

409932

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 27 874.

409932

22 DIC

Int. Cl.²: C 08 F



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS OLEFINICOS.-

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.-

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros olefinicos por polimerización de olefinas, a temperaturas de 0 a 200°C y presiones de 0,1 a 200 atmósferas, mediante un sistema catalizador de (1) un material soporte de partículas fi-

5.

409932



- nas, mostrando un diámetro de partículas de 0,1 a 2000 μ , inorgánico, conteniendo metales y halógeno, en cada caso en enlace químico, así como (2) un catalizador aplicado sobre el material soporte, del tipo Ziegler, de (2.1) un componente catalítico de un cloruro, oxiclорuro o bien alcoxicloruro del titanio, circonio o bien vanadio, así como (2.2) un componente catalítico de un alquilo metálico saturado, alcoxi alquilo metálico saturado, o bien alquilhaluro de metálico saturado de los metales aluminio, magnesio o bien cinc.
- 5.
- 10.

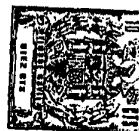
- Los procedimientos de esta clase tienen, en comparación con otros procedimientos comparables, algunas propiedades ventajosas; de cierta desventaja es, sin embargo, que (a) los sistemas catalíticos no rinden en la medida deseada, es decir, que por unidad cuantitativa de sistema catalítico no son capaces de suministrar una cantidad de polímero de olefina en sí deseable y (b) los sistemas catalizadores no permiten regular en la medida deseada el peso molecular de los polímeros de olefina, mediante su empleo simultáneo durante la polimerización, dando simultáneamente una productividad alta.
- 15.
- 20.

- La presente invención tenía por cometido indicar un procedimiento, de la clase definida al principio, que no tuviese las desventajas mencionadas anteriormente o solo en una medida considerablemente más reducida.
- 25.

- Se ha descubierto que se puede solucionar el cometido impuesto si en el procedimiento se emplea un sistema catalítico cuyo material soporte (A) es un nuevo material especial y los componentes (B) se han unido en una forma especial.
- 30.

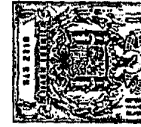
409932

- 3 -



- El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de polímeros olefínicos por polimerización de olefinas a temperaturas de 0 a 200, preferentemente 30 a 150°C, y presiones de 0,1 a 200, preferentemente 10 a 100 atmósferas, mediante un sistema catalítico de (1) un material soporte de partículas finas, mostrando un diámetro de partículas de 0,1 a 2000, preferentemente 0,1 a 500 μ , inorgánico, conteniendo metales y halógeno, en cada caso en enlace químico, así como (2) un catalizador aplicado sobre el material soporte del tipo Ziegler de (2.1) un componente catalítico de un cloruro, oxiclорuro o bien alcoxiclорuro (especialmente C₁- a C₁₂-alcoxiclорuro) de titanio, circonio o bien vanadio, así como de (2.2) un componente catalítico de un alquilo metálico, saturado, (especialmente metal-C₁- a C₁₂-alquilo), alcoxialquilo metálico, saturado (especialmente metal-C₁- a C₁₂-alcoxi-C₁- a C₁₂-alquilo) o bien alquilhaluro metálico saturado (especialmente metal-C₁- a C₁₂-alquilhaluro) de los metales aluminio, magnesio o bien cinc.

- El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque se emplea un sistema catalítico en el que (A) el material soporte (1) es un material, que ha sido obtenido por un mantenimiento bajo calor durante 1 a 100, preferentemente 2 a 50 horas a una temperatura de 110 a 600, preferentemente 200 a 400°C, y ulterior halogenación hasta un contenido en halógeno del material de un 20 a 70, preferentemente un 30 a 65 % en peso, de una sustancia de fórmula general
- $$(Me^{II})_m \cdot (Me^{III})_n \cdot (OH)_o \cdot (CO_3)_p \cdot (H_2O)_q$$
- en la que significan: Me^{II} un metal, o bien metal de transición, presente en estado divalente; Me^{III} un metal, o bien



