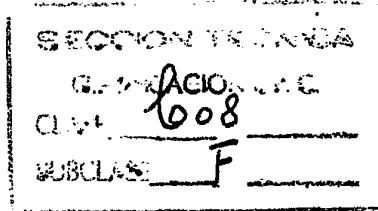
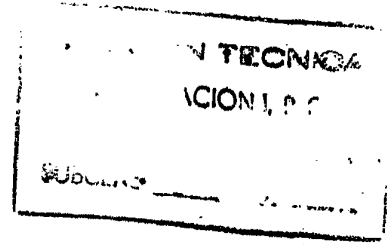


HOE 69/F 337

386497



386497

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brünig, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR α -OLEFINAS"

Memoria descriptiva

Es sabido que las α -olefinas y sus mezclas pueden ser polimerizadas por el procedimiento de baja presión según Ziegler, para ello se emplean como catalizadores compuestos de los elementos, de los grupos secundarios IV a VI del Sistema Periódico, mezclados con compuestos organometálicos de los elementos de los grupos I a III del Sistema Periódico, y se trabaja generalmente en suspensión, en solución, o también en la fase gaseosa.

5

Son conocidos asimismo procedimientos, en los que los componentes del catalizador se emplean en combinación con un sólido inorgánico.

10



15 A base de la patente alemana nº 1.214.653 ha sido
dado a conocer un procedimiento para la obtención de catali-
zadores de soporte, conforme al cual se hacen actuar sobre
óxidos pirógenos de metales o metaloides, con preferencia
alúmina pirógeno, dióxido pirógeno de titanio o silicio piró-
20 geno, que actúan como soporte y cuyas superficies contienen
grupos hidróxilos, determinados compuestos de metales pesa-
dos de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIII del Sistema Pe-
riódico. El tamaño medio de partícula del material de sopor-
te tiene que ser a este particular inferior a aproximadamen-
te 0,1 micras, y además debe ser la concentración de grupos
hidróxilos tan grande, que los grupos hidróxilos reaccionen
con al menos 1×10^{-4} equivalentes del metal de transición
25 por cada gramo del portador.

Ahora bien, los rendimientos de la polimerización
son tan pequeños, incluso en presiones de 190 atmósferas ma-
nométricas, que no se puede prescindir de una eliminación ul-
terior del catalizador o portador del polimerizado, si se quie-
30 re obtener un producto técnicamente aprovechable.

En la patente belga nº 650.679 y la patente france-
sa nº 1.448.320 se hacen reaccionar hidroxiclорuros de metales
bivalentes de la fórmula general $MeOHCl$ con compuestos de me-
tales de transición para obtener catalizadores Ziegler. No
35 obstante se alcanzan altos rendimientos de polimerización por
cada gramo de catalizador únicamente cuando se trabaja a pre-

386497



siones de al menos 20 atmósferas manométricas.

40 El inconveniente estriba en lo bastante complicado del procedimiento de obtención del $Mg(OH)Cl$, empleado con preferencia, mediante una deshidratación progresiva muy cuidadosa del $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ a $285^\circ C$, además de también el contenido relativamente alto de cloro del portador.

Empleando $Me(OH)_2$ en lugar de $MeOHCl$ no parece ser que se obtengan catalizadores activos.

45 En la patente británica nº 1.140.649 se hacen reaccionar compuestos halogenados líquidos de metales de transición con compuestos oxigenados de metales bivalentes, exentos prácticamente de grupos hidróxilos, para obtener catalizadores destinados a la polimerización de olefinas.

50 Como compuesto oxigenado de los metales bivalentes se citan óxidos, sulfatos, nitratos, fosfatos, silicatos mono y policarboxilatos del magnesio y del calcio.

55 Los rendimientos de catalizador que se obtienen con los catalizadores reivindicados, son pequeños a pesar de las presiones altas de polimerización.

60 Si para la obtención del catalizador se utilizan compuestos metálicos con un contenido de grupos $OH > 0,1$ moles de grupos OH para cada átomo-gramo de metal bivalente, entonces se producen únicamente catalizadores inactivos (a excepción del $MeOHCl$).

En la DAS nº 1.816.048 se reivindica un cataliza-



16
386497

65

dor de polimerización, que se forma mediante la reacción de un hidróxido de la fórmula $M(OH)_2$ ($M = Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn$ ó Cd) con un compuesto metálico de transición, preferentemente $TiCl_4$ ó $VOCl_3$.

70

Con el producto de la reacción entre $Mg(OH)_2$ y $TiCl_4$ se obtienen en la polimerización del etileno a una presión de 6 atm., 0,35 kg de polietileno por cada gramo de catalizador. El contenido de cenizas del polietileno asciende por lo tanto a al menos 0,3 % en peso, y el contenido de cloro, a 300 ppm.

75

En la patente italiana nº 12.456 A/68 se obtienen con el producto de la reacción entre $Mg(OH)_2$ y $TiCl_4$, en la polimerización de etileno, 5 kg de polietileno por cada gramo de catalizador. Ahora bien, la polimerización se lleva a cabo a una presión relativamente alta de 15 atm.

80

Ahora bien, presiones tan altas no son usuales en la técnica para la polimerización por el procedimiento de Ziegler.

85

En la técnica son polimerizaciones por el procedimiento de Ziegler especialmente interesantes, cuando se trabaja a presiones inferiores a 10 atmósferas manométricas y, además, cuando se consiguen rendimientos altos del catalizador, de modo que sea posible un acabado de los polimerizados sin necesidad de eliminar el catalizador. Los catalizadores que quedan en el polimerizado no deben producir decoloraciones de los polimerizados, ni tampoco fenómenos de corrosión

386497



en las máquinas de trabajo.

