

415002



P. - 54.740

Case CPE. 3332

415802

B01J; C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS INTERNATIONAL LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres,  
EC2Y 9BU, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZA  
DOR DE POLIMERIZACION"

(Clase Internacional B01j, C08f)

19.7.73.

415802



Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de poliolefinas por polimerización catalítica, y al catalizador así empleado.

De acuerdo con la presente invención, el  
5 procedimiento para polimerizar etileno o una mezcla de etileno y al menos otra olefina-1 comprende poner en con tacto el material monómero en condiciones de polimerización con un catalizador preparado por un procedimiento que comprende (I) calentar juntamente un material soporte  
10 que comprende sílice, alúmina, óxido de zirconio, óxido de torio o compuestos de los mismos y un compuesto de titanio como se define más adelante en esta memoria a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 150 a 1200°C y (II) incorporar al producto de (I),  
15 en condiciones sustancialmente anhidras, un compuesto de cromo y calentar a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 100 a 1200°C para producir un catalizador de polimerización activo.

La invención proporciona adicionalmente  
20 un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización que comprende (I) calentar juntamente un material soporte que comprende sílice, alúmina, óxido de zirconio, óxido de torio o compuestos de los mismos y un compuesto de titanio como se define más adelante en  
25 esta memoria a una temperatura comprendida dentro del in  
19.7.73.

415802



tervalo que va desde 150 a 1200°C y (II) incorporar al producto de (I), en condiciones sustancialmente anhidras, un compuesto de cromo y calentar a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 100 a 1200°C para producir un catalizador de polimerización activo.

El material monómero utilizado en el procedimiento de la presente invención puede estar constituido por etileno como monómero único cuando se desea un homopolímero de etileno, o mezclas de etileno con otras olefinas-1, por ejemplo propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, butadieno-1,3 ó isopreno cuando se desea producir copolímeros. Preferiblemente, no más de aproximadamente el 25% en peso (basado en el material monómero total) de estos comonómeros se añade al etileno.

El material soporte utilizado en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente sílice. Ejemplos de tipos preferidos de sílice son sílice microesferoidal, gel de sílice, y gel de sílice con alto volumen de poros, por ejemplo geles de sílice del tipo descrito en las patentes francesas núms. 2015128 y 2015130, y en la patente belga 741437. Son particularmente preferidas sílices que tienen un volumen de poros de al menos 0,5 ml/g y una superficie externa comprendida dentro del intervalo que va desde 200 a 600 m<sup>2</sup>/g.

25  
19.7.73.

415802



El término "compuesto de titanio" se utiliza a todo lo largo de esta memoria descriptiva para de  
notar un compuesto o compuestos seleccionados de entre  
los representados por las fórmulas

- 5 (a)  $(R')_nTi(OR')_n$ ; (b)  $(RO)_mTi(OR')_n$ ; (c)  $TiX_4$ ; (d)  
 $TiO_2$ ; (e) compuestos de acetilacetato de titanio y (f)  
titanatos de alcanolamina, en los que m es 1, 2, 3 ó 4;  
n es 0, 1, 2 ó 3;  $m + n = 4$ ; el grupo R se selecciona de  
10 los mismos, por ejemplo aralcoholo y alcarilo, teniendo  
cada grupo de 1 a 12 átomos de carbono; R' se selecciona  
de entre el grupo constituido por R, ciclopentadienilo y  
alqueno, por ejemplo etenilo, propenilo e isopropenilo,  
15 teniendo cada grupo de 1 a 12 átomos de carbono; X es ha  
lógeno, preferiblemente cloro; cuando existe más de un  
grupo R (o R') en el compuesto de titanio, los grupos pue  
den ser iguales o diferentes. Se prefieren compuestos de  
titanio representados por la fórmula  $(RO)_4Ti$ , en particu  
20 lar los compuestos de alcoholo que tienen de 1 a 6 áto  
mos de carbono en cada grupo alcoholo, por ejemplo tita  
nato de tetraetilo y titanato de tetraisopropilo. El com  
puesto de acetilacetato de titanio puede ser, por ejen  
plo, diacetilacetato-di-isopropilato de titanio, diclo  
25 rodiacetilacetato de titanio, o los denominados "aceti  
lacetonato de titanio" y "acetilacetato de titanilo".