- metal de transición, presente en estado trivalente; m un número entero de 2 a 8, especialmente 6; n un número entero de 2 a 4, especialmente 2; o un número entero de 8 a 18, especialmente 16; p un número entero de 1 a 2, especialmente 1; q un número entero de 2 a 6, especialmente 4; bajo la condición de que valga la relación $2.m+3.n = o+2.p = a$ un número entero de 16 a 26, especialmente 18, y (B) los componentes se reúnen uniendo el material soporte (1) primeramente con una parte del componente catalítico (2.2) para formar un estadio previo del sistema catalítico, después, este primer estadio se reúne con el componente catalítico (2.1) para formar un segundo estadio previo del sistema catalítico y finalmente este segundo estadio se reúne con una ulterior parte del componente catalítico (2.2) para formar el sistema catalítico propiamente dicho; bajo las condiciones de que en el primer estadio previo por 100 gramos de material soporte (1) correspondan 0,01 a 10 moles-gramo de componente catalítico (2.2), de que en el segundo estadio previo por 100 gramos de material soporte (1) correspondan 0,015 a 40 moles-gramo de componente catalítico (2.1) y de que en el sistema catalítico propiamente dicho la proporción atómica entre el metal de transición del componente catalítico (2.1) y el metal de la parte del segundo componente catalítico (2.2) unido con el segundo estadio previo, se encuentre en la zona entre 100:10 y 100: 20.000.

Con respecto a los materiales del sistema catalítico, empleado en procedimiento de la presente invención, se ha de decir en detalle lo siguiente: (1) El material soporte (1) se obtiene manteniendo un material, de la fórmula general indicada, durante el tiempo indicado a la temperatura se-



halada y halogenando a continuación hasta el contenido mencionado.

5. El tratamiento térmico se puede efectuar simplemente, por ejemplo, manteniendo caliente el material en cuestión en un horno de calefacción tal y como es usual para el secado de compuestos inorgánicos, que contienen agua de cristalización. El tamaño de partícula deseado se puede lograr... si es necesario - en forma sencilla, por ejemplo, por molturación.
10. La halogenación se puede efectuar asimismo en forma sencilla. Se realiza convenientemente según los métodos y procedimientos que son usuales para la halogenación de materiales inorgánicos, de partículas pequeñas. Ha demostrado ser especialmente conveniente el halogenar con corrientes de gases como agente de halogenación (método y procedimiento descrito por ejemplo en Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, en cada caso, 8ª edición, en "Aluminium" (parte B, sistema nº 35, págs. 166 a 169, centro; Berlin 1934) ó "Magnesium" (parte B, sistema nº 27, pág. 104, abajo; Berlin 1939). Como agentes de halogenación entran especialmente en consideración los usuales para la halogenación de óxidos metálicos e hidróxidos metálicos. Son bien adecuados, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno y en especial el fosgeno (COCl_2).
15. La halogenación se puede efectuar, sin embargo, no solo con agentes de cloración - que sin embargo se emplean preferentemente - sino también con agentes de bromación. En casos especiales la halogenación puede ser también una fluoración o yodación.
20. Metales, o bien metales de transición, (Me^{II}) adecuados para el material de la fórmula general indicada, pre-
- 25.
- 30.



5. sentes en estado divalente, son, por ejemplo, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc, así como cadmio. De estos son especialmente adecuados el magnesio, el manganeso, el cobalto, el níquel así como el cinc; de estos, a su vez, son de destacar el magnesio, el manganeso, así como el cinc. Los metales, o bien los metales de transición, (Me^{II}) se pueden presentar en forma individual o como mezclas de dos o más metales.
10. Metales, o bien metales de transición, (Me^{III}) para el material de la fórmula general indicada, presentes en estado trivalente, son, por ejemplo, cromo, hierro, aluminio, así como galio; de estos a su vez tienen preferencia el cromo, así como el aluminio. Los metales, o bien metales de transición, (Me^{III}) se pueden presentar en forma individual o como mezclas de dos o más metales.
15. Los materiales con la fórmula general indicada se obtienen con facilidad.
- Un método acreditado para su obtención es, por ejemplo, el siguiente: Los metales, o bien metales de transición, en cuestión se disuelven en forma de sales hidrosolubles, tales como cloruros, sulfatos, o preferentemente nitratos, conjuntamente en agua y esto en una proporción cuantitativa que corresponda a la composición del material deseada y, en su estequiometría, corresponda a la fórmula general indicada.
20. La solución salina resultante deberá ser en total aproximadamente 0,5 a 5, preferentemente 1,0 a 4 molar, en iones metal, o metal de transición. Se calienta a una temperatura de 50 a 100, preferentemente de 60 a 90°C y en el plazo de 0,5 a 120, preferentemente 1 a 60 minutos, se reúne con una cantidad equivalente, o preferentemente un ligero exceso,
- 25.
- 30.