90 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la
homo y copolimerización de α -olefinas de la fórmula gene-
ral $R-CH=CH_2$, en la que R significa hidrógeno o un radical
hidrocarburo con 1 - 10 átomos de carbono, en solución, en
suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 200°
C, bajo presiones de hasta 50 atm., en presencia de un cata-
95 lizador mixto consistente en el producto de la reacción en
tre un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio (come-
ponente A) y un compuesto orgánico de aluminio (componente B),
eventualmente bajo regulación del peso molecular mediante hi-
drógeno, procedimiento que está caracterizado por el hecho de
100 que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un ca-
talizador mixto, cuyo componente A ha sido obtenido mediante
la reacción de compuestos de magnesio dotados de grupos hi-
dróxilos, con el producto de la reacción de compuestos halo-
genados de titanio cuatrivalente con alcoholatos de aluminio
105 y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico.

 El procedimiento conforme al invento utiliza como
componente A el producto de la reacción que se obtiene ha-
ciendo actuar 1º compuestos de magnesio que contienen grupos
hidróxilos, con 2º el producto de la reacción de compuestos
110 halógenados de titanio cuatrivalente con alcoholatos de alu-
minio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico en hidrocarburo
o hidrocarburos halogenados, siendo el producto obtenido



1386497

115 insoluble en hidrocarburos y conteniendo titanio, empleándose a la vez en la polimerización compuestos de magnesio con contenido de grupos hidróxilos, que no hayan reaccionado.

120 Para la preparación del componente A se hacen reaccionar compuestos clorados de titanio con alcoholatos de aluminio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico en diluyentes inertes -tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o hidrocarburos clorados- a temperaturas de 0° - 200°, con preferencia de 20 - 120°.

125 A continuación se hace reaccionar la mezcla de la reacción con compuestos de magnesio que contengan grupos hidróxilos, a temperaturas de 40 - 150° C, preferentemente de 60 - 120° C.

Para aislar el componente A se separan los compuestos solubles en hidrocarburos, lavandolos varias veces con un hidrocarburo inerte.

130 Para la preparación del componente A no es preciso una reacción aislada del compuesto clorado de titanio con el alcoholato de aluminio y/o el éster alcohólico del ácido silícico antes de la reacción con el compuesto de magnesio, sino que el compuesto clorado de titanio puede ser hecho reaccionar también en presencia del compuesto de magnesio que contiene grupos hidróxilos, con el alcoholato de aluminio y/o el éster alcohólico del ácido silícico en un diluyente inerte, a tem-

386497



peraturas de 0 - 200° C, preferentemente de 20-120° C.

140 En estas condiciones tiene lugar al mismo tiempo la reacción del compuesto de magnesio que contiene grupos hidróxilos, con el producto de la reacción entre el compuesto clorado de titanio y el alcoholato de aluminio y/o el éster alcohólico del ácido silícico.

145 Para aislar el componente A se separa a continuación los compuestos solubles en hidrocarburos, mediante lavado repetido con un hidrocarburo.

150 Como compuesto metálico de transición para la obtención del componente A, se emplean compuestos halogenados de titanio cuatrivalente, con preferencia compuestos de titanio de la fórmula general $TiCl_n(OR)_{4-n}$, significando $n = 3-4$, y R radicales alquilos iguales o distintos con 1 - 6 átomos de carbono.

155 A manera de ejemplo se citan el $Ti(OiC_3H_7)Cl_3$, el $Ti(OiC_4H_9)Cl_3$ y el $Ti(OC_4H_9)Cl_3$. Especialmente preferente es el empleo de $TiCl_4$.

160 Para la obtención del componente A se emplean compuestos de magnesio que contienen grupos hidróxilos. Además de grupos hidróxilos pueden los compuestos de magnesio contener en especial grupos de sulfatos, carbonatos, óxidos, fosfatos, silicatos, cloruros o carboxilatos.

Es preferente el empleo de compuestos de magnesio

386497



con un contenido de grupos hidróxilos de 0,2 - 2, con preferencia de 0,5 - 2 moles de grupos hidróxilos por cada átomo-gramo de magnesio.

165 La preparación de los compuestos de magnesio se realiza conforme a métodos conocidos.

Así, por ejemplo, puede realizarse la preparación del compuesto de magnesio con contenido de grupos hidróxilos y de carbonatos, mezclando una solución acuosa de sales de magnesio, tales como $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, con Na_2CO_3 ó K_2CO_3 acuoso, o bien con mezclas de soluciones de Na_2CO_3 y $NaOH$.

175 Las sedimentaciones precipitadas se lavan y, seguidamente, se deshidratan ampliamente y después se muelen finamente. El secado se lleva a cabo convenientemente a temperaturas de 180 - 250° C, eventualmente bajo presión reducida.

180 Como compuesto de magnesio con contenido de grupos de hidróxilo y de sulfatos pueden utilizarse, por ejemplo, cementos sulfáticos de óxido de magnesio tratados a temperaturas de 180 a 250° C que se forman al actuar las soluciones acuosas de $MgSO_4$ sobre MgO . Ventajosamente se emplean una relación molar de $MgO : MgSO_4 = 3 : 1$ hasta $5 : 1$.

185 Como compuestos de magnesio con contenido de grupos de hidróxido y de cloruros pueden utilizarse, por ejemplo cementos Sorel (cementos de magnesio) tratados a temperaturas de 180 - 250° C. que se forman al actuar soluciones acuosas de

386497



MgCl₂ sobre MgO en una relación molar de MgO : MgCl₂ = 3 : 1 hasta 5 : 1.

1190

Para la preparación de los compuestos de magnesio con contenido de grupos hidróxilos, se pueden hacer reaccionar también MgO con agua y/o ácidos de la fórmula HX, en la que X significa halógeno o un radical, nitrato, (carbonato)_{1/2}, (PO₄)_{1/3}, (sulfato)_{1/2}, carboxilato. Convenientemente se hacen reaccionar cada gramo de MgO con 0,5 hasta 20 milimoles de agua o de HX.

195

Para la obtención del componente A se utilizan alcoholatos de aluminio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico.

