambiente y a 120 rpm. en un molino de bolas, juntamente con 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio (Ejemplo comparativo 4); y se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto en que se emplearon 100,6 mg. de tricloruro de titanio pulverizado (AA) (Ejemplo comparativo 5). Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 2.

1.2.71

Tabla 2

	Componente de catalizador sólido (tamaño medio de partículas en micras)	Componente orgánico-metálico	Propileno		
			Rendimiento (g/m.átomo-g)	I.I. (%)	Activ. específica (g/m.átomo-g. h.atm)
Ej. 1	Producto copulverizado (5 micras) de MgO y $Cl_3Ti$ (AA)	$(C_2H_5)_2AlCl$	90	88	4,3
Ej. 4	comp. Mezcla (5 micras) de MgO pulverizado y $Cl_3Ti$ (AA) pulverizado	id	60	91	2,9
Ej. 5	comp. $Cl_3Ti$ (AA) pulverizado (5 micras)	id	64	90	3,0

386477

18



386 477

28 FEB



Ejemplo 3

5 Un litro de hexano se puso en un autoclave, y el interior del autoclave se purgó con nitrógeno. El componente sólido de catalizador obtenido por copulverización de tri-  
cloruro de titanio y óxido de magnesio (preparado por el  
10 método del Ejemplo 1) (2050 mg), 3 milimoles de cloruro de dietil aluminio, y 250 g. de 4-metil-1-penteno (96% de pureza), se introdujeron sucesivamente en el autoclave. La temperatura fué elevada a 60°C, y se efectuó la polimeri-  
zación de 4-metil-1-penteno durante 3 horas. La polimeri-  
zación se detuvo por adición de 40 ml. de metanol, y el po-  
límero resultante se precipitó en 10 litros de metanol.  
Después de la filtración, la torta fué secada bajo vacío  
15 durante 15 horas a 80°C, para producir poli(4-metil-1-penteno) en una cantidad de 25 g. por átomo-miligramo de ti-  
tanio. El polímero tenía un índice de isotacticidad de 93%.

Para fines comparativos, se repitió el procedimiento del anterior Ejemplo 3, salvo en que se pulverizó 4-metil-  
-1-penteno usando 605 mg. de tricloruro de titanio pulve-  
20 rizado (preparado por el procedimiento del Ejemplo comparativo 4) y 3 milimoles de cloruro de dietil aluminio (Ejem-  
plo comparativo 6). Los resultados obtenidos se dan en la  
Tabla 3.

Tabla 3

	Componente de catalizador sólido (tamaño medio de partículas en micras)	Componente organo-metalico	Polipropileno		
			Rendimiento (g/m.átomo-g)	I.I. (%)	Activ. específica (g/m.átomo-g.h.atm)
Ej. 3	Producto copulverizado (5 micras) de MgO y $Cl_3Ti$ (AA)	$(C_2H_5)_2AlCl$	25	93	8,3
Ej. comp. 5	$Cl_3Ti$ pulverizado (AA) (5 micras)	id	13	95	4,3

386477



386477

-8 FEB.

Ejemplo comparativo 7

5 El interior de un autoclave fué purgado con nitrógeno, y después se pusieron en el mismo un litro de queroseno, 3 milimoles de triisobutilaluminio, y 200 mg. de un  
componente sólido de catalizador (preparado por el método del Ejemplo 2) por copulverización de óxido de magnesio y  
10 tricloruro de titanio (AA). Se introdujo hidrógeno hasta una presión parcial de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y la temperatura fué elevada a 90°C. El agitador se hizo girar a  
una velocidad de 350 rpm. Se introdujo etileno continuamente, de modo que la presión total fué mantenida siempre  
a aproximadamente 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y se sometió a una polimerización en suspensión durante 2 horas. La sus-  
15 pensión de polímero obtenida fué lavada a fondo con hexano, y se secó bajo vacío durante 15 horas a 80°C, para producir polietileno. El polímero tenía una densidad aparente de 0,18 g/ml., y una actividad específica de polimerización de 69,3 g/miliátomo-gramo de titanio. h.atm.

