



22 FEB 1978
COMERCIO

ES 11 459442 10 A1
FECHA DE PRESENTACION

Case FE.2253

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
23903 A/76	3 Junio 1976	Italia

67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPONENTES CATALITICOS PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO"

71 SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Luciano Noristi , Giovanni Baruzzi

73 TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a nuevos componentes catalíticos para la polimerización de etileno, al método para su preparación, a los catalizadores obtenidos de éstos y a su utilización en la polimerización de etileno.

10. Más concretamente el invento se refiere a componentes catalíticos particulares que, en combinación con compuestos organo-metálicos de metales pertenecientes a los grupos I, II y III de la Tabla Periódica, forman catalizadores aptos para proporcionar elevados rendimientos de un polietileno que tiene un tamaño de partícula controlado.

15. Como se sabe la polimerización de etileno puede llevarse a cabo por medio de diversos tipos de catalizadores, especialmente aquellos que están constituidos por el producto obtenido de la reacción entre un compuesto de titanio y un derivado metalorgánico de un metal perteneciente a los grupos I, II y III de la Tabla Periódica.

20. Sin embargo estos catalizadores no exhiben una actividad suficientemente elevada.

25. Se conocen también catalizadores muy activos en donde el compuesto de titanio está soportado sobre un haluro de magnesio (especialmente cloruro), presente en un estado activado que se caracterizan por un área superficial muy grande y/o por una modificación particular del espectro de rayos X: sin embargo, estos catalizadores tienen por lo general el inconveniente de proporcionar un polímero que exhibe una granulometría dispersada.

5. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible preparar polietileno con un tamaño de partícula controlado con el empleo, como componentes catalíticos en la polimerización de etileno o de sus mezclas con cantidades menores de alfa-olefinas, tal como propileno o buteno-1, productos obtenidos de la reacción entre un compuesto sólido halogenado de Ti, un compuesto de Grignard y un agente halogenante.

10. Los compuestos sólidos halogenados de Ti útiles para preparar el catalizador comprenden los tricloruros de titanio, preparados mediante reducción de $TiCl_4$ según distintas técnicas, o los halogen-alcoholatos sólidos de Ti, tal como, por ejemplo, Cl_3TiOCH_3 .

15. Los compuestos de Grignard utilizables son aquellos del tipo $R Mg X$, en donde X es Cl o Br, y R es un alquilo, un cicloalquilo o un arilo que tiene de 2 a 16 átomos de carbono.

20. Los agentes halogenantes utilizables son materias que reaccionan con el compuesto de Grignard descomponiéndolo a haluro de Mg.

Ejemplos de agentes halogenantes son $TiCl_4$, $SiCl_4$ y PCl_3 .

25. El tricloruro de titanio utilizable puede obtenerse mediante reducción de $TiCl_4$ con Al-alquilos tal como, por ejemplo, Al_2Et_3Cl o $Al Et_2Cl$ (beta- $TiCl_3$), o también mediante reducción de $TiCl_4$ con Al metálico, y en este caso se activa sucesivamente mediante molturación en seco.

Además es posible utilizar $TiCl_3$ preparado mediante reducción de $TiCl_4$ con hidrógeno y activado sucesi-

vamente por medio de molturación.

El $TiCl_3$ obtenido por reducción de $TiCl_4$ con Al-alquilo puede utilizarse también en el estado activado, obtenible a través de un tratamiento térmico apropiado.

5. Los compuestos de Grignard preferidos son los cloruros de Mg-alquilo en donde el alquilo tiene de 2 a 12 átomos de carbono; se han obtenido también buenos resultados con los bromuros de Mg-alquilo en donde el alquilo tiene de 4 a 8 átomos de carbono.

10. Los agentes halogenantes preferidos son $TiCl_4$ y $SiCl_4$. El PCl_3 proporciona un polímero que exhibe una estrecha distribución granulométrica, pero en partículas muy pequeñas (diámetro medio = 155 micras), que puede representar una ventaja para aplicaciones particulares.