200

Preferentemente se emplean alcoholatos de aluminio de la fórmula general Al(OR)₃, en la que R significa radicales hidrocarburos iguales o distintos con 1 - 6 átomos de carbono. Como ejemplos pueden citarse Al(OC₂H₅)₃, Al(OC₃H₇)₃, Al(OC₄H₉)₃, Al(sec. C₄H₉)₃, Al(OiC₄H₉)₃.

205

Es especialmente preferente el empleo de Al(OiC₃H₇)₃. Como ésteres alcohólicos del ácido silícico se utilizan preferentemente ésteres tetraalcohólicos del ácido silícico de la fórmula general Si(OR)₄, significando R radicales hidrocarburos iguales o diferentes con 1 - 6 átomos de carbono. Como ejemplos pueden citarse Si(OC₂H₅)₄, Si(OC₂H₅)₂(OiC₃H₇)₂, Si(OiC₃H₇)₄, Si(OiC₄H₉)₄.

210

El contenido de titanio del componente A puede fluc-

386497⁶



tuar en la gama de 0,05 hasta 10 átomos-miligramo por cada gramo de componente A.

215 Puede influirse en este contenido mediante el tiempo de la reacción, la temperatura de la reacción, la concentración del compuesto halogenado de titanio cuatavalente empleado y, de manera especialmente fuerte, por la relación molar de la reacción de compuesto clorado de titanio : alcoholato de aluminio y/o éster alcohólico del ácido silícico.

220 Catalizadores de la polimerización con contenidos altos de titanio se obtienen cuando en la preparación del componente A se hacen reaccionar isopropilato de aluminio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico con $TiCl_4$ en una relación molar de 0,8 - 1,5 : 1.

225 La polimerización se lleva a cabo con 0,05 a 1,5 -preferentemente 0,05 - 1 milimoles- de compuesto de titanio por cada litro de dispersante o de volumen del reactor. En principio, no obstante, son posibles también concentraciones más altas.

230 La transformación del compuesto de titanio cuatavalente del componente A en la valencia inferior, activa para la polimerización, tiene lugar convenientemente durante la polimerización mediante el compuesto orgánico de aluminio (componente B), a temperaturas de 20 a 200°C.

235 Ahora bien, el componente A puede ser tratado también antes de la polimerización con el compuesto orgánico de



240 aluminio a temperaturas de -30 hasta 100° C, con preferencia de 0 hasta 20° C, y a continuación utilizarse para la polimerización. Al emplearse compuestos orgánicos de aluminio que contengan cloro se recomienda, no obstante lavar el producto obtenido de la reacción. A continuación tiene lugar una activación con más compuesto orgánico de aluminio a temperaturas de 20 a 200° C.

245 Como compuestos orgánicos de aluminio pueden emplearse productos de la reacción entre triálcohilos de aluminio o hidruros de dialcohol aluminio con radicales hidrocarburos con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente $Al(iBu)_3$ ó $Al(iBu)_2H$, y diolefinas que contengan 4 a 20 átomos de carbono, con preferencia isopreno; como ejemplo puede citarse el isoprenilaluminio.

255 Asimismo son apropiados, como componente B, compuestos orgánicos de aluminio con contenido de cloro, tales como monocloruros de dialcoholaluminio de la fórmula R_2AlCl ó sesquicloruros de alcoholaluminio de la fórmula $R_3Al_2Cl_3$, pudiendo R ser radicales hidrocarburos iguales o diferentes, con preferencia radicales alcohilos con 1 a 16 átomos, preferiblemente con 2 a 12 átomos de carbono. Como ejemplos pueden citarse: $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$.

260 De manera ventajosa se emplean como componente B triálcohilos de aluminio AlR_3 ó hidruros de dialcoholaluminio de la fórmula AlR_2H , en los que R representa radicales hidro-



386497

carburos iguales o diferentes, con preferencia radicales
alcoholos con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con
2 a 6 átomos de carbono, tales como $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$,
 $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$.

265

El componente orgánico de aluminio puede emplearse en concentraciones de 0,5 a 10 milimoles, con preferencia de 2 a 6 milimoles por cada litro de dispersante o por cada litro del volumen del reactor.

270

La polimerización se lleva a cabo en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, de manera continua o discontinua, a temperaturas de 20 a 200° C, con preferencia de 50 a 150° C. Las presiones ascienden hasta 50 atm., preferentemente a 1,5 hasta 8 atm. En principio, no obstante, son posibles también presiones y temperaturas más altas o más bajas que las indicadas.

275

Para la polimerización en suspensión son apropiados los disolventes inertes usuales para el procedimiento de baja presión según Ziegler, tales como los que se han descrito ya con más detalle más arriba con relación a la obtención del componente A.

280

Como monómero pueden utilizarse olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, en la que R significa hidrógeno o un hidrocarburo, en especial un radical alcoholo de cadena recta o ramificada, sustituido o sin sustituir, con 1 a 10, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono. Como ejemplos

285

386497



pueden citarse etileno, propileno, buteno-(1), penteno-(1), 4-metilpenteno-(1), octeno-(1).

También pueden emplearse mezclas de las olefinas de la fórmula de más arriba, en especial mezclas que contienen hasta 10 % en peso, con preferencia hasta 5 % en peso de uno o varios comonómeros.

Con preferencia se polimerizan etileno o mezclas de etileno con hasta 10% en peso de α -olefinas de la fórmula citada.

Los pesos moleculares de los polimerizados pueden regularse de la manera conocida; preferentemente se utiliza para ello hidrógeno.

Para la preparación de poliolefinas destinadas a la transformación por extrusión y moldeo por inyección, se lleva a cabo la polimerización en contenidos de hidrógeno en la fase gaseosa de hasta 80% en volumen. Para la preparación de poliolefinas de bajo peso molecular (ceras), por el contrario, se lleva a cabo la polimerización en contenidos de hidrógeno en la fase gaseosa de 80 hasta 100 % en volumen.