Ejemplo comparativo 8

20 Se polimerizó etileno de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 7, usando 38 mg. de tricloruro de titanio (AA) (producto de Toho Titanium, Co. Ltd, Japón) y 3 m.moles de triisobutil aluminio. El polietileno resul-  
25 tante tenía una densidad aparente de 0,18 g/ml., un índice de fluidez en estado fundido de 0,2, y una actividad específica de polimerización de 71 g/m. átomo-g.h.atm.

Ejemplo comparativo 9

30 Cincuenta gramos de óxido de magnesio comercial



(con un área superficial específica de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ), que  
había sido secado durante 1 hora a  $300^\circ\text{C}$ , fué dispersado  
en 300 ml. de queroseno, y se añadieron 100 milimoles de  
tetracloruro de titanio. Mientras la temperatura era man-  
tenida a  $0^\circ\text{C}$ , con agitación, se añadieron gota a gota  
durante un periodo de una hora 87 milimoles de sesquicloro-  
ruro de etil aluminio. Una vez completada la adición, la  
mezcla fué calentada a  $40^\circ\text{C}$  y envejecida durante 5 horas.  
Completada la reacción, el producto resultante fué coloca-  
do sobre un filtro de vidrio, lavado bien con hexano des-  
hidratado, y secado para producir un polvo sólido rojo  
pardo. El análisis indicó que se habían depositado 62,9 mg.  
de titanio atómico por gramo de este sólido. Usando 1.130  
mg. del catalizador sólido resultante y 3 milimoles de  
cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno en las  
condiciones tipo. El polímero resultante sólo se encon-  
traba en trazas.

#### Ejemplos 4 a 7

Cincuenta gramos de óxido de magnesio (producto de  
Kyowa Chemicals, Japón) área superficial específica  $40$   
 $\text{m}^2/\text{g}$ ., tamaño medio de partículas 10 micras), que había  
sido calcinado durante 2 horas a  $600^\circ\text{C}$  en una atmósfera  
de nitrógeno, se pre-trataron con aproximadamente 200  
milimoles de, respectivamente, trietilaluminio, cloruro  
de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio o dietilzinc,  
en 200 ml. de queroseno, durante 3 horas a  $110^\circ\text{C}$ , con agi-  
tación. El producto pretratado fué lavado después con he-  
xano, y secado. Aproximadamente 40 g. de cada una de es-  
tas clases de óxidos de magnesio pre-tratadas con el com-

386477 -8 FEB



5      puesto organometálico y tricloruro de titanio (AA, producto de Toho Titanium, Japón) se copulverizaron en un molino de bolas durante 20 horas, bajo las condiciones tipo. El componente sólido del catalizador obtenido tenía un tamaño medio de partículas de 0,5.

Usando 1.000 mg. del componente de catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietil aluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas en las condiciones tipo, para producir polipropileno.

10      Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 4.

1.2.71

TABLA 4

#	Ejemplo	Compuesto organo- metálico usado pa- ra el pretratamien- to	Proporción de titanio en el componente de catalizador só- lido (mg/g. de comp. del cata- lizador	Polipropileno	
				Producción por m.átomo-g. de Ti (gramos)	I.I. (%) Actividad especí- fica (g/m.átomo-g. de Ti.h.atm.)
4		Et <sub>3</sub> Al	40	89	6,7
5		Et <sub>2</sub> AlCl	46	90	5,6
6		EtAlCl <sub>2</sub>	50	88	4,8
7		Et <sub>2</sub> Zn	45	89	6,3

Nota: "Et" significa grupo etilo

386477



386477



Ejemplo comparativo 10

Sesenta y cuatro (64) gramos de tricloruro de titanio (AA, producto de Toho Titanium Co., Ltd., Japón) y 2,70 g. de cloruro de dietilaluminio fueron pulverizados en un molino de bolas durante 20 horas, a temperatura ambiente, empleando las condiciones tipo descritas anteriormente. Empleando un catalizador compuesto de 418 mg. del producto pulverizado resultante, que tenía un tamaño medio de partículas de 2 micras, y 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas, en las condiciones tipo, para producir polipropileno. El rendimiento de polipropileno fué de 78 gramos por mili-átomo gramo de titanio, y tenía un índice de isotacticidad de 91%, y una actividad específica de polimerización de 3,7 g/m.átomo de Ti.h. (kg/cm<sup>2</sup>).

