



ESPAÑA

CONCEDIDA

ES 483328 A1  
FECHA DE PRESENTACION

CAS 16/76

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
28521 A/76	19 Octubre 1976	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

24 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SISTEMA CATALITICO DE ZIEGLER"

71 SOLICITANTE (S)

EUTECO S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

11, Via Galiani, MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Ferdinando LIGORATI	Carlo COLLU
Renzo INVERNIZZI	Maurizio FONTANESI

73 TITULAR (ES)

EUTECO S.p.A.

74 REPRESENTANTE

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

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. SE CESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20.11.1976

### MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a catalizadores de Ziegler para utilizarse en la homo- y copolimerización de olefinas por medio de un procedimiento que utiliza bajas presiones de reacción.

5.

Se conoce desde hace algún tiempo que las olefinas pueden polimerizarse por medio de procedimientos de baja presión recurriendo al empleo de catalizadores de Ziegler.

10.

Los catalizadores utilizados se obtienen haciendo reaccionar uno o mas compuestos de un elemento de transición perteneciente a los grupos IV a VI del Sistema Periódico, con un activador constituido por uno o mas compuestos organo-metálicos de elementos pertenecientes a los grupos I a III del Sistema Periódico. El procedimiento se lleva a cabo, por lo general, en suspensión, en solución o en fase gaseosa.

15.

Subsiguientemente se han descubierto procedimientos en donde los componentes de los catalizadores se utilizan en combinación con un soporte.

20.

Por ejemplo, según la patente francesa 1.198.422 se fijan compuestos de metales pertenecientes a los grupos IV a VI del Sistema Periódico sobre soportes tal como bentonita, piedra pómez, gel de sílice y fosfato cálcico y luego se activan mediante reducción con compuestos organo-alumínicos. Según esta patente la polimerización prosigue independientemente de la composición del soporte. Por consiguiente, el único factor importante es la composición del catalizador fijada so-

25.

bre el soporte. Además, una gran desventaja estriba en la necesidad de separar los residuos del catalizador y el soporte del polímero producido, antes que éste pueda utilizarse.

5. Numerosas patentes subsiguientes se refieren al empleo de soportes que de por sí juegan un papel activo en la catálisis; estos deben ser de naturaleza y composición específica y exactamente definida.

10. Por ejemplo, la patente belga 609.261 utiliza fosfatos o metales alcalinotérreos. Sin embargo, éstos deben calentarse aún hasta 1000°C, antes que puedan hacerse reaccionar con compuestos de titanio o vanadio, para adquirir suficiente actividad catalítica para la polimerización. A pesar de ello los rendimientos de polímero que se obtienen son muy bajos.

15. Otra serie de patentes se refieren al empleo de soportes de alúmina. Por lo general éstos se preparan a partir de varios tipos de alúminas minerales hidratadas, que se calcinan luego para obtener las alúminas cristalinas anhidras finales y que se caracterizan por propiedades bien definidas y críticas. Por ejemplo, la patente alemana 1.214.653 reivindica un procedimiento para la preparación de catalizadores soportados en donde se hacen reaccionar ciertos compuestos de metales pesados de los grupos IV a VIII del Sistema Periódico, por ejemplo, con un soporte de alúmina pirogénico, cuya superficie contiene grupos hidroxílicos. El tamaño medio de las partículas del soporte debe ser inferior a aproximadamente 0,1 micras y la concentración de los grupos hidroxílicos debe
- 20.
- 25.

ser suficientemente elevada para facilitar que éstos reaccionen con, por lo menos,  $1 \times 10^{-4}$  equivalentes del metal de transición por gramo de soporte.

5. Además, los rendimientos de la polimerización son tan bajos, aún cuando se eleve la presión a 190 atmósferas, que es esencial purificar los polímeros obtenidos del catalizador y el soporte.