15. Para preparar los componentes catalíticos del presente invento se hace reaccionar el compuesto halogenado sólido de Ti con el compuesto de Grignard en un hidrocarburo alifático, tal como n-hexano o n-heptano, a una temperatura comprendida entre 35° y 40°C, según una relación molar compuesto de Grignard/compuesto de Ti de por lo menos 7; en la práctica, por razones económicas, no es aconsejable utilizar relaciones superiores a 12. Esta reacción tiene generalmente una duración de 2 a 4 horas.

25. El producto separado por filtración se hace reaccionar con el agente halogenante a una temperatura comprendida entre 0° y 150°C, de preferencia a 100-110°C, según una relación molar de agente halogenante/compuesto de Grignard superior a 0,5 y en particular comprendida entre 0,5 y 5; en la práctica la relación preferida es

igual a 2 o un poco superior. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un hidrocarburo inerte, tal como n-hexano o n-heptano,

5. Los componentes catalíticos anteriormente descritos se utilizan, como ya se ha indicado, en combinación con compuestos organometálicos de metales pertenecientes a los grupos I a III de la Tabla Periódica, de preferencia un Al-trialquilo, tal como Al-trietilo o Al-triisobutilo, según una relación Al/Ti superior a 1 y comprendida, por lo general, entre 1 y 1000, en particular entre 5 y 200. La distribución del tamaño de partícula del polímero se mide con la serie de 11 tamices ASTM-E según el método ASTM D 1921-63. Los resultados analíticos se elaboran de conformidad a un programa de cálculo a través de una computadora que proporciona los parámetros de la distribución del tamaño de partícula y el diagrama de distribución.
- 10.
- 15.

El diámetro medio de las partículas poliméricas se calcula según la fórmula de Reboux:

20.

$$\text{diámetro medio} = \frac{100}{\sum (x_i / \phi_i)}$$

en donde ϕ_i indica el diámetro medio geométrico del porcentaje en peso x_i del polímero retenido entre dos tamices consecutivos.

25. La dispersión, que define el ancho de la distribución granulométrica, viene dada por la fórmula:

$$\text{dispersión} = \frac{P_{84} - P_{16}}{2}$$

en donde P_{84} y P_{16} representan los llamados "diámetros percentiles", que pueden calcularse sobre la base de la curva acumulativa de la distribución granulométrica.

5. Esta curva se construye trazando sobre la abscisa el diámetro x de las partículas y sobre la ordenada el porcentaje y del polímero que tiene x como diámetro máximo de sus partículas, o sea el porcentaje del polímero en partículas con un diámetro $\leq x$.

10. La curva acumulativa de distribución permite hallar sobre la abscisa el "diámetro percentile" P_y correspondiente a un porcentaje dado y del polímero: así, en correspondencia del 16% y del 84% del polímero es posible hallar sobre la abscisa los valores de P_{16} y P_{84} expresados, por ejemplo, en micras.

15. Las distribuciones granulométricas satisfactorias son aquellas que corresponden a valores de dispersión no superiores a 0,2.

20. La polimerización de etileno y de sus mezclas con cantidades inferiores de alfa-olefinas en presencia de los catalizadores antes indicados se lleva a cabo según métodos conocidos, a una temperatura comprendida entre 0° y 150°C , de preferencia entre 50° y 80°C , operando en fase líquida ya sea en presencia o en ausencia de un hidrocarburo alifático, tal como n-hexano o n-heptano, o en la fase gaseosa. El compuesto orgánico de Al se utiliza en una cantidad correspondiente a 2 g/litro del medio reaccional.

25.

En los ejemplos que siguen, que se ofrecen meramente para ilustrar el presente invento, sin que impliquen

limitación del mismo, la polimerización de etileno se llevó a cabo a 85°C en n-hexano, a una presión de etileno y de hidrógeno de 6 y 7 atmósferas relativas, respectivamente.