Ejemplo 8

Cincuenta gramos de óxido de aluminio gamma (producto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japón), que habían sido secados durante 2 horas a 300°C en una atmósfera de nitrógeno, fueron tratados previamente con 20 ml. de cloruro de dietilaluminio en 200 ml. de queroseno, durante 3 horas y con agitación. Una vez completado el tratamiento, el óxido de aluminio fué lavado con hexano, y secado para producir un producto seco que tenía un tamaño medio de partículas de 15 micras. Cuarenta gramos del óxido de aluminio seco obtenido y 100 g. de tricloruro de titanio (AA, producto de Toho Titanium Co., Ltd., Japón) se mezclaron entre sí, y se pulverizaron en un molino de bolas durante 20 horas en las condiciones estándar. El contenido de titanio

386477

-8 FEB 1971



5 por gramo del componente de catalizador sólido obtenido era de 47,0 mg., y el tamaño medio de partículas del catalizador era de 2 micras. Usando 2.005 mg. de este componente de catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas en las condiciones tipo, para producir polipropileno. El rendimiento de polipropileno fué de 135 g. por miliátomo gramo de titanio, y tenía un índice de isotacticidad de 91% y una actividad específica de polimerización de 6,4 g/m. átomo-g.h. (kg/cm<sup>2</sup>).

10

#### Ejemplo 9

15 Cuarenta gramos de gel de sílice obtenida pretratando 50 g. del óxido de silicio seco del Ejemplo 1 con 100 milimoles de trietilaluminio de la misma manera que en el Ejemplo 4, y 10,7 g. de tricloruro de titanio delta (AA, producto de Toho Titanium Co., Ltd., Japón) se pulverizaron en un molino de bolas durante 20 horas, en las condiciones tipo. El contenido de titanio por gramo del componente sólido del catalizador era de 41,6 mg., y su tamaño medio de partículas era de 0,9 micras. Usando 2.018 mg. de este catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas en las condiciones tipo, para producir polipropileno. El rendimiento de polipropileno fué de 164 g. por miliátomo gramo de titanio, y tenía un índice de isotacticidad de 93% y una actividad específica de polimerización de 7,8 g/m. átomo de Ti.h. (kg/cm<sup>2</sup>).

20

25

#### Ejemplo comparativo 11

Cuarenta y cinco gramos de un producto pulverulento

386477



8 FEB 1971

5 obtenido pretratando hidróxido de magnesio (producto de Kyowa Chemicals Co., Ltd. Japón) con un área superficial específica de  $52 \text{ m}^2/\text{g.}$ , obtenido por secado durante 3 horas a  $180^\circ\text{C}$  en un tubo de cuarzo en una atmósfera de

10 nítrógeno, con trietilaluminio de la misma manera que en el Ejemplo 4, y 4,7 g. de tricloruro de titanio delta (AA, producto de Toho Titanium Co., Ltd., Japón) fueron mezclados y pulverizados en un molino de bolas durante 20 horas, en las condiciones tipo. El contenido de titanio

15 por gramo del componente de catalizador sólido era de 29,1 mg. y su tamaño medio de partículas era de 0,7 micras. Usando 985 mg. de este componente sólido de catalizador y 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas en las condiciones

20 tipo. El rendimiento de polipropileno fué de 3,6 gramos por miliátomo-gramo de titanio, y tenía un índice de isotacticidad de 63% y una actividad específica de polimerización de  $1,7 \text{ g/m.átomo-g. de Ti.h. (kg/cm}^2\text{)}$ .

20 Ejemplo 10

25 Usando 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, y 2.005 mg. de un componente sólido de catalizador obtenido según el procedimiento del Ejemplo 4 copulverizando óxido de magnesio pretratado con trietilaluminio y tricloruro de titanio, se polimerizó 4-metil-1-penteno de

30 la misma manera que la explicada en el Ejemplo 3, para formar poli(4-metil-1-penteno) en una cantidad de 30 g. por miliátomo-gramo de titanio. El polímero obtenido tenía un índice de isotacticidad del 95% y una actividad específica de polimerización de  $10,0 \text{ g/m.átomo-g. de Ti.}$

386477

h. (kg/cm<sup>2</sup>).