10. La preparación de alúminas con cualquier otro método es muy laborioso. Por ejemplo, en la patente francesa 1.516.139, se obtiene alúmina para utilizarse como soporte preparando aluminato sódico mediante reacción entre aluminio y sosa y tratando una solución de este aluminato con dióxido de carbono gaseoso hasta que se obtiene alúmina cristalina hidratada que se lava y se seca
15. a 120°C. Luego se calcina la bayerita así obtenida a 500°C. En este caso también, aparte de las dificultades de las diversas etapas del procedimiento para la preparación del soporte, los rendimientos de la polimerización no son muy elevados.

20. Por último, en la publicación de solicitud de patente alemana N° 2.035.943, se describe un soporte constituido por una mezcla de un óxido metálico con un haluro de un metal trivalente, por ejemplo, tricloruro de alúmina y aluminio. Sin embargo, este soporte es
25. una mezcla obtenida a través de mezclado mecánico, por ejemplo en un molino de bolas, y es bastante baja la productividad y actividad específica de los catalizadores basados en estos soportes.

Se ha descubierto ahora, sorprendentemente,

que pueden obtenerse resultados mejorados utilizando un soporte constituido por alúmina o un aluminio-silicato de cualidades particulares excelentes, que contiene en mezcla íntima una o mas sales inorgánicas que aumentan y sinergizan su actividad como un constituyente catalítico hasta un grado muy elevado.

- 5.
- Así pues, el invento proporciona un sistema catalítico de Ziegler formado por la combinación de un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de los elementos según Mendeleef y un compuesto de un metal pesado del grupo IV, V o VI de dicho Sistema Periódico soportado sobre un vehículo, siendo dicho vehículo una alúmina amorfa o aluminio-silicato activado conteniendo de 0,3 a 30% en peso de una o mas sales de metales de los Grupos II a, III a, VI b y VIII de dicho Sistema Periódico con aniones inorgánicos oxigenados, o de una mezcla de éstos con una o mas sales de dichos metales de los grupos II a, IIIa, IV b y VIII con aniones inorgánicos no oxigenados,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Según otro aspecto del invento se proporciona un procedimiento para la homo- o co-polimerización de olefinas con 2 a 10 átomos de carbono por molécula, en donde dicha homo- o co-polimerización se lleva a cabo con el método de Ziegler de baja presión en presencia

del sistema catalítico antes citado.

Las sales inorgánicas preferidas son las de cadmio, zinc, aluminio, cromo, hierro y cobalto. Los aniones inorgánicos oxigenados preferidos son los aniones de sulfato, sulfito, fosfato, clorato, perclorato y halogen-sulfonato.

Los aniones inorgánicos no oxigenados preferidos son los aniones de halógeno.

Los soportes utilizados en el catalizador del invento pueden prepararse en forma simple, aún a partir de alúminas o aluminio-silicatos comerciales siempre que éstos sean sustancialmente amorfos. Un ejemplo típico de alúmina amorfa es la pseudoboemita.

Otra característica importante de los soportes es su porosidad interna. Es preferible que ésta tenga un valor relativamente elevado, es decir, tal que asegure una fácil absorción de las soluciones salinas utilizadas para la impregnación del soporte. Los mejores resultados se obtienen con soportes que tienen un volumen de poro de 0,4 a 2 cc/g, y de preferencia de 1,2 a 2 cc/g.

El tamaño del grano de las partículas que han de utilizarse como soporte no es un factor crítico. Sin embargo, es preferible utilizar partículas con un tamaño medio de 20 a 400 micras, y de preferencia de 40 a 200 micras. En efecto, los gránulos de tamaño menor pueden desintegrarse a continuación excesivamente, especialmente durante la reacción con el catalizador de polimerización.

La alúmina o aluminio-silicato antes citado se somete a un tratamiento de impregnación utilizando una o más soluciones de las sales preseleccionadas. Usualmente se utilizan soluciones acuosas. Puede utilizarse una amplia gama de concentraciones de sal según la porosidad interna del soporte y la cantidad de sal inorgánica o sales inorgánicas que se desee introducir en el soporte.

5.