5. EJEMPLO 1.

a) Preparación del componente catalítico

10. Se preparó cloruro de N-octil-magnesio $n-C_8H_{17}MgCl$ introduciendo 500 cc de éter dietílico anhidro y 22,3 g de magnesio en polvo activado con di-butilo en un matraz de 2 litros equipado con agitador.

15. Se calentó en reflujo y se instiló rápidamente 20 cc de una solución obtenida de 153 cc de cloruro de n-octilo y de 50 cc de éter dietílico anhidro. La porción restante de esta solución se adicionó durante 2 horas y 30 minutos y se dejó reposar el conjunto en reflujo durante 12 horas. A continuación se separó por filtración el magnesio no convertido sobre un fondo fritado G 3, obteniéndose así una solución límpida del compuesto de Grignard en éter, de la que se separó el éter mediante destilación sustitutiva con n-hexano anhidro, hasta alcanzar en la cabeza de la columna una temperatura de 67-68°C.

20. Al término de esta operación se obtuvieron 1000 cc de una suspensión conteniendo 0,85 moles de $n-C_8H_{17}MgCl$, siendo el rendimiento de alrededor del 95% calculado sobre el cloruro de octilo utilizado. El éter residual en la suspensión fue igual a alrededor del 2% en peso.

25. Además se preparó $TiCl_3$ tipo TR reduciendo $TiCl_4$ con $Al_2Et_3Cl_3$ a 10°C en n-heptano, con una relación ató-

5. mica Al/Ti igual a 1,26, operando como sigue: a una solución al 45% en peso de $TiCl_4$ en n-heptano se adicionó gradualmente, durante 90 minutos y bajo agitación, una cantidad de $Al_2Et_3Cl_3$ necesaria para obtener una relación Al/Ti igual a 1,26. El conjunto se mantuvo bajo agitación durante 3 horas a $10^{\circ}C$ y luego se dejó en reposo durante 8 - 10 horas.

10. Después de 2 lavados con n-heptano se activó térmicamente el producto durante 2 horas a $130^{\circ}C$, obteniéndose por último un compuesto violeta constituido por $TiCl_3$.

n $AlCl_3$ de tipo delta con la composición siguiente:
Ti total = 20,40%; Ti^{3+} = 20,4%; Al = 5,55%; Cl = 68,75%.
En un matraz de 250 cc equipado con agitador se introdujeron 2,65 g de $TiCl_3$ TR (11,3 m/moles) y 100 cc de suspensión de n- $C_8H_{17}MgCl$ (85 m/moles). Se calentó hasta $35^{\circ}C$ y se mantuvo a dicha temperatura durante 4 horas. Después de filtración, se efectuaron 5 lavados con n-heptano anhidro, y a continuación el producto se secó bajo vacío.

20. Luego se adicionó una solución de 30 cc de $TiCl_4$ en 30 cc de n-heptano. Se calentó a $65^{\circ}C$ y se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Después de filtración se efectuaron 5 lavados con n-heptano y por último se secó bajo vacío.

25. De este modo se obtuvo un polvo violeta con la composición siguiente:

Ti total = 10%; Ti^{3+} = 7,05%; Mg = 12,3%;

Al = 0,8%; Cl = 68,2%.

Area superficial = 31,7 m^2/g .

b) Polimerización de etileno

La polimerización se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 1,8 l, equipada con agitador y con un circuito de termorregulación. Después de desgaseado con N_2 caliente se introdujo lo que sigue:

5.

- 750 cc de n-hexano anhidro exento de compuestos aromáticos;
- 1,6 g de Al-triisobutilo (TIBAI);
- 0,015 g del componente catalítico descrito en el punto a).

10.

La temperatura se llevó rápidamente a $85^{\circ}C$, se introdujo H_2 hasta una presión de 7 kg/cm^2 y luego etileno hasta una presión de 13 kg/cm^2 . Se polimerizó durante 4 horas manteniendo la presión constante mediante la introducción de etileno. La polimerización se detuvo y se separó el polímero mediante filtración y secado sucesivo a $70^{\circ}C$ en flujo de nitrógeno. De este modo se obtuvieron 200 g de polietileno conteniendo 4 ppm de titanio residual y con un índice de fusión de $9,9 \text{ g/10 min}$. El diámetro medio de las partículas poliméricas fue de $0,343 \text{ mm}$ y la dispersión fue de $0,12$.