- de una solución acuosa 1 a 5, preferentemente 1,5 a 4 molar, calentada a 50 a 100, preferentemente 60 a 90°C de un bicarbonato alcalino, especialmente bicarbonato sódico. Preferentemente se trabaja con un exceso de bicarbonato alcalino
5. que asciende a un 20, preferentemente a un 0,5 a 3 % en peso, referido a la cantidad teórica del bicarbonato. Después de agregar la solución de bicarbonato alcalino se agita aún aproximadamente durante 10 a 30, preferentemente 15 a 20 minutos, después se separa por filtración el precipitado
10. formado, se lava con agua y metanol y por succión se separa del agua en exceso. De esta manera se obtienen los compuestos del tipo en cuestión en unos rendimientos casi cuantitativos.
- (2) El catalizador (2) propiamente dicho, así como también los componentes catalizadores (2.1) y (2.2) son en sí conocidos, se pueden considerar como los usuales en el ramo.
15. (2.1) Componentes catalíticos adecuados de este tipo son, por ejemplo, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, VCl_4 , $VOCl_3$, $TiCl_3(OC_4H_9)$, así como $TiCl_3(OC_3H_7)$. De estos son especialmente adecuados
20. $TiCl_4$, VCl_4 así como $VOCl_3$; de estos, a su vez, tienen preferencia el $TiCl_4$. Los componentes catalíticos (2.1) se pueden presentar en forma individual o como mezcla de dos o más catalizadores.
- (2.2) Componentes catalíticos adecuados de este tipo son, por
25. ejemplo, $Mg(C_4H_9)_2$, $Cl(C_2H_5)_3$, $Cl(C_3H_7)_3$, $Al(C_4H_9)_3$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, así como $Zn(C_2H_5)_2$. De estos son especialmente adecuados
- $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_4H_9)_3$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ así como $Zn(C_2H_5)_2$; de estos tienen, a su vez, especial
30. preferencia los compuestos de aluminio. Los componentes cata-



5. líticos (2.2) se pueden presentar en forma individual o como mezcla de dos o más catalizadores, la parte de componente catalítico (2.2) aplicada primeramente sobre el material soporte (1) puede ser también de otra naturaleza que la parte de este componente catalítico aplicado en último lugar.

10. La obtención del sistema catalítico propiamente dicho se efectúa reuniendo el material soporte (1) primeramente con una cantidad determinada del componente catalítico (2.2), lo aquí resultante se reúne entonces con una cantidad determinada del componente catalítico (2.1) y lo así resultante, finalmente, con otra cantidad determinada del componente catalítico (2.2). La reunión individual en cada caso se puede efectuar en la forma usual en el ramo. En la práctica se puede proceder, por ejemplo, tratando en una

15. primera etapa de trabajo en material soporte (1), (i) con una solución del componente catalítico (2.2) en un hidrocarburo inerte o hidrocarburo halogenado inerte, ó (ii) con un componente catalizador (2.2) líquido, como tal, ó (iii) cargando el componente catalítico (2.2) a partir de fase gaseosa a presión normal, ó (iiii) tratando con el componente

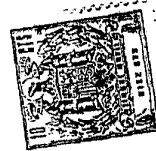
20. catalizador (2.2) en fase gaseosa en vacío, ó (iiiii) molturando con el componente catalítico (2.2). Este procedimiento mencionado en último lugar ha demostrado ser especialmente conveniente. El producto del primer estadio previo obtenido en la forma descrita del sistema catalítico (material soporte más primera parte del componente catalítico (2.2))

25. se transforma entonces en una segunda etapa de trabajo en el producto del segundo estadio previo (material soporte más primera parte del componente catalítico (2.2) más componente catalítico (2.1)). En esta segunda etapa de trabajo

30.