Las temperaturas de impregnación pueden variar dentro de una amplia gama. Sin embargo, es por lo general preferible llevar a cabo esta impregnación a la temperatura del ambiente, aún cuando temperaturas de hasta 150°C, utilizables, por ejemplo, en el caso de soluciones no acuosas, no resulta en variaciones notables de la actividad del soporte.

10.

15.

En el caso que se desee introducir una mezcla de sales inorgánicas en el soporte éstas pueden adicionarse a la alúmina o el aluminio-silicato, por medio de una simple impregnación o por medio de una serie de impregnaciones con intervalos para el secado o eventual calcinación del soporte. Por ejemplo, tal como se describirá mas adelante, es posible introducir un sulfato impregnando el soporte con una solución de esta sal y luego, después de secado el soporte, una segunda sal puede introducirse por medio de ulterior impregnación con una solución de la segunda sal. Este último procedimiento es también necesario en el caso de la adición de una sal sola, cuando el volumen del poro del soporte no es suficiente para la absorción de la cantidad desea-

20.

25.

da de solución salina.

En cada caso, después del tratamiento de impregnación final, el soporte debe someterse a un tratamiento de activación térmico. Este tratamiento sirve para eliminar el agua absorbida por el soporte y limitar el número de grupos hidroxílicos presentes en éste, que, en una cantidad excesivamente elevada, puede hidrolizar el catalizador de polimerización.

Las condiciones con que se lleva a cabo esta operación de calcinación no es un factor crítico, ni tampoco con respecto a la duración, presión y atmósfera gaseosa en donde se lleva a cabo la calcinación. La temperatura de calcinación puede variar dentro de una gama relativamente amplia, normalmente entre 250°C y 700°C. Como un gradiente de temperatura de calentamiento para alcanzar la temperatura de calcinación puede elegirse por ejemplo 50°C/h.

El soporte tiene, después de la calcinación, un contenido en sales inorgánicas de 0,3 a 30% en peso, de preferencia de 1,5 a 15% en peso.

Además el soporte antes indicado tiene, como ya se ha expuesto, la característica importante particular de ser amorfo.

Los soportes amorfos demuestran ser mucho más eficaces y activos que los soportes similares que tienen un grado elevado de cristalinidad.

Sin embargo, otras características, sustancialmente similares a las de las alúminas o aluminosilicatos se describen ya en la literatura.

El volumen del poro, como ya se ha indicado, está comprendido, por lo general entre 0,4 y 2 cc/g, y de preferencia entre 1,2 y 2 cc/g. El área superficial está comprendida, por lo general, entre 100 y 400 m<sup>2</sup>/g, y de preferencia entre 200 y 300 m<sup>2</sup>/g. La densidad de masa (producto no compactado) está comprendida, por lo general, entre 0,2 y 0,8 g/cc, y de preferencia entre 0,2 y 0,4 g/cc.

En la preparación del sistema catalítico del invento el soporte de alúmina o aluminio-silicato se hace reaccionar primero con un compuesto de un metal pesado del grupo IV a VI del Sistema Periódico. Este compuesto es, de preferencia, un compuesto de titanio, vanadio o cromo. Por lo general los mejores resultados se obtienen con compuestos de titanio.

Los compuestos antes citados puede ser de tipo diverso, tal como haluros, oxihaluros y alcoxihaluros. Los mejores resultados se obtienen con tetracloruro de titanio.

Las condiciones operativas bajo las que se lleva a cabo la reacción entre el soporte y los compuestos antes citados no son críticas. El compuesto citado anteriormente puede utilizarse, por ejemplo, en estado gaseoso o de vapor, puro o diluido con un gas inerte; o puede utilizarse en estado líquido o en solución. En calidad de disolventes pueden utilizarse, por lo general, los disolventes hidrocarbónicos que son utilizados también convencionalmente para la polimerización de baja presión de las olefinas.

El soporte se suspende, de preferencia, en el compuesto puro antes citado en estado líquido, o se lava el soporte con el compuesto antes citado, asimismo en estado líquido puro.