19.7.73.

415802



El titanato de alcanolamina puede ser, por ejemplo, titanato de trietanolamina.

5 La cantidad de compuesto de titanio utilizada en el procedimiento de la presente invención está comprendida adecuadamente dentro del intervalo que va desde 0,5 a 8,0% basado en el peso del material soporte, y preferiblemente dentro del intervalo que va desde 2,0 a 6,0%. Se cree que durante la primera etapa de la preparación del catalizador de la presente invención, el compuesto de titanio es adsorbido químicamente por el material soporte. Esta creencia se ve apoyada por el hecho de que cuando un exceso de un compuesto volátil de titanio tal como titanato de isopropilo se calienta a reflujo en presencia del material soporte (p. ej., sílice) y luego se retira el condensador de reflujo, una cierta cantidad del compuesto de titanio no se volatiliza. Se encuentra, por regla general, que esta cantidad es aproximadamente constante para un material soporte y un compuesto de titanio dados.

20 Es sumamente preferible que la cantidad de compuesto de titanio utilizada en la presente invención sea la cantidad máxima que puede ser adsorbida químicamente por el material soporte.

25 El compuesto de cromo puede ser cualquier compuesto de cromo sustancialmente anhidro capaz de formar  
19.7.75.

415802



nar, junto con el material soporte, un catalizador activo para la polimerización de etileno. Ejemplos de tales compuestos de cromo son sales de cromo tales como sulfato crómico y nitrato crómico; óxidos de cromo y compuestos oxigenados de cromo tales como óxido crómico ( $\text{CrO}_3$ )  
5 y cloruro de cromilo; cromatos tales como cromato amónico y cromatos de butilo terciario (p. ej., cromato de di-terc.butilo); y compuestos orgánicos de cromo tales como acetilacetato de cromo y bis(ciclopentadienil)-cromo.  
10 no. Se prefiere el compuesto cromato de di-terc.butilo.

El contenido total de cromo del catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención está comprendido dentro del intervalo que va desde 0,02 a 30 % en peso, y preferiblemente desde 0,1 a 5,0%  
15 en peso basado en el peso total de catalizador.

Convenientemente, el material soporte utilizado en el procedimiento de la presente invención está sustancialmente exento de agua u otras sustancias perjudiciales capaces de reaccionar con el compuesto de titanio o envenenar el catalizador. El material soporte se somete preferiblemente a un secado previo, por ejemplo mediante calentamiento en una estufa o en una corriente de aire seco a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 50 a 300°C.  
20

25  
19.7.75.

Adecuadamente, el compuesto de titanio

415802



se mezcla en ausencia de humedad con el soporte. Esto pue  
de llevarse a cabo de cualquier manera conveniente, por  
ejemplo mediante mezclado en seco, mediante molino de bo  
las, por disolución del compuesto de titanio en un disol  
5 vente inerte no acuoso adecuado, p. ej., éter de petróleo,  
mezclado de la solución con el soporte y evaporación del  
disolvente, o por incorporación del compuesto de titanio  
en estado sólido, líquido o de vapor en un lecho fluidi-  
zado del material soporte, por ejemplo haciendo pasar  
10 los vapores del compuesto de titanio junto con el gas de  
fluidización.

El material soporte y el compuesto de ti-  
tanio se calientan juntamente a una temperatura compren-  
dida dentro del intervalo que va desde 150 a 1200°C y  
15 preferiblemente desde 400 a 1000°C, lo más preferiblemen  
te desde 500 a 900°C, durante un período de tiempo que  
puede variar entre unos cuantos minutos y varias horas.  
El calentamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, ca  
lentando la mezcla en un lecho fluidizado a través del  
20 cual se está pasando gas seco (p. ej., aire), o fluidizan  
do un lecho del material soporte calentado mediante el  
empleo de una mezcla de gas seco y vapores del compuesto  
de titanio.