Resultó en extremo sorprendente y en modo alguno previsible para el técnico, el que mediante la reacción de compuestos de magnesio que contienen grupos hidróxilos, con el producto de la reacción entre compuestos halogenados de titanio cuatrivalente y alcoholatos de aluminio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico, pudieran obtenerse ca-

386497



talizadores especialmente activos para la polimerización según Ziegler; en efecto, mediante la reacción de $Mg(OH)_2$ con $TiCl_4$ se producen tan sólo catalizadores de actividad moderada (DAS n.º 1.816.048). Los productos de la reacción de $TiCl_4$ con sulfatos, fosfatos, carbonatos, carboxilatos y óxidos de magnesio con contenido de grupos de hidróxilo $>O, 1$ moles de grupos OH por átomo -gramo de magnesio, tan sólo presentan una actividad de polimerización en extremo pequeña (patente británica n.º 1.140.649). Si se llevan a cabo polimerizaciones con el producto de la reacción de alcoholatos de aluminio o ésteres alcohólicos del ácido silícico con $TiCl_4$, entonces se encuentra asimismo tan sólo una actividad pequeña de polimerización.

En cambio, si la polimerización de etileno o de α -olefinas se lleva a cabo con los catalizadores conforme al invento, entonces se obtienen ya rendimientos tan altos del catalizador en una gama de presiones de 2 a 7 atm., usual para la polimerización según Ziegler, que los compuestos de magnesio, titanio y aluminio o silicio, pueden permanecer totalmente en el polimerizado. Así, por ejemplo, al emplear catalizadores formados a partir del producto de la reacción de compuestos de magnesio que contienen grupos hidróxilos, con el producto de la reacción entre compuestos halogenados de titanio cuatrivalente y alcoholatos de aluminio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico, se obtienen, en una presión



386497

340 de polimerización de 2 - 7 atm, hasta 15 kg de polietileno por cada gramo del compuesto de magnesio con contenido de grupos hidróxidos, empleado para la obtención del catalizador, o hasta 7 kg de polietileno por cada milimol del compuesto de titanio.

345 Bajo presiones más altas de polimerización se pueden llevar a cabo las polimerizaciones con cantidades de catalizador todavía menores, puesto que los rendimientos del catalizador aumentan muy fuertemente al elevarse la presión de polimerización.

350 Con ayuda de los catalizadores conforme al invento se pueden, por lo tanto, poner en práctica procedimientos muy sencillos de polimerización ya a presiones de 2 a 7 atm, ya que en la polimerización en suspensión se suprimen operaciones tan costosas como la descomposición del catalizador, la eliminación del catalizador, etc., Después de extraído el dispersante mediante filtración, se seca la poliolefina y se sigue tratando directamente. Las cantidades en extremo pequeñas de catalizador que quedan en el polimerizado, no originan decoloraciones en los polimerizados, ni tampoco daños de corrosión en las máquinas de transformación.

360 En el empleo de los catalizadores conforme al invento se producen polimerizados que, a base de sus buenos valores de contracción, pueden ser transformados en artículos de moldeo por inyección que se deforman poco y que presentan

386497



valores excelentes de colorido.

Ejemplos de ensayos

En los ejemplos siguientes se empleó una fracción de gasoil con una gama de ebullición de 140 - 200° C.

365 El contenido de titanio se determinó por vía colorimétrica con peróxido de hidrógeno (Bibliografía : G.O. Muller, Praktikum der quantitativen chemischen Analuse, 4ª edición (1957), página 243).

370 Los valores reducidos de viscosidad específica (valores η spec/c) fueron medidos en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C.

375 Las polimerizaciones se interrumpieron al cabo de 6 horas. El polimerizado se separó del dispersante mediante filtración en un filtro de presión, y a continuación se secó en un secadero de lecho fluidizado.

Ejemplo 1

I. Preparación del cemento de sulfato y óxido de magnesio

380 A la solución de 492 g (2,0 moles) de $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ en 1,2 l de agua se le agregaron, agitando, 240 g (6,0 moles) de MgO. La suspensión se calentó durante una hora al baño de vapor, produciéndose un producto sólido. Este producto se molió, y se secó durante 24 horas a 110° C y, durante 24 horas, a 200° C.

El rendimiento fué de 544 g.

386497



385 II. Preparación del catalizador

390 81,7 (0,4 moles) de $Al(O_1C_3H_7)_3$ se disolvieron en 200 ml de gasoil gama de ebullición: 140 - 200º C), agregándose 57 g (0,3 moles) de $TiCl_4$ a 30º C. Después de agitarse durante 3 horas a 95º C, se incorporaron a la solución 29,4 g del cemento de sulfato y óxido de magnesio preparado conforme al ejemplo I, y la suspensión se agitó durante 6 horas a 90 - 95º C. El precipitado fué lavado mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio. El volúmen de la suspensión se completó con gasoil hasta 500 ml. 10 ml de la suspensión contenían 0,7 milimoles del compuesto de titanio.

395

III. Polimerización de etileno

400 a) En una caldera de 200 l se vertieron 100 l de gasoil con una gama de ebullición de 140 - 200º C, el contenido de la caldera se calentó a 85º C, y el aire fué expulsado mediante lavado con nitrógeno puro. Seguidamente se agregó la solución de 45,6 g (0,4 moles) de trietilo de aluminio en 500 ml de gasoil y 140 ml ($\hat{=}$ 10 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador obtenida conforme al ejemplo I.

405 II. Se hicieron pasar 6 kg de etileno a la hora y tal cantidad de hidrógeno, que la parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 45 % en volumen. La presión ascendió en el transcurso de la polimerización hasta 2,4 atm. Se obtuvieron 34 kg

410 de polietileno con un valor $\eta_{spec/c}$ de 1,56 dl/g.



386497

Por cada gramo del sulfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador, se obtienen aproximadamente 4 kg de polietileno, y por cada milimol del compuesto de titanio, 3,4 kg de polietileno.