15.

20.

EJEMPLO 2.

a) Preparación del componente catalítico

25.

Se operó como en el ejemplo 1 a), utilizando en lugar de $TiCl_3TR$ un beta- $TiCl_3$ preparado como sigue: a una solución de $TiCl_4$ en n-hexano se adicionó, durante 4 horas y bajo agitación, tal cantidad de $AlEt_2Cl$ de modo que se obtuviera una relación atómica $Al/Ti = 1$, teniendo cuidado de mantener la temperatura a $0^{\circ}C$. Una

5. vez concluida la introducción de AlEt_2Cl , se mantuvo la mezcla a 0°C durante otros 30 minutos, luego se llevó a 65°C durante 1 hora, se dejó reposar durante una noche, se filtró y se lavó cinco veces con n-hexano, después de lo cual el producto se secó bajo vacío a 50°C .

De este modo se obtuvo un polvo pardo que, con el análisis, reveló la composición siguiente:
 $\text{Ti total} = 21,85\%$; $\text{Ti}^{3+} = 21,80\%$; $\text{Al} = 4,25\%$;
 $\text{Cl} = 66\%$.

10. Con el análisis de rayos X el producto resultó ser un $\beta\text{-TiCl}_3 \cdot n\text{AlCl}_3$.

Después de reacción con $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgCl}$ y TiCl_4 como en el ejemplo 1 a), se obtuvo un polvo con la composición siguiente:

15. $\text{Ti total} = 10,3\%$; $\text{Ti}^{3+} = 7,75\%$; $\text{Mg} = 13,9\%$; $\text{Al} = 0,2\%$;
 $\text{Cl} = 63,05\%$.

Polimerización de etileno

20. Se operó como en el ejemplo 1 b), utilizando 0,020 g de componente catalítico. Se obtuvieron 198 g de polímero conteniendo 9 ppm de Ti residual.
El índice de fusión fue 15,6g/10 min.
Diámetro medio = 0,420 mm.
Dispersión = 0,123.

EJEMPLO 3.

25. a) Preparación del componente catalítico

En este caso se utilizó un TiCl_3 preparado mediante reducción de TiCl_4 con Al metálico a $150\text{-}160^\circ\text{C}$ y sucesivamente activado mediante molturación en seco en un molino de bolas, para obtener un $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 0,33$

AlCl_3 con la composición siguiente:

Ti total = 23,75%; Ti^{3+} = 23,45%; Al = 4,60%; Cl = 70,35%

Después de reacción con $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgCl}$ y TiCl_4 como en el ejemplo 1 a), se obtuvo un producto con la composición siguiente:

5.

Ti total = 6,6%; Ti^{3+} = 6,6%; Mg = 14,85%; Al = 0,9%;
Cl = 65,05%.

b) Polimerización de etileno

10. Operando como en el ejemplo 1 b), a partir de 0,016 g de componente catalítico se obtuvieron 175 g de polímero con un contenido de 5 ppm de Ti residual, un índice de fusión de 8,6 g/10 min., un diámetro medio de 0,342 y una dispersión de 0,133. Con el mero empleo de 0,037 de TiCl_3 preparado como se ha indicado antes, se obtuvieron

15. 188 g de polímero con las características siguientes:

Ti residual = 39 ppm

Índice de fusión = 0,49 g/10 min.

Diámetro medio = 0,397 mm

Dispersión = 0,484.

20.

EJEMPLO 4.

Se utilizó un alfa- TiCl_3 del tipo HR, obtenido mediante reducción de TiCl_4 con H_2 bajo las condiciones conocidas por la literatura.

25.

El componente catalítico obtenido después de reacción con $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgCl}$ y TiCl_4 como en los ejemplos precedentes, exhibió la composición siguiente:

Ti total = 10,15% ; Mg = 13,0%

Ti^{3+} = 9,4% ; Cl = 68,75%.