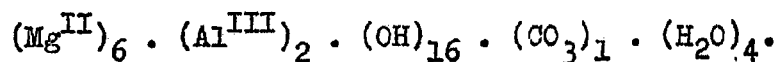
5. se puede proceder con el componente catalítico (2.1) en forma correspondiente como con el componente catalítico (2.2) en la primera etapa de trabajo (modo de tratamiento i a iiii). El segundo estadio del sistema catalítico se puede transformar muy fácilmente en el sistema catalítico activo propiamente dicho reuniéndola con la restante parte del componente catalítico (2.2) presente, por ejemplo, en una solución. Esto se puede realizar tanto fuera como dentro del recipiente previsto para la polimerización en la forma usual para
10. la "activación" de los catalizadores del tipo Ziegler.
- El procedimiento según la presente invención es especialmente adecuado para la polimerización de C_2 - a C_8 -olefinas, por ejemplo, etileno, propileno, buteno, hexeno, 4-metilpenteno-(1) y butadieno, así como para la polimerización
15. de estireno. Con ayuda de este procedimiento también se pueden polimerizar mezclas de olefinas. El procedimiento es especialmente adecuado para la polimerización de etileno y propileno; donde mejor desarrolla sus propiedades positivas es en la polimerización de etileno.
20. La realización del procedimiento según la presente invención se puede efectuar, dentro de sus particularidades específicas, en la forma usual en el ramo, especialmente en la forma usual en el ramo para la polimerización de olefinas mediante catalizadores Ziegler, por ejemplo, en suspensión o en fase gaseosa. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, entre otros, en *Kunststoff Handbuch*, tomo IV, "Poliolefine", R. Vieweg, A. Schley y A. Schwarz, München (1969), pág. 64, centro, así como página 96 centro hasta pág. 112 centro; y en las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas 1.217.071, así como 1.008.000.
- 25.
- 30.



En los ejemplos siguientes se trabaja, para la aplicación del catalizador (2) o bien de sus componentes (2.1) y (2.2) sobre el material soporte -- cómo es usual en el ramo -- bajo un gas inerte (aquí nitrógeno).

5. Ejemplo 1

Se parte de un material de partículas finas de fórmula



- Se mantienen 10,000 partes en peso de este material
10. en un horno secador, durante 8 horas, a una temperatura de 220°C. El producto resultante tiene un tamaño de partícula de 50 a 150 μ . Para la halogenación se procede como sigue: Un recipiente cilíndrico de vidrio, que está provisto de un agitador helicoidal, se alimenta con 5000 partes en peso
15. del producto tratado en el horno secador. A continuación, y con el agitador conectado, se introduce fosgeno desde abajo en la carga pulverulenta. La cantidad de fosgeno alimentado se regula de manera que en el gas de salida, por la parte superior del aparato, esté contenida la menor cantidad posible de fosgeno. La temperatura del lecho pulverulento se mantiene en 320 a 350°C mediante una calefacción eléctrica exterior. Se introduce fosgeno hasta que el material soporte (1)
20. tenga un contenido en cloro de un 64 % en peso.

- Para cargar el material soporte (1) junto con 3 partes en peso de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0,09 moles-gramo de metal-alquilo por 100 g de soporte (1)) en un recipiente de acero, que se ha llenado con bolas de acero de 8 mm de diámetro, en un molino oscilante durante 45 horas. Se suspenden 5 partes en peso de este primer producto previo del sistema catalítico
25. en 100 partes en peso de heptano y se mezcla con 20 partes en
- 30.