415

b) El ensayo se llevó a cabo de la manera descrita en el ejemplo a) empleando 70 ml (5 milimoles del compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador obtenida conforme al ejemplo 1 II. La polimerización se realizó siendo de 25% en volumen la parte de hidrógeno en la fase gaseosa. La presión ascendió en el transcurso de la polimerización hasta 8 atm. Se obtuvieron 33,5 kg de polietileno con un valor $\eta_{\text{spec/c}}$ de 2,3 dl/g. Por cada gramo del sulfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador se obtuvieron aproximadamente 8 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 6,8 kg de polietileno.

420

425

IV. Ensayo de comparación

a) Obtención del catalizador (sin emplear $\text{Al}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$)

430

29,4 g del cemento de sulfato y óxido de magnesio preparado conforme al ejemplo 1 I, se suspendieron en 200 ml de gasoil. La suspensión, después de haberle sido agregados 57 g (0,3 moles) de TiCl_4 , se agitó durante 6 horas a 90 - 95°C. El sólido se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio. El volumen de la suspensión fué complementado con gasoil hasta 500 ml.

435



386497

10 ml de la suspensión contenían 0,10 milimoles del compuesto de titanio.

b) Polimerización

440 Empleado 500 ml (\approx 5 milimoles del compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador obtenida conforme al ejemplo IV a, se lleva a cabo una polimerización en las condiciones indicadas en el ejemplo 1 III b. Se introduce únicamente la cantidad de etileno necesaria para que no se sobrepase una presión de 8 atm. Al cabo de 6 horas se obtie-
445 nen aproximadamente 2,4 kg de polietileno con un valor η_{spec}/c de 4,2 dl/g. Por cada gramo del sulfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador se obtuvieron aproximadamente 0,082 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 0,48 kg de polietileno.

450

Ejemplo 2

Copolimerización de etileno-buteno-(1)

El ensayo se llevó a cabo en las condiciones descri-
tas en el ejemplo III a, empleándose 60 ml (4,2 milimoles del
compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador obteni-
455 da conforme al ejemplo 1 II, 79,2 g (0,4 moles) de $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$.

Se introdujeron 6 kg de etileno y 180 g de buteno-(1) a la hora, y tal cantidad de hidrógeno, que la parte de hidrógeno en la fase gaseosa asciende a 20 % en volumen.

460 La presión asciende en el transcurso de la polimerización hasta aproximadamente 6,4 atm. Se obtuvieron aproxi-



386497

madamente 34 kg de un copolimerizado de etileno-buteno, con un valor $\lambda_{\text{spec/c}} = 2,7$ y una densidad de $0,936 \text{ gcm}^{-3}$.

465 Por cada gramo del sulfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador se obtuvieron aproximadamente 9,5 kg de copolimerizado de etileno-buteno y, por cada milimol de compuesto de titanio, 8 kg de copolimerizado mixto de etileno-buteno.

Ejemplo 3

I. Preparación del catalizador

470 61,3 g (0,3 moles) de $\text{Al}(\text{O}_1\text{C}_3\text{H}_7)$ se incorporaron a una solución de 100 ml de CCl_4 y 100 ml de i-propanol y se hirvieron con 17,2 g (0,3 moles) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durante 2 horas a reflujo. Después de la adición de 200 ml de gasoil (gama de ebullición: 140 - 200 $^{\circ}$ C) se extrajeron el i-propanol y el CCl_4 mediante destilación (Temperatura del baño : 140 $^{\circ}$ C). Después de enfriada a 30 $^{\circ}$ C se mezcló la suspensión con 62,7 (0,33 moles) de TiCl_4 y se calentó durante 5 horas a 80-85 $^{\circ}$ C. El precipitado se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían 475 menos de 0,001 milimoles de compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 500 ml.

480

10 ml de la suspensión contenían 1,75 milimoles de compuesto de titanio.

II. Polimerización de etileno

485

El ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la del

386497



1970

ejemplo 1 III a empleando 68,4 g (0,6 moles) de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 75 ml (13,1 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador preparada conforme al ejemplo 3 I. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 40 % en volumen. La presión subió en el transcurso de la polimerización hasta 6,6 atm. Se obtuvieron 34,5 kg de polietileno con un valor $\eta_{\text{spec/c}}$ del 1,32 dl/g.

Por cada gramo del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ empleado para la preparación del catalizador se obtienen 14 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 2,6 kg de polietileno.

Ejemplo 4

I. Preparación de un compuesto de magnesio con contenido de grupos de hidróxilo y carbonatos

A la solución de 610 g (3,0 moles) de $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 3 l de agua se le agregan, agitando, 90 g (2,25 moles) de NaOH y 188 g (1,77 moles) de Na_2CO_3 , disueltos en 1 l de agua. El precipitado se extrajo mediante filtración, se lavó con agua y primeramente se secó durante 24 horas a 110°C y después, durante otras 24 horas, a 200°C. El producto sólido se molió para su transformación ulterior.

II. Preparación del catalizador

81,7 g (0,4 moles) de $\text{Al}(\text{O}_i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ se disolvieron en 200 ml de gasoil y se mezclaron con 57 g (0,3 moles) de TiCl_4 . Después de agitar durante 3 horas a 95°C, se agregaron a la solución 25 g del compuesto de magnesio preparado conforme

386497



515

al ejemplo 4 I, y se agitó la suspensión durante 5 horas a 95° C. El precipitado se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles de compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 500 ml. 10 ml de la suspensión contenían 0,6 ml de compuestos de titanio.

III. Polimerización de etileno

520

El ensayo se llevó a cabo de manera similar a la descrita en el ejemplo 1 III a, empleando 45,6 g (0,4 moles) de $Al(C_2H_5)_3$ y 250 ml (15 milimoles del compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador preparada conforme al ejemplo 4 II. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 30% en volumen. La presión subió en el transcurso de la polimerización hasta 6,4 atm. Se obtuvieron 35 kg de polietileno con un valor η spec/c de 1,8 dl/g.

525

Por cada gramo del carbonato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador se obtienen 2,8 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 2,3 kg de polietileno.