El compuesto de cromo se puede incorporar  
al material soporte procedente del calentamiento de la  
25  
19.7.73.

415802



primera etapa (I) por cualquier técnica anhidra adecuada, por ejemplo mezclado en seco, disolución del compuesto de cromo en un disolvente no acuoso inerte apropiado, molienda en molino de bolas o, en el caso de que se utilice un  
5 compuesto de cromo volátil (p. ej.,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ), el compuesto puede, si se desea, vaporizarse y hacerse pasar a través del soporte que contiene ya titanio o transportarse hasta el mismo en una corriente de gas seco (p. ej., aire, nitrógeno u oxígeno).

10 El procedimiento de activación llevado a cabo en la segunda etapa (II) de la preparación del catalizador comprende calentar el catalizador a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 100 a 1200°C, preferiblemente dentro del intervalo que va desde  
15 200 a 900°C, y lo más preferiblemente dentro del intervalo que va desde 200 a 700°C de tal modo que se produzca un catalizador de polimerización activo. Se apreciará que, si la temperatura de sinterización del soporte es inferior a 1200°C, será necesario mantener la temperatura  
20 de activación inferior a la temperatura de sinterización con objeto de producir un catalizador de polimerización activo. De ordinario, se prefiere que el calentamiento se lleve a cabo en una corriente de gas seco, p. ej., aire. La duración del calentamiento es adecuadamente de unos  
25 pocos minutos a varias horas, por ejemplo de 0,5 a 12

19.7.73.

415802



horas. En general, las temperaturas de activación más bajas, p.ej., de 200 a 400°C, tienden a producir polímeros que tienen índices de fusión más altos.

Las técnicas de polimerización, esto es,  
5 las condiciones de reacción, las técnicas de recuperación, los aparatos, etc., utilizadas en el procedimiento de la presente invención pueden estar de acuerdo, por ejemplo, con las técnicas empleadas en los procedimientos de Phillips perfectamente conocidos. Los procedimientos  
10 de polimerización de Phillips se describen, por ejemplo, en las Memorias Descriptivas de las Patentes Británicas 790.195; 804.641; 853.414; 886.784 y 899.156. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, en condiciones de reacción tales que el polímero se  
15 forme en solución en un disolvente adecuado (el denominado procedimiento Phillips "en forma de solución") o de tal modo que el polímero se forme como partículas sólidas suspendidas o fluidizadas en un diluyente que puede ser líquido o gaseoso (los denominados procedimientos "en forma de partículas"). En la polimerización en fase gaseosa,  
20 el diluyente puede ser el monómero gaseoso. Normalmente, el diluyente gaseoso se recircula y se enfría para regular la temperatura de la reacción de polimerización.

Se prefiere llevar a cabo la reacción de  
25 polimerización o copolimerización en las condiciones del  
19.7.73.

415802



procedimiento en forma de partículas y, en estas condiciones, el diluyente es preferiblemente un diluyente líquido (véanse, por ejemplo, las Memorias Descriptivas de las Patentes Británicas 853.414; 886.784, y 899.156).

5                    Cuando se emplea un diluyente líquido en la reacción de polimerización o copolimerización, este puede ser cualquier hidrocarburo que sea químicamente inerte y no perjudicial para el catalizador en las condiciones de la reacción. Por regla general, el diluyente se selecciona de entre los grupos constituídos por parafinas y cicloparafinas que tengan de 3 a 30 átomos de carbono por molécula. Diluyentes adecuados incluyen, por ejemplo, isopentano, isobutano, y ciclohexano. Cuando el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en las condiciones del procedimiento en forma de partículas en un diluyente líquido, el diluyente líquido preferido es isobutano. Los diluyentes líquidos, cuando se utilizan, están presentes generalmente en cantidades suficientes para que la concentración de material monómero en la alimentación de hidrocarburos total sea del orden de 2 a 10% en peso, aun cuando se pueden emplear, si se desea, concentraciones situadas fuera de este intervalo.