5. La temperatura y presión de la reacción no son factores críticos. Por ejemplo, la presión puede ser la atmosférica y la temperatura de 50 a 130°C y de preferencia de 100 a 130°C.

10. El tiempo de contacto entre el soporte de alúmina o aluminio-silicato y el compuesto antes citado está comprendido, por lo general, entre 0,5 y 5 horas, y de preferencia entre 1 y 2 horas.

15. El producto de reacción (componente catalítico) se lava, convenientemente, primero con el compuesto utilizado en la reacción y a continuación con un disolvente hidrocarbónico inerte, o para separar el exceso de compuesto de metal pesado que no se ha fijado al soporte.

20. El análisis final del componente catalítico después de lavado, muestra que el contenido de metal pesado está comprendido, por lo general, entre 0,4 y 3% en peso con respecto al soporte.

25. El catalizador de conformidad con el presente invento incluye también, como ya se ha descrito anteriormente, un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I a III del Sistema Periódico; por ejemplo, un compuesto de litio, magnesio, aluminio o zinc. Los mejores resultados se obtienen con compuestos alquil-alumínicos y haluros alquil-alumínicos, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, mono-

cloruro de dietilaluminio o dicloruro de monoetilaluminio. Los mejores resultados se obtienen con trietilaluminio y con triisobutilaluminio.

5. El catalizador del presente invento es aplicable a la homo- o co-polimerización de olefinas conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono por molécula; por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno. Es particularmente ventajoso cuando se utiliza para la preparación de homo- o co-polímeros de etileno.
10. La homo- o co-polimerización de olefinas pueden efectuarse de conformidad con cualquier técnica convencional, ya sea en fase gaseosa o en solución. En este último caso se utilizan disolventes inertes, de preferencia hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tal como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, ya sea independientemente o en mezcla.
- 15.

- Las presiones utilizadas en la polimerización están comprendidas por lo general entre la presión atmosférica y hasta 50 kg/cm<sup>2</sup>. Las temperaturas usualmente adoptadas están comprendidas entre 40° y 170°C, de preferencia entre 80° y 130°C.
- 20.

- Los compuestos organometálicos y el componente catalítico antes citado pueden introducirse en el reactor de polimerización independientemente o pueden hacerse reaccionar previamente primero poniéndolos en contacto entre sí, generalmente durante un período de 15 a 120 minutos.
- 25.

La cantidad de compuesto organometálico que se utiliza no es crítica; sin embargo, este compuesto de-

be de preferencia, estar presente en exceso molar con respecto al metal pesado del grupo IV a VI del Sistema Periódico presente en el soporte. A título de indicación, por ejemplo, en el caso de un catalizador preparado a partir de trietilaluminio y tetracloruro de titanio, pueden utilizarse de 10 a 30 moles de alquilaluminio por cada gramo átomo de Ti.

La cantidad del componente catalítico, producido por la reacción del soporte con el compuesto de un metal pesado del grupo IV a VI del Sistema Periódico, puede variar dentro de una amplia gama dependiendo de los parámetros seleccionados para la polimerización y también de las características (por ejemplo, peso molecular), que se requieren en el polímero. Además, esta cantidad se determina también teniendo en cuenta la cantidad de metal pesado contenida en el soporte. Como indicación, por ejemplo, para la polimerización en solución, el componente catalítico puede utilizarse en una cantidad de 50 a 400 mg/litros de disolvente de reacción.

En el procedimiento de polimerización el peso molecular de los homo- o co-polímeros producidos puede controlarse, además, adicionando al medio de polimerización uno o mas agentes de terminación de cadena. Se prefiere el empleo de hidrógeno pero también es posible utilizar otros agentes tal como zinc dietílico y cadmio dietílico.

El catalizador del presente invento muestra una productividad muy elevada y actividad específica en la homo- y co-polimerización de olefinas.