530

IV. Ensayo de comparación

a) Obtención del catalizador (sin emplear $Al(OiC_3H_7)_3$)

25 g del compuesto de magnesio preparado conforme al ejemplo 4 I se suspendieron en 200 ml de gasoil. La suspensión, una



386497

535 vez agregados 57 g (0,3 moles) de $TiCl_4$, se agitó durante 5 horas a 95 $^{\circ}$ C. El precipitado se lavó mediante decantación y removiendolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio. El volumen de la suspensión contenían 0,09 milimoles de compuesto de titanio.

b) Polimerización

540 Empleado 1650 ml (Δ 15 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador obtenida conforme al ejemplo 4 IV, se lleva a cabo una polimerización en las condiciones indicadas en el ejemplo 1 III a. Se introduce únicamente el etileno suficiente para que no sea sobrepasada una presión de 6,4 atm.

Al cabo de 6 horas se obtuvieron 6,8 kg de polietileno con un valor $\eta_{spec/c}$ de 3,7 dl/g.

550 Por cada gramo del carbonato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador, se obtuvieron 0,082 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 0,450 kg de polietileno.

Ejemplo 5

555 I. Preparación del catalizador

81,7 g (0,4 moles) de $Al(O_1C_3H_7)_3$ se disolvieron en 200 ml de gasoil y se mezclaron con 57 g (0,3 moles) de $TiCl_4$. La solución se agitó durante 3 horas a 90 $^{\circ}$ C, y seguidamente



386497

560 se incorporó a una suspensión obtenida mediante la adición
gota a gota de 2,7 g (0,15 moles) de H_2O y 4,9 g (0,05 moles)
de H_2SO_4 (concentrado) a 30°, en el transcurso de 30 minutos,
a la suspensión bien agitada de 12 g (0,3 moles) de MgO en
100 ml de gasoil. La mezcla de la reacción se agitó durante
3 horas a 90° C. Después de enfriar a 40° C, se lavó el pre-
565 cipitado mediante decantación y removiendolo con gasoil, has-
ta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de
0,001 milimoles de compuesto de titanio. El volumen de la sus-
pensión se completó con gasoil hasta 500 ml.

570 10 ml de la suspensión contenían 0,8 milimoles de
compuesto de titanio.

II. Polimerización de etileno

El ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la
descrita en el ejemplo 1 III a, empleando 45,6 g (0,4 moles)
de trietilo de aluminio y 100 ml (8,0 milimoles de compuesto
575 de titanio) de la suspensión de catalizador preparada con-
forme al ejemplo 5 I. La parte de hidrógeno en la fase gaseo-
sa ascendió a 40 % en volumen. La presión subió en el trans-
curso de la polimerización hasta 5,7 atm. Se obtuvieron 33
kg de polietileno con un vapor $\eta_{spec/c}$ de 1,5 dl/g.

580 Por cada gramo de MgO empleado para la preparación
del catalizador se obtienen 14 kg de polietileno, o respec-
tivamente por cada gramo del sulfato de magnesio básico em-
pleado para la preparación del catalizador, 8,3 kg de polieti-

386497



585

leno. Por cada milimol de compuesto de titanio se forman 4,1 kg de polietileno.

Ejemplo 6

I. Preparación del catalizador

590

81,7 g (0,4 moles) de $Al(O_2C_2H_5)_3$ se disolvieron en 200 ml de gasoil y se mezclaron con 57 g (0,3 moles) de $TiCl_4$. Al cabo de 3 horas de agitar a 95° C se incorporó a la solución una suspensión obtenida mediante la adición gota a gota de 7,35 g (0,075 moles) de H_3PO_4 al 80 % a 30° C en el transcurso de 30 minutos, a la suspensión bien agitada de 12 g (0,3 moles) de MgO en 100 ml de gasoil. La mezcla de la reacción se agitó durante 4 horas a 90° C, y el precipitado se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 500 ml.

600

10 ml de la suspensión contenían 1,0 milimol de compuesto de titanio.

II. Polimerización de etileno

605

El ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 1 III, empleando 45,6 g (0,4 moles) de $Al(C_2H_5)_3$ y 150 ml (15 milimoles) de la suspensión de catalizador preparada conforme al ejemplo 6 I. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 40 % en volumen. La presión subió en el transcurso de la polimerización hasta 6,2 atm. Se obtuvieron 34 kg



386497

de polietileno con un valor $\eta_{\text{spec/c}}$ de 1,4 dl/g.

610

Por cada gramo del MgO empleado para la preparación del catalizador se obtienen 9,4 kg de polietileno, o respectivamente por cada gramo del fosfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador, 5,9 kg de polietileno. Por cada milimol del compuesto de titanio se forman 2,3 kg de polietileno.

615

III. Ensayo de comparación

a) Preparación del catalizador (sin emplear $\text{Al}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3$)

620

A una solución de 57 g (0,3 moles) de TiCl_4 en 200 ml de gasoil se incorporó una suspensión obtenida mediante la adición gota a gota de 7,35g (0,075 moles) de H_3PO_4 al 80% a 30% en el transcurso de 30 minutos, a la suspensión bien agitada de 12g (0,3 moles) de MgO en 100 ml de gasoil. La mezcla de la reacción se agitó durante 4 horas a 90% C, y el precipitado se lavó mediante decantación y removiendolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio.

625

El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 500 ml. 10 ml de la suspensión contenían 0,31 milimoles del compuesto de titanio.

630

b) Polimerización.

Empleando 485 ml ($\hat{=}$ 15 milimoles del compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador obtenida conforme a 6 III a, se lleva a cabo una polimerización en las condiciones in-



386497

635 dicadas en el ejemplo 1 III a. Se introduce únicamente el etileno preciso para que no sea sobrepasada una presión de 6,2 atm. Al cabo de 6 horas se obtuvieron 8,4 kg de polietileno con un valor $\eta_{\text{spec/c}}$ de 5,1 dl/g.