15                    Para detalles adicionales de las condiciones del procedimiento en forma de partícula y otras condiciones de procedimiento que se pueden emplear en el  
25  
19.7.73.

# 415802



procedimiento de la presente invención, puede hacerse referencia a las Memorias Descriptivas de las Patentes Británicas antes mencionadas.

5           La presión de polimerización es preferiblemente lo bastante alta para mantener el diluyente, cuando se utiliza un diluyente líquido, en la fase líquida y para garantizar que el material monómero, si no está licuado en las condiciones empleadas, esté disuelto en la fase líquida en cantidad suficiente. Presiones del  
10           orden de 3,52 a 49,2 kg/cm<sup>2</sup> son generalmente adecuadas para este fin. En general, la presión de reacción puede variar desde aproximadamente la atmosférica hasta valores tan altos como varios centenares de kilos por centímetro cuadrado. El tiempo de permanencia o de reacción puede  
15           variar desde unos pocos minutos a varias horas, y generalmente está comprendido dentro del intervalo que va desde 15 minutos a 3 horas.

          La reacción de polimerización puede conducirse, por ejemplo, poniendo en contacto el material monómero o la alimentación hidrocarburada que contiene el  
20           monómero con un lecho fijo del catalizador, con un lecho gravitante del catalizador, con el catalizador suspendido en forma de partículas finamente divididas en un diluyente y que se mantiene en suspensión por agitación; o  
25           mediante el empleo de una técnica de lecho fluidizado.  
19.7.73.



# 415802

Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno gaseoso para aumentar el índice de fusión del polímero producido. En general, cuanto mayor es la presión parcial de hidrógeno en la zona de reacción, tanto menor se hace el peso molecular del polímero producido.

Métodos para la recuperación de la poliolefina producida son bien conocidos en la técnica y, para una descripción ulterior de las técnicas de recuperación, se puede hacer referencia a las Memorias Descriptivas de las Patentes Británicas antes mencionadas.

El procedimiento de la presente invención se puede emplear para la fabricación de polietileno y copolímeros del mismo que tienen un amplio intervalo de índices de fusión. Es particularmente útil para la producción de polietileno de alto índice de fusión.

La invención se ilustra a continuación por los Ejemplos que siguen.

En los Ejemplos, el índice de fusión (IF) y el índice de fusión bajo carga elevada (IFCE) se determinaron de acuerdo con el método ASTM 1238 utilizando cargas de 2,16 kg y 21,6 kg, respectivamente. Las unidades son gramos por cada 10 minutos. La proporción de índice de fusión es IFCE/IF.

19.7.73.

415802



Ejemplo 1

Un soporte de sílice, comercialmente asequible de W.R. Grace & Co., y conocido como sílice 952, se impregnó con una solución en éter de petróleo de tetraisopropilato de titanio (titanato de isopropilo). La sílice 952 se había secado previamente a 150°C. Después de la eliminación del disolvente, la sílice modificada con titanio se calentó a 300°C durante 3 horas en una corriente de aire seco.

La solución obtenida por adición de 1,2 g de  $\text{CrO}_3$  a 6,0 ml de alcohol t-butílico en 80 ml de éter de petróleo, se añadió a una suspensión espesa agitada en éter de petróleo que contenía 60 g de la sílice modificada con titanio previamente secada. El disolvente se separó después por destilación.

El catalizador se calentó luego a 450°C durante aproximadamente 5 horas en una corriente de aire seco. Los contenidos de titanio y cromo de este catalizador eran 5,0 y 0,94% peso/peso, respectivamente. El catalizador (0,120 g) se cargó después en un autoclave de 1,9 litros aproximadamente, purgado con nitrógeno. Se cargó después en el autoclave isobutano (1000 ml), y se dio entrada a etileno a una presión de 42,2  $\text{kg/cm}^2$ . Se suministró etileno para mantener constante la presión, y se reguló la temperatura de reacción a 96°C durante 60 minutos.