La polimerización de etileno con 0,015 g de este

componente catalítico dió 126 g de polímero conteniendo 7 ppm de Ti residual y con un índice de fusión de 11,3 g/10 min. un diámetro medio de 0,321 mm; una dispersión de 0,140.

5. El polímero obtenido utilizando alfa-TiCl₃ (202 g de 0,037 g de componente catalítico) contuvo 90 ppm de Ti, mostró un índice de fusión de 0,54, un diámetro medio de 0,841 mm y una dispersión de 0,946.

EJEMPLO 5.

10. a) Preparación del componente catalítico

El compuesto n-C₁₂H₂₅MgCl se preparó a partir de Mg y n-C₁₂H₂₅Cl operando según las modalidades descritas en el ejemplo 1 a) para el compuesto n-C₈H₁₇MgCl.

15. Se obtuvo una suspensión de compuesto de Grignard en n-hexano con un rendimiento del 92,5% y un contenido residual de éter igual a 0,8%, que se hizo reaccionar con TiCl₃TR en la misma relación molar que se ha indicado en el ejemplo 1 a).

20. Después de la reacción con TiCl₃ se obtuvo un producto que exhibe la composición siguiente:

Ti total = 9,7%; Ti³⁺ = 7,3%; Mg = 13,95%;

Al = 0,45%; Cl = 63,75%.

- b) Polimerización de etileno

25. Se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que se ha expuesto anteriormente, utilizando 0,023 g de componente catalítico, Se obtuvieron 231 g de polietileno conteniendo 8 ppm de Ti residual. El índice de fusión fué de 4,45 g/10 min, el diámetro medio 0,389 mm, la dispersión 0,117.

EJEMPLO 6

a) Preparación del componente catalítico

5. Se utilizó el compuesto $n-C_4H_9MgCl$ obtenido, según el método descrito en el ejemplo 1 a), con un rendimiento del 87% y un contenido de éter residual igual a 2,65%.

Después de reacción con $TiCl_3TR$ y luego con $TiCl_4$ se obtuvo un producto que exhibió la composición siguiente:
10. Ti total = 11,2% Ti^{3+} = 7,75%; Mg = 11,5%;
 Al = 1,1%; Cl = 66,1%.

b) Polimerización de etileno

15. Siguiendo el método ya descrito, a partir de 0,024 g de componente catalítico se obtuvieron 215 g de polímero con las características siguientes:

Ti residual = 7 ppm

índice de fusión = 7,3 g/10 min.

diámetro medio = 0,380 mm

dispersión = 0,110.

EJEMPLO 7.

20. a) Preparación del componente catalítico

En este ejemplo se hizo reaccionar $TiCl_3TR$ con $n-C_4H_9MgBr$ preparado según las modalidades usuales (rendimiento = 71%, éter residual = 3,8%), y luego con $TiCl_4$ como en el ejemplo 1 a).

25. El componente catalítico resultante mostró la composición siguiente:
 Ti total = 12,15%; Ti^{3+} = 7,05%; Mg = 10,15%;
 Al = 0,35%; $(Cl+Br)$ = 57,60% (expresado totalmente como Cl).

b) Polimerización de etileno

5. Siguiendo las modalidades ilustradas anteriormente y utilizando 0,0195 g de componente catalítico, se obtuvieron 230 g de polímero. El polímero exhibió las características siguientes:

Ti residual = 7 ppm

índice de fusión = 63,5 g / 10 min.

diámetro medio = 0,353 mm

dispersión = 0,119.