640 Por cada gramo del MgO empleado para la preparación del catalizador se obtienen 0,70 kg de polietileno, o respectivamente por cada gramo del fosfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador, 0,44 kg de polietileno. Por cada milimol del compuesto de titanio se forman 0,56 kg de polietileno.

Ejemplo 7

645 I. Preparación del catalizador

650 81,7 g (0,4 moles) de $\text{Al}(\text{O}_i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ se disolvieron en 200 ml de gasoil y se mezclaron con 57 g (0,3 moles) de TiCl_4 . La solución se agitó durante 3 horas a 90° C, y seguidamente se incorporó a una suspensión obtenida mediante la adición gota a gota de 3 g (0,05 moles) de ácido acético glacial y 2,7 g (0,15 moles) de agua a 30° en el transcurso de 30 minutos, a la suspensión bien agitada de 12 g (0,3 moles) de MgO en 100 ml de gasoil.

655 La suspensión se siguió agitando durante 4 horas a 90° C, y seguidamente se lavó con gasoil hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles del compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 500 ml.

386497



660 10 ml de la suspensión contenían 1,0 milimol del compuesto de titanio.

II. Polimerización de etileno

665 El ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 III, empleando 45,6 g (0,4 moles) de $Al(O_2H_5)_3$ y 150 ml (\approx 15 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador preparada conforme a 7 I. La presión subió en el transcurso de la polimerización hasta 5,8 atm. La parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 40 % en volumen. Se obtuvieron 32 kg de polietileno con un valor λ spec/c de 1,7 dl/g.

670 Por cada gramo del MgO empleado para la preparación del catalizador se obtienen 8,9 kg de polietileno, o respectivamente por cada gramo de acetato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador 6 kg de polietileno. Por cada milimol de compuesto de titanio se forman 2,1 kg de polietileno.

675

Ejemplo 8

Polimerización de propileno

680 En un autoclave de laboratorio, de 1 l, se vertieron 500 ml de gasoil, calentándose a 55 \pm C. El aire fué expulsado mediante nitrógeno, después de lo cual se agregaron 3 ml de la suspensión de catalizador del ejemplo 5 I (0,25 milimoles de compuesto de titanio) y 10 milimoles de $Al(O_2H_5)_3$. La polimerización se llevó a cabo a 55 \pm C, mediante la intro-

386497



685 ducción de 25 g de propileno/hora. Al cabo de aproximadamente 6 horas se interrumpió la polimerización en una subida de la presión de 6 atm. en el autoclave. El dispersante se eliminó mediante destilación al vapor de agua, y se secó el polimerizado. Se obtuvieron 130 g de polipropileno.

Ejemplo 9

690 I. Preparación del catalizador

73,8 g (0,3 moles) de $Al(O_iC_4H_9)_3$ se disolvieron en 200 ml de gasoil y se agregaron 29,4 g del cemento de sulfato y oxido de magnesio preparado conforme al ejemplo 1 I. A la suspensión se agregaron a gotas, agitando, 57 g (0,3 moles) 695 de $TiCl_4$, y seguidamente se calentó a 80 - 85° C. durante 6 horas. El precipitado se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles de compuestos de titanio. El volumen de la suspensión se completo con gasoil hasta 500 700 ml. 10 ml de la suspensión contenían 0,15 milimoles de compuesto de titanio.

II. Polimerización de etileno

En un autoclave de laboratorio, de 1 l, se vertieron 500 ml de gasoil y se calentó a 85° C. El aire fué expulsado mediante nitrógeno, después de lo cual se agregaron 5 ml 705 de la suspensión de catalizador del ejemplo 9 I (0,075 milimoles de compuesto de titanio) y 10 milimoles de $Al(C_2H_5)_3$. La polimerización se realizó a 85° C mediante la introducción de aproximadamente 40 g de etileno/hora. La parte de hidrógeno



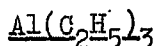
710

en la fase gaseosa ascendió a 30 % en volumen. Al cabo de unas 6 horas se interrumpió la polimerización en una subida de presión de 6 atm. en el autoclave. Se obtuvieron 240 g de polietileno con un valor η_{spec}/c de 1,7 dl/g.

Ejemplo 10

715

a) Tratamiento previo de la suspensión de catalizador con



100 ml (\cong 7 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador preparada conforme al ejemplo 1 II se mezclan durante una hora a 20 $^{\circ}$ C con una solución de 30 milimoles de $Al(C_2H_5)_3$ en 20 ml de gasoil. A continuación se sigue agitando todavía durante 2 horas a 20 $^{\circ}$ C.

720

b) Polimerización en la fase gaseosa

x En un reactor horizontal de 40 l con agitador aplicado a la pared se vierten 2 kg de polietileno ($\eta_{spec}/c = 1,8$; peso aparente: 440 g/l).

725

El reactor es liberado del aire mediante evacuación repetida y lavado durante varias horas con una mezcla de etileno e hidrógeno, y después se caldea hasta 90 $^{\circ}$ C. En el reactor se vierten 17,1 g (150 milimoles) de $Al(C_2H_5)_3$ y 120 ml de suspensión del catalizador (obtenida conforme a 10 a). Se incorporan 2 kg de etileno/horas y tal cantidad de hidrógeno, que la parte de hidrógeno asciende a 20% en volumen. La temperatura de la polimerización asciende a 105 $^{\circ}$. La presión sube en el transcurso de la reacción hasta 8 atm. Al cabo de 6

730

386497



735 horas se interrumpe la carga.

Se obtienen aproximadamente 14 kg de polietileno con un valor $\eta_{\text{spec/c}} = 2,2 \text{ dl/g}$.

Ejemplo 11

I. Obtención del catalizador

740 79 g (0,3 moles) de $\text{Si}(\text{O}_i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ se disuelven en 200 ml de gasoil y se incorporan 17,2 g (0,3 moles) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A la suspensión agitada se le agregaron gota a gota, a 40° y en el transcurso de 60 minutos, 62,7 g (0,33 moles) de TiCl_4 .