5. peso de $TiCl_4$ (esto corresponde aproximadamente a 2,1 moles-gramo de $TiCl_4$ por 100 g de soporte). Esta mezcla se agita durante 2 horas a $80^\circ C$. Después se aísla el residuo sólido por filtración, se lava con heptano y se seca en vacío. Se obtiene un segundo producto previo del sistema catalítico en el que la proporción en peso entre material soporte y $TiCl_4$, referido al Ti, asciende aproximadamente a 100 : 6,5.
10. Se suspenden 0,025 partes en peso de este segundo producto previo del catalizador en 10 partes en peso de heptano y se mezcla con 0,1 partes en peso de $Al(i-C_4H_9)_3$ (proporción atómica entre Ti y Al aproximadamente 100: 1600).
15. Esta mezcla se introduce en un autoclave provisto de agitador que está alimentado con polvo de polietileno. A presión se introduce hidrógeno hasta una presión de 8 atmósferas y etileno hasta una presión de 35 atmósferas. Mediante ulterior introducción de etileno se mantiene una presión de 35 atmósferas. La temperatura en el autoclave asciende a $95^\circ C$. Se polimeriza durante 2 horas y se obtienen
20. 295 g de polietileno, lo que corresponde a una productividad de 11.800 g de polietileno por gramo de producto del segundo estadio de catalizador.
25. Las características del producto son: $[\eta] = 2,5$ dl/g; HMI (MFI 190/20) = 25,5 g/10 min (medido según ASTM 1238-65T).
- Ejemplo 2
30. Se molturan 30 partes en peso del material soporte (1) descrito en el ejemplo 1 junto con 3 partes de $Al(C_2H_5)_3$ (0,09 moles-gramo de metal-alquilo por 100 g de soporte (1) en un recipiente de acero que se ha llenado de ho-

409932

- 12 -



- las de acero de 8 mm de diámetro, en un molino oscilante durante 25 horas. Este primer estadio previo del sistema catalítico se mezcla con 7 partes en peso de $TiCl_4$ (esto corresponde aproximadamente a 0,12 moles-gramo de $TiCl_4$ por 100 g de soporte), molturándose la mezcla durante otras 25 horas. De esta manera se obtiene el segundo estadio previo del sistema catalítico. Se suspenden 0,02 partes en peso de este segundo producto previo del sistema catalítico en 10 partes en peso de heptano y se mezcla con 0,30 partes en peso de $Al(n-C_8H_{17})_3$ (proporción atómica entre Ti y Al aproximadamente 100 : 900)). Esta mezcla se introduce en un autoclave provisto de agitador que se ha alimentado con polietileno. Se introduce a presión hidrógeno a 6 atmósferas y etileno a 29 atmósferas y la presión total se mantiene en 35 atmósferas mediante ulterior introducción de etileno. La temperatura en el autoclave asciende a 95°C. Después de 2 horas se han formado 300 g de polietileno. Las características de este producto son: $\rho = 2,9$ dl/g; HMI (MFI 190/20) = 9 g/min (medido según ASTM 1238-65T).
20. Ejemplo 3
- Se parte de un material de fórmula
- $$(Mg^{II})_4 \cdot (Zn^{II})_2 \cdot (Al^{III})_2 \cdot (CO_3)_1 \cdot (H_2O)_4$$
- Se mantienen 8000 partes en peso de este producto en un horno secador durante 6 horas a 250°C. El producto resultante tiene un tamaño de partícula de 40 a 200 μ . La halogenación se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1, con la única diferencia de que la cloración está terminada cuando el material soporte (1) tenga un contenido en cloro de un 58 % en peso.
30. Se suspenden 100 partes en peso del material soporte

**POOR
QUALITY**

409932

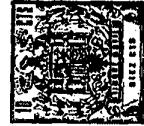
- 13 -



- te (1) en 200 partes en peso de heptano y a continuación se mezcla con 50 partes en peso de $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (2,5 moles-gramo de metal-alquilo por 100 g de soporte (1)). Se agita durante 3 horas a 80°C. A continuación se libera el residuo
5. sólido con heptano por decantación del aluminio-alquilo en exceso. Este primer producto previo del sistema catalítico se suspende en 200 partes en peso de heptano y se mezcla con 40 partes en peso de TiCl_4 (esto corresponde a unos 2,1 moles-gramo de TiCl_4 por 100 g de soporte).
10. Se agita durante 2 horas a 80°C. A continuación se separa el residuo sólido por filtración, se lava con heptano y se seca en vacío. Se obtiene un segundo producto previo del sistema catalítico en el que la proporción en peso entre material soporte y titanio asciende aproximadamente a 100 : 2,8.
15. Se suspenden 0,1 partes en peso de este segundo producto previo y 0,25 partes en peso de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (proporción atómica entre Ti y Al aproximadamente 100 : 3900) en un autoclave, provisto de agitador, en 10 partes en peso
20. de pentano. Se introducen a presión, hidrógeno a 10 atmósferas y etileno a 25 atmósferas. Mediante ulterior introducción de etileno se mantiene una presión total de 35 atmósferas. Se polimeriza durante 1,5 horas a 90°C y se obtienen 3600 partes en peso de polietileno lo que corresponde a una
25. productividad de 36.000 gramos de polietileno por gramo del segundo producto previo. Las características del producto son: $[\eta] = 3,2 \text{ dl/g}$; HLM (MFI 190/20) = 12 g/min (medido según ASTM 1238-65T).
30. NOTA
Descrita suficientemente la naturaleza del inven-