10. EJEMPLO 8.

a) Preparación del componente catalítico

15. Se operó como en el ejemplo 1 a), utilizando $TiCl_3$ TR y $n-C_8H_{17}MgCl$, con la excepción de que en calidad de agente halogenante, se utilizó $SiCl_4$ en lugar de $TiCl_4$. Se obtuvo un producto con la composición siguiente:
Ti total = 2,1%; Ti^{3+} = 1,25%; Mg = 7,95%;
Al = 0,24%; Cl = 27,1%; Si : sin determinar.

b) Polimerización de etileno

20. Con el empleo de 0,030 g del componente catalítico anterior y operando como en el ejemplo 1 b) se obtuvieron 297 g de un polímero, que exhibió un Ti residual = 4 ppm, un índice de fusión = 19,2 g/10 min., un diámetro medio = 0,347 mm, una dispersión = 0,122.

EJEMPLO 9

25. a) Preparación del componente catalítico

Se operó como en el ejemplo 1 a), pero en calidad de agente halogenante se utilizó PCl_3 en lugar de $TiCl_4$.

El producto resultante exhibió la composición

siguiente:

Ti total = 2,4%; Ti^{3+} = 0,95%; Mg = 13,95%;
Al = 0,25%; Cl = 64,35%; P = 6,3%.

b) Polimerización de etileno

5. Operando como en el ejemplo 1 b) y utilizando 0,36 g del componente catalítico se obtuvieron 224 g de polietileno con un contenido de Ti residual < 4 ppm. El índice de fusión fué de 24 g/10 min., el diámetro medio 0,155 mm y la dispersión 0,123.

10. EJEMPLO 10 (prueba comparativa)

- a) Preparación de un componente catalítico sin utilizar un compuesto sólido halogenado de titanio

15. Se hizo reaccionar a 65°C durante 2 horas, bajo agitación, solo 50 cc de suspensión de $n-C_8H_{17}MgCl$ en n-hexano (igual a 44 m/moles) y 15 cc de $TiCl_4$ (136 m/moles). Luego se filtró, se lavó 5 veces con n-heptano y se secó bajo vacío. El polvo resultante mostró la composición siguiente:

Ti total = 13%; Ti^{3+} = 5,6%; Mg = 12,55%; Cl = 62,15% =

20. b) Polimerización de etileno

25. Operando como en el ejemplo 1 b) y utilizando 0,028 g del componente catalítico anterior se obtuvieron 163 g de polímero. El Ti residual fue de 22 ppm, el índice de fusión de 9,0 g/10 min., el diámetro medio de 0,524 mm y la dispersión de 0,530.

Esta prueba comparativa evidencia el hecho de que una simple reacción entre compuesto de Mg y $TiCl_4$ dá lugar a un componente catalítico no apropiado para proporcionar un polímero que tenga una estrecha distribución

granulométrica.

= . =

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 23903 A/76 del 3 de Junio de 1976.

10. 1. Procedimiento para la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de etileno, que en combinación con compuestos organometálicos de metales pertenecientes a los grupos I, II, III del sistema Periódico, forman catalizadores aptos para la polimerización de etileno o de sus mezclas con proporciones pequeñas de alfa-olefinas, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto sólido halogenado de titanio con un compuesto de Grignard del tipo $RMgX$, en donde X es Cl o Br y R es un alquilo, un cicloalquilo o un anillo que tiene de 2 a 16 átomos de carbono, conduciéndose la reacción en un medio de hidrocarburo alifático, a una temperatura comprendida entre 35° y $40^{\circ}C$, según una relación molar compuesto de Grignard/compuesto de titanio igual a por lo menos 7, aislándose el producto sólido resultante y haciéndolo reaccionar finalmente con un agente de halogenación a una temperatura comprendida entre 0° y $150^{\circ}C$, según una relación molar agente halogenante/compuesto de Grignard superior a 0,5 y en particular comprendida entre 0,5 y 5.

25. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se prefiere $TiCl_3$ en calidad de compuesto sólido halogenado de

197

titanio.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se prefiere, en calidad de compuesto de Grignard, un compuesto elegido entre $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgCl}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{MgCl}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ y $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$.

5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque así mismo se prefiere en calidad de agente halogenante un compuesto elegido entre TiCl_4 , SiCl_4 y PCl_3 .

6. Procedimiento para la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de etileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Junio 1977

P. a.

P. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ F. NIETO

109