-8-

Ejemplo 11

5 Cien gramos de óxido de silicio (gel MS-ID) secados en las condiciones del Ejemplo 1 se pusieron en suspen-  
sión en 500 ml. de hexano refinado, y se hicieron reaccio-  
nar con 50 milimoles de trietil-aluminio bajo reflujo du-  
rante 3 horas, y después se filtró y secó. El óxido de si-  
licio pretratado (63 g.) y 11,5 g. de tricloruro de tita-  
nio reducido con hidrógeno (producto de Stauffer Chemical  
10 Corpo.) se pulverizaron durante 48 horas en las condicio-  
nes tipo. El contenido de titanio por gramo del componente  
de catalizador sólido obtenido era de 47,1 mg., y su tama-  
ño medio de partículas era de 0,8 micras. Usando 1.010 mg.  
de este componente de catalizador sólido y 3 milimoles de  
15 cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno duran-  
te 3 horas en las condiciones tipo. Se obtuvo polipropile-  
no en una proporción de 90 g. por miliátomo gramo de tita-  
nio, y el polímero tenía un índice de isotacticidad de  
85%.

Ejemplo comparativo 12

20 El óxido de silicio seco preparado en el Ejemplo 2  
fué dispersado en 500 ml. de queroseno deshidratado y pur-  
gado con N<sub>2</sub>, con adición de 250 milimoles de Cl<sub>4</sub>Ti, y la  
dispersión fué enfriada a 0°C. Se añadió gota a gota, con  
25 buena agitación, sesquicloruro de etilaluminio (250 mili-  
moles). Una vez completada la adición, la mezcla se calen-  
tó a 40°C, y se envejeció durante 3 horas. La suspensión  
parda resultante se filtró en una atmósfera de nitrógeno,  
se lavó con hexano seco, y se secó. Unos 40 g. del compo-

386477

-8 FEB.



5 nente de catalizador sólido resultante se pulverizaron en un molino de bolas durante 20 horas bajo las condiciones tipo. El contenido de titanio del componente de catalizador sólido, por gramo del mismo, era de 45,1 mg., y su tamaño medio de partículas era de 3 micras.

10 Usando 1.010 mg. de este componente de catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas en las condiciones tipo, para producir polipropileno en una proporción de 51 g. por átomo-miligramo de titanio, que tenía un índice de isotacticidad de 58%.

#### Ejemplo 12

15 Una sílice-alúmina (producto de Mizusawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Japón) que contenía 10% de componente de sílice, se pre-secó durante 3 horas a 400°C, en un tubo de cuarzo, para formar un producto seco que tenía un área superficial específica de 350 m<sup>2</sup>/g., Cien gramos de este producto seco se trataron con 150 milimoles de trietilaluminio en 100 ml. de queroseno, durante 2 horas a 20 80°C, y después se filtró, se lavó con hexano y se secó. Cincuenta gramos de la sílice-alúmina así tratada y 16 g. de Cl<sub>3</sub>Ti (AA) se pulverizaron en un molino de bolas durante 30 horas bajo las condiciones tipo. El contenido de titanio del componente de catalizador sólido resultante era 25 de 56,8 mg. por gramo del mismo, y el tamaño medio de partículas era de 1 micra.

30 Empleando 533 mg. de este componente de catalizador sólido y 3 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se polimerizó propileno durante 3 horas en las condiciones tipo. El rendimiento de polipropileno fué de 127 g. por milíatomo gramo de titanio, y su índice de isotacticidad era

386477



de 93%.