19.7.73.

415802



tos. El rendimiento de polietileno fue de 455 g, y la pro  
ductividad de 3800 g de polímero/g de catalizador/hora.  
Las propiedades de índice de fusión del polímero se deter  
minaron después de tratamiento con antioxidante y homoge  
5 nización en un molino de rodillos durante 5 minutos a  
150°C. El IF y la Proporción de Índice de Fusión del po  
límero fueron 0,70 y 127, respectivamente.

Ejemplo 2

El catalizador, impregnado con titanio y  
10 cromo como en el Ejemplo 1, se calentó a 350°C durante  
aproximadamente 5 horas en una corriente de aire seco.  
Los contenidos de titanio y cromo de este catalizador  
eran, respectivamente, de 4,9 y 0,88 %, peso/peso. El ca  
talizador (0,126 g) se cargó en un autoclave de 1,9 li  
15 tros aproximadamente, purgado con nitrógeno. Se cargó  
luego isobutano (1000 ml) al autoclave y se dio entrada  
al etileno a una presión de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>. Se suministró  
etileno para mantener constante la presión y se reguló  
la temperatura de reacción a 105°C durante 65 minutos.  
20 El rendimiento en polietileno fue de 365 g, y la produc  
tividad de 2900 g de polímero/g de catalizador.

El polímero, después de tratamiento con  
antioxidante y homogenización en un molino de rodillos  
durante 5 minutos a 150°C, dio un Índice de Fusión de 30.

19.7.73.



# 415802

## Ejemplo 3

Una sílice modificada con titanio, preparada como en el Ejemplo 1, se calentó a 860°C durante 3 horas en una corriente de aire seco. La sílice modificada con titanio se impregnó además con cromo, como en el Ejemplo 1, y el catalizador final se calentó a 500°C durante aproximadamente 5 horas en una corriente de aire seco. Los contenidos de titanio y cromo de este catalizador fueron de 5,2 y 0,95% peso/peso, respectivamente. El catalizador (0,134 g), se cargó en un autoclave de 1,9 litros aproximadamente purgado con nitrógeno. Se cargó después isobutano (1000 ml) en el autoclave, y se dio entrada a etileno a una presión de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>. Se suministró etileno para mantener constante la presión, y se reguló la temperatura de reacción a 98°C durante 50 minutos. El rendimiento en polietileno fue de 490 g, y la productividad de 3660 g de polímero/g de catalizador.

El polímero, después de tratamiento con antioxidante y homogenización en un molino de rodillos durante 5 minutos a 150°C, dio un Índice de Fusión de 0,74.

## Ejemplo 4

El catalizador (0,140 g) empleado en el Ejemplo 3, se cargó en un autoclave de 1,9 litros aproximadamente purgado con nitrógeno. Se cargó después isobutano (1000 ml) en el autoclave, y se dio entrada a etileno a una presión de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>. Se suministró etileno para mantener constante la presión, y se reguló la temperatura de reacción a 98°C durante 50 minutos. El rendimiento en polietileno fue de 490 g, y la productividad de 3660 g de polímero/g de catalizador.

25  
19.7.73.

415802



butano (1000 ml) al autoclave, y se dio entrada a etileno a una presión de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>. Se suministró etileno para mantener constante la presión, y se reguló la temperatura de reacción a 98°C durante 65 minutos. Durante la  
5 reacción de polimerización, se cargó al autoclave un total de 8,44 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno. El rendimiento en polietileno fue de 450 g, y la productividad de 3220 g de polímero/g de catalizador.

El polímero, después de tratamiento con  
10 antioxidante y homogenización en un molino de rodillos durante 5 minutos a 150°C, dio un Índice de Fusión de 10,7.