- to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar
5. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 22 de Diciembre de 1971, bajo el número P 21 63 852.8; accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
10. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS OLEFINICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros olefinicos por polimerización de olefina, a temperaturas de
15. 0 a 200°C y presiones de 0,1 a 200 atmósferas, mediante un sistema catalizador de (1) un material soporte de partículas finas, mostrando un diámetro de partículas de 0,1 a 2000 μ , inorgánico, conteniendo metales y halógeno, en cada caso en enlace químico, así como (2) un catalizador aplicado sobre
20. el material soporte, del tipo Ziegler, de (2.1) un componente catalítico de un cloruro, oxiclорuro o bien alcóxicloruro del titanio, circonio o bien vanadio, así como (2.2) un componente catalítico de un alquilo metálico saturado, alcóxi-alquilo metálico saturado, o bien alquilhaluro de metálico saturado de los metales aluminio, magnesio o bien cinc, caracterizado porque se emplea un sistema catalítico en el que (A)
25. el material soporte (1) es un material, que ha sido obtenido por un mantenimiento bajo calor durante 1 a 100, preferentemente 2 a 50 horas a una temperatura de 110 a 600, preferentemente 200 a 400°C, y ulterior halogenación hasta un conte-
- 30.



- nido en halógeno del material de un 20 a 70, preferentemen-
te un 30 a 65 % en peso, de una sustancia de fórmula general
- $$(Me^{II})_m \cdot (Me^{III})_n \cdot (OH)_o \cdot (CO_3)_p \cdot (H_2O)_q,$$
- en la que significan: Me^{II} un metal, o bién metal de transi-
ción, presente en estado divalente; Me^{III} un metal, o bién
metal de transición, presente en estado trivalente; m un nú-
mero entero de 2 a 8, n un número entero de 2 a 4, o un nú-
mero entero de 8 a 18, p un número entero de 1 a 2, q un
número entero de 2 a 6, bajo la condición de que valga la
relación $2.m+3.n = o+2.p = a$ un número entero de 16 a 26,
y (B) los componentes se reúnen uniendo el material soporte
(1) primeramente con una parte del componente catalítico
(2.2) para formar un estadio previo del sistema catalítico,
después, este primer estadio se reúne con el componente ca-
tálítico (2.1) para formar un segundo estadio previo del
sistema catalítico y finalmente este segundo estadio se
reúne con una ulterior parte del componente catalítico
(2.2) para formar el sistema catalítico propiamente dicho;
bajo las condiciones de que en el primer estadio previo
por 100 gramos de material soporte (1) correspondan 0,01
a 10 moles-gramo de componente catalítico (2.2), de que
en el segundo estadio previo por 100 gramos de materia
soporte (1) correspondan 0,015 a 40 moles-gramo de compo-
nente catalítico (2.1) y de que en el sistema catalítico
propiamente dicho la proporción atómica entre el metal de
transición del componente catalítico (2.1) y el metal de
la parte del segundo componente catalítico (2.2) unido con
el segundo estadio previo, se encuentre en la zona entre
100:10 y 100: 20.000.
- 2.- Procedimiento para la obtención de polímeros

409932 - 16 -



22 DIC. 1972

olefínicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid,

BADISCHE ANILIN-^{22 DIC. 1972}SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y RUDEZ
p. p. Elmadol L. Goñi Fernández