-8 FEB 1970

Ejemplo 13

5 Una ampolla de vidrio que contenía 1000 mg. de la  
composición de tricloruro de titanio del Ejemplo 1 fué co-  
locada en un autoclave inoxidable de 2 litros equipado con  
un agitador de funcionamiento electromagnético, y capaz de  
soportar una presión de hasta 100 kg/cm<sup>2</sup> manométricas, de  
tal modo que la ampolla se destruye simultáneamente a la  
rotación de la varilla de agitación y su contenido cae en  
10 el autoclave. El interior del autoclave fué purgado con ni-  
trógeno a fondo. Se añadió cloruro de dietilaluminio (5 mi-  
límoleles), y se introdujeron en el autoclave 460 g. de pro-  
pileno líquido y después hidrógeno a 26 kg/cm<sup>2</sup> manométricos.  
La mezcla de reacción fué calentada a 60°C, y se ini-  
15 ció la agitación. La ampolla se rompió, y comenzó la poli-  
merización. La polimerización se continuó durante una ho-  
ra a 60°C. Una vez completada la reacción, el propileno  
sin reaccionar fué extraído por purgado, y el catalizador  
se eliminó por descomposición con adición de metanol. El  
20 producto fué secado bajo presión reducida, para formar 183  
g. de un polímero (lo que correspondía a 165 g. por milimol  
de Ti). El polímero tenía un índice de isotacticidad de  
93%.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
Japón el 16 de Diciembre de 1969, bajo el núm. 100.605/69,  
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es-  
tatuto sobre Propiedad Industrial.

386477

- REIVINDICACIONES -

-8 F




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:

5           1º.- Un procedimiento para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas que tienen 3 a 8 átomos de carbono o para copolimerizar dichas alfa-olefinas con etileno en un disolvente inerte o una alfa-olefina líquida en la presencia de un catalizador de Ziegler que comprende un compuesto halogenado de titanio de baja valencia y un compuesto de organo-aluminio o de organo-zinc, comprendiendo dicho catalizador (i) un componente de catalizador pulverulento obtenido copulverizando mecánica o físicamente un compuesto halogenado de titanio de baja valencia, obtenido por

10           reducción de tetrahaluro de titanio con un miembro elegido del grupo que consiste en hidrógeno, aluminio metálico y titanio metálico, y un óxido elegido del grupo que consiste en (a) un óxido elegido del grupo que consiste en MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> y (b) un óxido compuesto que contiene

15           al menos dos elementos elegidos del grupo que consiste en Mg, Al y Si, en una atmósfera inerte en la fase sólida hasta que el tamaño promedio de partícula del producto pulverizado alcance 5  $\mu$  o menos; y (ii) un compuesto de organoaluminio u organozinc.

25           2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho óxido ha sido tratado previamente mediante

  
1.2.71

386477



puesta en contacto con un compuesto de organoaluminio u organozinc.

5 3º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en que la cantidad del compuesto halogenado de titanio de baja valencia está en el margen de 0,1 a 2,0 milimoles por gramo de dicho óxido.

10 4º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que dicho compuesto organometálico es un miembro elegido del grupo que consiste en trialcoholaluminios que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, haluros de dialcoholaluminio que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcóxidos de dialcoholaluminio en los que el grupo alcoholilo tiene 1 a 6 átomos de carbono y el grupo alcoxi tiene 1 a 4 átomos de carbono, haluros de alcoxi-alcoholaluminio en los que el grupo alcoholilo tiene 1 a 6 átomos de carbono y el grupo alcoxi tiene 1 a 4 átomos de carbono, y dialcoholzincs que tienen un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15 5º.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho compuesto organometálico se elige del grupo que consiste en trialcoholaluminios que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, haluros de dialcoholaluminio que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, dihaluros de alcoholaluminio que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono sesquihaluros de alcoholaluminio que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, y dialcoholzincs que tienen un grupo alcoholilo con 1 a 4 átomos de carbono.

30

6º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en

1.2.71

300477

-8 F



el que dicha alfa-olefina que tiene 3 a 8 átomos de carbono se elige del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno y 1-hexeno.

5 7º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha polimerización o copolimerización es efectuada a una temperatura en el intervalo de 20 a 250°C.

10 8º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha polimerización o copolimerización es efectuada a una presión que oscila desde la presión atmosférica hasta 100 Kg/cm<sup>2</sup>-manométricos.

15 9º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad de dicho componente pulverulento está en el margen de 0,005 hasta 10 g. por litro de dicho disolvente inerte o alfa-olefina líquida.

20 10º.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la cantidad del componente organo-metálico del catalizador está en el margen del 0,01 hasta 50 milimoles por litro de dicho disolvente inerte o alfa-olefina líquida.

11º.-Un procedimiento para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas.

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

386477



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

Madrid, -8 FEB. 1971

P.A.

Alfonso de...  
Por...

1.2.71.-AVS.