#### Ejemplo 5

Una sílice modificada con titanio, preparada como en el Ejemplo 1, se calentó a 860°C durante 3  
15 horas en una corriente de aire seco. La sílice modificada con titanio se impregnó ulteriormente con cromo como en el Ejemplo 1, y el catalizador final se calentó a 300°C durante aproximadamente 5 horas en una corriente  
20 de aire seco. Los contenidos de titanio y cromo de este catalizador fueron de 3,3 y 0,81% peso/peso, respectivamente. El catalizador (0,107 g), se cargó en un autoclave de 1,9 litros aproximadamente purgado con nitrógeno. Se cargó después isobutano (1000 ml) en el autoclave, y  
25 se dio entrada a etileno a una presión de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>.

19.7.73.

415802



Se suministró etileno para mantener constante la presión, y se reguló la temperatura de reacción entre 104 y 105°C durante 75 minutos. El rendimiento en polietileno fue de 335 g, y la productividad de 3130 g de polímero/g de catalizador.

5

El polímero, después de tratamiento con antioxidante y homogenización en un molino de rodillos durante 5 minutos a 150°C, dio un Índice de Fusión de 93,0.

Ejemplo 6

10

Un soporte de sílice modificada con titanio, preparado como en el Ejemplo 1, se calentó a 800°C durante 3 horas en una corriente de aire seco. La sílice modificada con titanio se impregnó posteriormente con cromo, como en el Ejemplo 1, y el catalizador final se activó por calentamiento a 450°C durante aproximadamente 5 horas en una corriente de aire seco. Los contenidos de titanio y cromo de este catalizador fueron de 4,8 y 0,19% peso/peso, respectivamente. El catalizador (0,111 g) se cargó en un autoclave de 1,9 litros aproximadamente purgado con nitrógeno, que contenía 15 g de prepolímero de polietileno y estaba equipado con un serpentín de refrigeración y un agitador adecuado para la polimerización en fase gaseosa del etileno. Se introdujo hidrógeno a una presión de 3,52 kg/cm<sup>2</sup>, y a continuación etileno hasta que la presión en el reactor fue de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>. Se sumi

15

20

25  
19.7.73.

415802



nistró etileno para mantener constante la presión, y se reguló la temperatura de la reacción a 105°C durante 60 minutos. El rendimiento en polietileno, con exclusión del prepolímero, fue de 365 g, y la productividad de 3290 g de polímero/g de catalizador.

El polímero, después de tratamiento con antioxidante y homogenización en un molino de rodillos durante 5 minutos a 150°C, dio un Índice de Fusión de 10,0.

Ejemplos 7-14

Se preparó una serie de catalizadores de acuerdo con la presente invención, impregnando sílice "952" previamente secada a 150°C, con una solución en éter de petróleo del compuesto de titanio (que contenía aproximadamente 10% peso/peso del compuesto de titanio). Después de la separación del disolvente, la sílice modificada con titanio se calentó durante 3 horas en una corriente de aire seco a la temperatura indicada en la Tabla 1. La sílice modificada con titanio se trató después con cierta cantidad de cromato de butilo terciario disuelto en éter de petróleo (siendo suficiente la cantidad utilizada en cada caso para dar el porcentaje peso/peso de cromo indicado en la Tabla). Después de ello se separó el disolvente por destilación. El catalizador se activó después por calentamiento (a la temperatura indicada

19.7.73.

415802



en la Tabla) durante aproximadamente 5 horas en una corriente de aire seco. Se utilizó después el catalizador para polimerizar el etileno utilizando técnicas similares a las descritas en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción, y el índice de fusión del polímero después del tratamiento con antioxidante y homogenización, se muestran en la Tabla.

Ejemplo 15 (Comparativo)

Un catalizador de óxido de cromo soportado por sílice, que contenía 1% de óxido de cromo (comercialmente asequible de W.R. Grace & Co., como "MS 969") se activó por calentamiento en una corriente de aire seco durante 5 horas. Se utilizó el catalizador para polimerizar etileno utilizando las técnicas descritas en el Ejemplo 1. El índice de fusión del polímero producido se da en la Tabla.

19.7.73.