5. Por ejemplo, en el caso de la homopolimerización de etileno se exceden valores de productividad de 1500 g de polietileno/g de catalizador/h. Utilizando catalizadores de titanio se obtienen actividades específicas que exceden de 100 kg (y en ciertos casos, aún de 180 kg), de polietileno/g de titanio/h.

10. Por consiguiente resulta inapreciable la concentración de residuos catalíticos dañinos en el polímero producido. Como consecuencia todas las operaciones prolongadas y costosas de purificación de los polímeros producidos pueden evitarse y estos pueden utilizarse tal cual.

15. A continuación se ofrecen unos pocos ejemplos meramente a título de ilustración. Estos ejemplos en modo alguno pueden considerarse limitativos del invento.

EJEMPLO 1.

20. 20 g de un aluminio-silicato comercial amorfo en forma granular, conteniendo 13% en peso de  $Al_2O_3$  y con un volumen de poro de 0,5 cc/g se secan durante 6 horas a una temperatura de 120°C en forma de un lecho fluido fluyendo una corriente de nitrógeno para eliminar el agua absorbida y liberar completamente los poros.

25. Luego se adiciona al aluminio-silicato, a la temperatura del ambiente bajo intensa agitación y durante un período de 15 minutos 10 cc de una solución acuosa al 3% peso/volumen de  $CoSO_4$ .

El aluminio-silicato impregnado se seca durante 6 horas a 120°C y luego se somete a un tratamiento de calcinación mediante su calentamiento, con un gradiente

de temperatura de calentamiento de 50°C/h, hasta 500°C, y manteniéndose a esta temperatura durante 12 horas. La operación se lleva a cabo en un lecho fluido en corriente de nitrógeno anhidro.

5. El soporte así obtenido contiene 1,4% en peso de  $\text{CoSO}_4$ .

Se tratan 20 g de este soporte de aluminio-silicato durante una hora con 200 cc de  $\text{TiCl}_4$  líquido puro, a una temperatura de 120°C, bajo intensa agitación. El producto de reacción sólido se separa y luego se lava, todavía a 120°C, con otros 200 cc de  $\text{TiCl}_4$  fresco, para separar los oxiclорuros de titanio producidos. Luego se lava varias veces, a 50°C, con n-heptano anhidro hasta que ha desaparecido todo vestigio de  $\text{TiCl}_4$  del disolvente de lavado y por último se seca.

15. El componente catalítico así preparado tiene un contenido de titanio igual a 1,5% en peso con respecto al soporte. Luego se efectúa la polimerización en la forma siguiente: se suspenden 250 mg del componente catalítico antes citado en 2 litros de n-heptano anhidro ( $\text{H}_2\text{O}$  5 ppm) y se adicionan 500 mg de trietilaluminio. Se forma un complejo catalítico que se deja madurar durante alrededor de 1 hora; luego se transfiere toda la suspensión a una autoclave de 4 litros, equipada con un agitador.

20. Luego se calienta la autoclave hasta una temperatura de 80°C, que se mantiene constante durante todo el período de polimerización.

A esta temperatura se introducen etileno e

hidrógeno en cantidades correspondientes a 4 atmósferas de etileno y 4 atmósferas de hidrógeno; la presión total alcanzada se mantiene constante durante todo el periodo de polimerización por medio de una alimentación continua de etileno fresco.

5. Después de una hora se evacua el gas de la autoclave, se enfría y se filtra el polímero producido.

Después de lavado y secado del producto se obtienen 400 g de polietileno, que corresponde a una productividad de 1600 g de polietileno/g de catalizador/h.

10. La actividad específica del componente catalítico, con respecto a la cantidad de titanio utilizada, es de 106,6 kg de polietileno/g de titanio/h.

#### EJEMPLO 2.

15. 20 g de alúmina comercial amorfa, con un volumen de poro de 2 cc/g, se impregnan a la temperatura del ambiente, bajo intensa agitación, durante un periodo de 15 minutos, con 20 cc de una solución acuosa al 6,5% peso/volumen de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ . La lúmina impregnada

20. se seca luego durante 6 horas a 120°C y se calcina a continuación mediante su calentamiento, con un gradiente de temperatura de calentamiento de 50°C/h, hasta 700°C y manteniéndose a esta temperatura durante 12 horas. El soporte así obtenido contiene 3,2 % en peso de sulfato

25. aluminico.