745 La suspensión se agitó a continuación durante 5 horas a 85° C.

El Precipitado se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles de compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 200 ml. 10 ml de la suspensión contenían 2,1 milimoles del compuesto de titanio.

750

II. Polimerización de etileno

755 En un autoclave de vidrio, de 1 l, se vertieron 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80° y de expulsar el aire mediante etileno, se agregan 5 milimoles de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y 0,5 ml (0,105 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador preparada conforme a 12 I.

La polimerización se llevó a cabo a 85° C mediante la introducción de 40 g de etileno/hora y de tal cantidad de

386497 160



760 hidrogeno, que la parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 15 % en volumen. Al cabo de 6 horas se interrumpió la polimerización a una presión de 7 atm.

Después de filtrar, se obtienen 230 g de polietileno con un valor $\eta_{\text{spec/c}}$ de 3,2 dl/g.

765 Por cada gramo del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ empleado para la preparación del catalizador se obtienen 5,5 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 2,2 kg de polietileno.

Ejemplo 12

770 I. Obtención del catalizador

31 g (0,15 moles) de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y 39,5 g (0,15 moles) de $\text{Si}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ se disolvieron en 200 ml de gasoil y se mezclaron con 20 g del cemento de sulfato y óxido de magnesio obtenido conforme al ejemplo 1 I. A la suspensión agitada se agregaron gota a gota, a 50° C y en el transcurso de 60 minutos, 62,7 g (0,33 moles) de TiCl_4 .

La suspensión se agitó a continuación durante 10 horas a 85° C.

780 El precipitado se lavó mediante decantación y removiéndolo con gasoil, hasta que 10 ml de la solución sobrenadante contenían menos de 0,001 milimoles de compuesto de titanio. El volumen de la suspensión se completó con gasoil hasta 200 ml.

10 ml de la suspensión contenían 1,8 milimoles del

386497



785 compuesto de titanio.

II. Copolimerización de etileno-propileno

790 En un autoclave de vidrio, de 1 l, se vertieron 500 ml de gasoil. Después de calentar a 80º y de expulsar el aire mediante etileno, se agregaron 5 milimoles de $Al(C_2H_5)_3$ y 0,5 ml (0,09 milimoles de compuesto de titanio) de la suspensión de catalizador preparada conforme a 13 I.

795 La polimerización se llevó a cabo a 90º mediante la introducción de 40 g de etileno/hora, 1,5 g de propileno/hora y tal cantidad de hidrogeno, que la parte de hidrógeno en la fase gaseosa ascendió a 10% en volumen.

Al cabo de 6 horas de interrumpio la polimerización a una presión de 7 atm.

800 Después de filtrar, se obtienen 225 g de un copolimerizado de etileno-propileno con un valor η_{sp}/c de 3,1 dl/g y con una densidad de $0,939 \text{ g cm}^{-3}$.

Por cada gramo del sulfato de magnesio básico empleado para la preparación del catalizador se obtienen 4,5 kg de polietileno y, por cada milimol del compuesto de titanio, 2,5 kg de polietileno.

805 Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 19 64 186.2 y tiene la prioridad de fecha 22 diciembre 1969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 4º del

386497



810 Convenio de la Unión de Paris.

REIVINDICACIONES

815 1).- Procedimiento para la homo y copolimerización de olefinas de la fórmula general $R-CH=CH_2$, en la que R significa hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 10 átomos de carbono, en solución, en suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 a 200° C, bajo presiones de hasta 50 atm, en presencia de un catalizador mixto consistente en el producto de la reacción entre un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio (componente A) y un compuesto orgánico de aluminio (componente B), eventualmente regulando el peso molecular mediante hidrógeno, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador mixto, cuyo componente A ha sido obtenido mediante la reacción de compuestos de magnesio que contienen grupos hidróxilos, con el producto de la reacción entre compuestos halogenados de titanio cuatrivealente y alcoholatos de aluminio y/o ésteres alcohólicos del ácido silícico.

820

825

830 2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto de magnesio que contiene grupos hidróxilos con un contenido de 0,2 a 2 moles de grupos OH por cada átomo-gramo de magnesio.

3).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea un compuesto de magnesio con grupos de hidroxilo y de carbonatos.

386497



835

4).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea un compuesto de magnesio con grupos de hidróxilo y de sulfatos,

840

5).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como compuesto de magnesio que contiene grupos hidroxilos, se emplea el producto de la reacción de óxido de magnesio con agua y/o ácidos de la fórmula general HX, significando X = Cl, NO₃, (CO₃)_{1/2}, (SO₄)_{1/2}, (PO₄)_{1/3}, R $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{matrix}$

845

6).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como alcoholatos de aluminio se emplean los de la fórmula general Al(OR)₃, en la que R significa un radical hidrocarburo con 1 - 6 átomos de carbono.

850

7).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como alcoholato de aluminio se emplea triisopropilato de aluminio.

855

8).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como éster alcohílico del ácido silícico se emplea ester tetraalcohílico del ácido silícico de la fórmula general Si(OR)₄, significando R radicales hidrocarburos iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono.

9).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto halogenado de titanio cuatrivalente se emplean los de la fórmula general TiCl_n(OR)_{4-n}, siendo n = 3-4 y significando R radicales alcohilos iguales o

386497



860 distintos, de cadena recta o ramificados, con 1 a 6 átomos de carbono.

10).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado porque, como compuesto halogenado de titanio cuatrivalente, se emplea $TiCl_4$.

865 11).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, como compuesto orgánico de aluminio, se emplean trialcoholos de aluminio de la fórmula $Al(R)_3$ o hidruros de dialcoholaluminio de la fórmula $Al(R)_2H$, significando R radicales hidrocarburos iguales o diferentes con 1 a 16 átomos de carbono.

870 12).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se polimerizan etileno y mezclas de etileno con hasta 10% en peso de α -olefinas de la fórmula citada.

875 13).- "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR α -OLEFINAS"
Esta memoria consta de 36 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de diciembre de 1970