415802



TABLA 1

Ejemplo	Compuesto de Titanio	Ti (% peso/peso)	Tratamiento térmico de la sílice modificada con Ti	Cr (% peso/peso)	Tratamiento térmico del catalizador final	Temperatura de reacción °C	I.F.
7	Titanato de isopropilo	5,0	860°C	0,88	350°C	100	14,8
8	Titanato de n-butilo	4,7	800°C	0,86	450°C	103	1,2
9	Titanato de isobutilo	4,8	800°C	0,19	450°C	105	1,8
10	Poli(titanato de n-butilo)	5,7	860°C	0,89	350°C	100	7,1
11	Diacetilacetato-diisopropilato de titanio	4,55	860°C	1,07	350°C	97-98	6,6
12	Dicloro-diacetilacetato de titanio	4,3	860°C	0,97	350°C	100	0,1
13	Tetracloruro de titanio	4,2	800°C	0,80	400°C	100	0,19
14	Titanato de trietanolamina	4,5	860°C	0,87	350°C	102	3,5
15	MS 969 1,0% Cr	Catalizador activado a 800°C				107	0,1

19.7.73.



415802

El antioxidante empleado en todos los Ejemplos fue una mezcla de partes iguales en peso de dilaunil-1-3,3-tio-dipropionato y 2,6-di-terc.butil-p-cre sol. El tratamiento con antioxidante consistió en agitar el polímero en polvo con una solución al 0,3% de los an-  
5 tioxidantes mixtos en acetona (añadiéndose cantidad sufi-  
ciente de solución para saturar el polímero), separación del polímero por filtración, y secado.

La presente solicitud que corresponde a  
10 la presentada en Gran Bretaña, el 12 de Junio de 1972,  
bajo el Nº 27245/72, se acoge a los beneficios del artí-  
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

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  
15 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización que comprende (I) ca-  
19 lentar juntamente un material soporte que comprende síli

19  
19.7.73.



415802

ce, alúmina, óxido de zirconio u óxido de torio o com-  
puestos de los mismos, y un compuesto de titanio como se  
ha definido anteriormente en esta memoria, a una tempera  
tura comprendida dentro del intervalo que va desde 150 a  
5 1200°C, y (II) incorporar en el producto de (I), en con-  
diciones sustancialmente anhidras, un compuesto de cromo  
y calentar a una temperatura comprendida dentro del inter  
valo que va desde 100 a 1200°C para producir un cataliza  
dor de polimerización activo.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en el cual el material soporte es sí-  
lice.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 2ª, en el que la sílice tiene una superfi  
cie externa de 200 a 600 metros<sup>2</sup>/g.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 2ª, en el que el volumen de poros de la  
sílice es como mínimo de 0,5 ml/g.

20 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cual  
quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el  
compuesto de titanio es un titanato de tetra-alcoholo.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 5ª, en el que el compuesto de titanio es  
titanato de tetraetilo o de tetraisopropilo.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cual  
19.7.73.

415802



quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de compuesto de titanio está comprendida dentro del intervalo que va desde 2,0 a 6,0 % en peso basado en el peso del material soporte.

5                   8a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, en el que la cantidad de compuesto de titanio es la cantidad máxima que puede ser adsorbida químicamente por el material soporte.

10                   9a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de cromo es cromato de diterc.butilo.

15                   10a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de cromo en el catalizador está comprendida dentro del intervalo que va desde 0,25 a 5,0% en peso basado en el peso total del catalizador.

20                   11a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de titanio se incorpora al material soporte por adición de aquél a un lecho fluidizado del material soporte.

25                   12a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11a, en el que el compuesto de titanio se hace pasar en forma de vapor incorporado al gas de fluidización.  
19.7.73.

30 AGO



415802

5 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento de la primera etapa (I) se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 500 a 900°C.

10 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento de la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 200 a 700°C.

15 15.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento de la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 200 a 400°C.

16.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización.

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

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

Madrid, 30 AGO. 1975  
P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.