La preparación del componente catalítico por medio de impregnación del soporte con  $TiCl_4$  se efectúa como en el ejemplo 1. El componente catalítico así preparado tiene un contenido de titanio igual al 0,92 %

en peso con respecto al soporte.

5. La polimerización del etileno se efectúa luego como en el ejemplo 1. La productividad es de 1650 g de polietileno/g de catalizador/h; la actividad específica del componente catalítico es de 179,3 kg de polietileno/g de titanio/h.

EJEMPLO 3.

10. Se trata sucesivamente una alúmina amorfa con un volumen de poro de 2 cc/g con dos soluciones acuosas, de  $Al_2(SO_4)_3$  y de  $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$  respectivamente, de modo que se introduzca en la alúmina 2% en peso de sulfato aluminico y 4% en peso de cloruro de aluminio; las impregnaciones se separaron mediante una operación de secado intermedia.

15. El secado final de la alúmina y su calcinación se efectúa según el procedimiento del ejemplo 2.

20. La preparación del componente catalítico, por medio de la impregnación del soporte con  $TiCl_4$ , se efectúa como en el ejemplo 1. El componente catalítico así preparado tiene un contenido de titanio igual al 0,7% en peso con respecto al soporte.

25. La polimerización del etileno se efectúa luego como en el ejemplo 1. Se obtienen 320 g de polímero; la productividad es de 1280 g de polietileno/g de catalizador/h; la actividad específica del componente catalítico es de 182,8 kg de polietileno/g de titanio/h.

EJEMPLO 4.

20 g de alúmina amorfa con un volumen de poro de 2 cc/g se tratan de igual modo que se ha descrito en el

ejemplo 1, con una solución acuosa al 15% en peso/volumen de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ .

Después de secado a 120°C durante 6 horas la alúmina contiene 3,7% en peso de  $Al_2(SO_4)_3$ .

5. Luego se lleva a cabo una segunda impregnación operando a la temperatura del ambiente, con intensa agitación y durante un período de 15 minutos, con 30 cc de una solución acuosa al 0,5% peso/volumen de  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ . Después de secado de la alúmina a 120°C durante 6 horas, se lleva a cabo una tercera impregnación, utilizando todavía sulfato de cromo, con condiciones operativas idénticas a las de la segunda impregnación.

10. Después de secado adicional de la alúmina a 120°C durante 6 horas, ésta se calcina mediante calentamiento hasta 500°C, con un gradiente de temperatura de calentamiento de 20°C/h, y manteniéndose a esta temperatura durante 12 horas.

El soporte así obtenido contiene 0,82% en peso de  $Cr_2(SO_4)_3$  y 3,7% en peso de  $Al_2(SO_4)_3$ .

20. La preparación del componente catalítico, por medio de la impregnación con  $TiCl_4$ , se efectúa como en el ejemplo 1. El componente catalítico así preparado tiene un contenido de titanio igual a 1,5% en peso con respecto al soporte.

25. La polimerización del etileno se efectúa luego como en el ejemplo 1. La productividad es de 2175 g de polietileno/g de catalizador/h; la actividad específica del componente catalítico es de 145 kg de polietileno/g de titanio/h.

EJEMPLO 5

10 g de aluminio-silicato amorfo, conteniendo 25% de  $Al_2O_3$  y con un volumen de poro de 1,2 cc/g, se tratan, de forma idéntica a la descrita en el ejemplo 1, con 10 cc de una solución acuosa al 5% en peso/volumen de  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ .

Luego se seca el aluminio-silicato durante 6 horas a 130°C y luego se calcina durante 6 horas a 250°C. El soporte así obtenido contiene 3,6% en peso de  $Co(ClO_4)_2$ .

10. Se tratan 5 g del soporte antes citado con 100 cc de  $VOCl_3$  líquido y puro, a una temperatura de 80°C durante 1 hora, bajo intensa agitación. Se filtra el producto reaccional sólido, se lava primero con 50 cc de  $VOCl_3$  puro, todavía a 80°C, y luego varias veces con una serie de porciones cada una de 50 cc de n-heptano anhidro, hasta que ha desaparecido por completo el  $VOCl_3$  del hidrocarburo de lavado, y luego se seca.

15. El componente catalítico así preparado tiene un contenido de vanadio igual al 1% en peso con respecto al soporte.

20. Se suspenden 70 mg del componente catalítico antes citado en 1000 cc de n-heptano anhidro y se adicionan 100 mg de tri-isobutil-aluminio. Después de un período de maduración de 15 minutos se transfiere toda la suspensión a una autoclave de 2 litros equipada con agitador.

25. La polimerización del etileno se efectúa luego bajo las mismas condiciones que se han descrito en el ejemplo 1, a excepción de que se utiliza una presión de 2 atmósferas de etileno y 2 atmósferas de hidrógeno.

Se obtienen 138 g de polímero. La productividad es de 1971 g de polietileno/g de catalizador/h; la actividad específica del componente catalítico es de 197,1 kg de polietileno/g de vanadio/h.

5.

= . =

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaren nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10. 1. Un procedimiento para la preparación de un sistema catalítico de Ziegler, formado por la combinación de un compuesto organo-metálico de un metal del grupo I, II o III del Sistema Periódico de los Elementos de conformidad con Mendeleef y un compuesto soportado de un metal pesado del Grupo IV, V o VI de dicho Sistema Periódico, caracterizado porque en una primera fase se obtiene un vehículo de alúmina amorfa activada o aluminio-silicato amorfo activado conteniendo de 0,3 a 30% en peso de una o mas sales de metales de los Grupos
15. ILa, IIa, VIb y VIII de dicho Sistema Periódico con aniones inorgánicos oxigenados, o de una composición formada por éstos con una o mas sales de dichos metales de los Grupos ILa, IIa, IVb y VIII con aniones inorgánicos no oxigenados poniendo en contacto la alúmina o aluminio-silicato amorfo con una o mas soluciones de dichas sales
20. y en una segunda fase se activa la alúmina o aluminio-silicato tratados de este modo mediante calcinación a una temperatura comprendida entre 250°C y 700°C, para después poner en contacto dicha alúmina activada o aluminio-si-
- 25.

licato activado con dicho compuesto de metal pesado fijándolo sobre el vehículo y finalmente combinar el compuesto soportado resultante con dicho compuesto organometálico.

5. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización dichas sales de metales se eligen entre las sales de cadmio, zinc, aluminio, cromo, hierro y cobalto.  
3. Un procedimiento, de conformidad con la
10. reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dichos aniones inorgánicos oxigenados se eligen entre los aniones de sulfato, sulfito, fosfato, clorato, perclorato y halogen-sulfonato.  
4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos aniones inorgánicos no oxigenados son aniones de halógeno.
15. 5. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización, preferentemente dicha alúmina amorfa activada o dicho aluminio-silicato amorfo activado contiene de 1,5 a 15% en peso de dichas sales.
20. 6. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho metal pesado, fijado sobre la alúmina o silicato aluminico activado se elige entre titanio, vanadio y cromo.
25. 7. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

porque dicho compuesto de metal pesado se elige entre los haluros, oxihaluros y alcoxihaluros.

5. 8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque de un modo especial dicho compuesto de metal pesado es tetracloruro de titanio.

10. 9. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho compuesto organo-metálico combinado con el compuesto soportado es un compuesto alquilsalumínico o un haluro alquilsalumínico.

15. 10. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque especialmente dicho compuesto organo-metálico es trietilaluminio o trisobutilaluminio.

11. Un procedimiento para la preparación de un sistema catalítico de Ziegler.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 OCT. 1977

p. a.

P.P. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO