

223499

P - 13.590

223499



1955

13 AGO. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PROF. DR. DR. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residente en Kaiser Wilhelm Platz 1, Mülheim-Ruhr, Alemania, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIETILENOS  
CON GRADO DE POLIMERIZACION DETERMINADO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Las patentes 218.486, 219.019, 219.168, 219.546, 222.567 y 222.578, así como la patente belga Nº 534.888, se refieren a procedimientos para la obtención de valiosos polietilenos de alto peso molecular y



223499

carácter de materias sintéticas, mediante la polimerización de etileno en condiciones de temperatura y presión relativamente muy benignas, en presencia de catalizadores, que se obtienen a partir de compuestos organometálicos y compuestos de los metales pesados de los grupos secundarios de los grupos 4º - 6º del Sistema Periódico. Como tales compuestos de metales pesados deben considerarse los compuestos de los metales titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio, torio y uranio. Preferentemente se emplean compuestos de titanio, circonio y cromo.

De acuerdo con las patentes 218.486, 219.019 y 219.168, se emplean como compuestos organometálicos, trialcoholes de aluminio.

Según las patentes 219.546, 222.567 y 222.578 se emplean como compuestos organometálicos, compuestos de aluminio de la fórmula general  $R_2AlX$ , donde R significa hidrógeno o un radical hidrocarburo, X, entre otros, hidrógeno, halógeno, un grupo alcohiloxi o un grupo ariloxi. Preferentemente se emplean como compuestos orgánicos de aluminio, monohalogenuros de dialcohilaluminio o halogenuros de diaril-aluminio. Empleando tales compuestos, pueden utilizarse como compuestos de metales pesados, en lugar o además de los compuestos de los metales de los grupos secundarios 4º - 6º del Sistema Periódico, inclusive torio y uranio, compuestos del grupo secundario 8º del Sistema Periódico, e del manganeso.



223499

En la patente belga Nº 534.888, se propone finalmente, emplear como compuestos organometálicos, compuestos orgánicos del magnesio o del cinc, especialmente alcoholes de magnesio o alcoholes de cinc, compuestos de Grignard e los compuestos correspondientes del cinc.

De acuerdo con los procedimientos de polimerización de las patentes citadas Nos. 218.486, 219.019, 219.168, 219.546, 222.567 y 222.578 y de la patente belga No. 534.888, se introduce etileno a presión normal o tan sólo escasamente elevada, en una solución o suspensión apropiada de los catalizadores. A una determinada concentración de los catalizadores, se obtienen a menudo por estos procedimientos, polietilenos de un tamaño molecular, que sobrepasa el límite hasta ahora considerado como superior para polietilenos técnicamente asequibles. Este límite se halla aproximadamente en los pesos moleculares de alrededor de 50.000, significando este número 50.000 nada más que el dato de que las soluciones de tales polietilenos tienen una viscosidad ( $\mu$ ) que, convertida con una determinada fórmula convencional, conduce al peso molecular 50.000. El cálculo de los pesos moleculares en la presente memoria se realizó a base de una ecuación descrita por Schulz & Blaschke (Journal für praktische Chemie, tomo 158 (1941) página 136). Esta ecuación reza como sigue:

peso molecular medio  $M = 2,51 \cdot 10^4 \cdot \mu^{1.235}$ .

Por lo tanto, siempre que en la presente memoria se trate de pesos moleculares, deberán entenderse siempre pesos



223499

5 moleculares convencionales, calculados a base de mediciones de viscosidad, quedando abierta la cuestión de si las cifras son o no verdaderamente exactas en el sentido estricto de la palabra. En el sentido de tal definición del peso molecular se obtienen de acuerdo con las patentes citadas, polietilenos con pesos moleculares de 10.000 a 3.000.000 y más.

10 El peso molecular depende de la concentración del catalizador, la cual, por su parte, es distinta según el catalizador, habiéndose hallado por lo general pesos moleculares más bajos de los polímeros de etileno con cantidades mayores de catalizador, y pesos moleculares más elevados, con cantidades menores de catalizador. Este fenómeno, por lo demás, no es extraño, siendo conocido ya en  
15 otras polimerizaciones.

La aptitud para influir sobre el peso molecular por modificación de la concentración del catalizador, tiene su límite en la técnica, puesto que un aumento de la concentración del catalizador conduce a un consumo elevado de éste, o sea, que encarece el procedimiento. Aparte de  
20 éste, los polímeros, a concentraciones elevadas de catalizador, contienen más ceniza que a concentraciones más bajas, teniendo que ser purificados de dicha ceniza mediante una complicada lixiviación o lavado con disolventes. Por el contrario, disminuyendo fuertemente la concentración del catalizador con el fin de aumentar el peso molecular, disminuye naturalmente la velocidad de la reac-  
25



223499

ción y con ello, el rendimiento por espacio-tiempo. La gama especialmente importante de pesos moleculares para la técnica de aplicación por bajo de 100.000, no es además asquible a esta medida.

5 De acuerdo con las patentes 219.546, 222.567 y 222.578, la proporción cuantitativa entre el compuesto orgánico de aluminio y el compuesto de metal pesado, depende de la clase de metal pesado, y además, de su valencia. Para la combinación trialcohilo de alum-

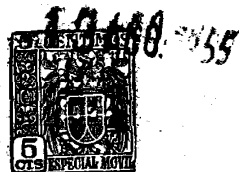
10 nio-compuesto de metal pesado, resulta conveniente una proporción en la que por 1 mol del compuesto metálico de la fórmula  $MeX_n$ , donde Me representa el metal de los grupos secundarios 4<sup>o</sup> - 6<sup>o</sup> del sistema Periódico, inclusive torio y uranio, X el radical no metálico y n la valen-

15 cia del metal, se emplean 2n a 3n moles de trialcohilo de aluminio. Para la combinación de trialcohilo de aluminio - tetracloruro de titanio, por lo tanto se recomienda una proporción de 8 a 12 moles de trialcohilo de aluminio por 1 mol de tetracloruro de titanio.

20 Esta recomendación se basa en la consideración siguiente: Al actuar el trialcohilo de aluminio sobre el tetracloruro de titanio, tiene lugar una reducción, que no obstante, no llega a proporcionar con seguridad el metal titanio. Si el trialcohilo de aluminio,

25 tal como corresponde en general a la capacidad de reacción de los compuestos orgánicos de aluminio, reacciona por lo pronto tan sólo con un grupo etilo, entonces pre-

223499



sumiblemente no se consumirán más de 3 moléculas de tri-  
alcoholo de aluminio para la reducción del tetracloruro  
de titanio. La recomendación de emplear 8 a 12 moléculas,  
por lo tanto, no representa otra cosa, sino la instruccio-  
5 ción de operar en presencia de trialcoholo de aluminio  
en exceso. Esta recomendación resulta especialmente esen-  
cial en relación con el hecho, de que el etileno se ha-  
lla frecuentemente mezclado con impurezas, tales como  
vapor de agua, oxígeno y similares, que pudieran des-  
10 truir o dar fin prematuramente a la acción de los cata-  
lizadores, sensibles al aire. El exceso de trialcoholo  
de aluminio debe contrarrestar esto, reduciendo nueva-  
mente los catalizadores que se oxidan a causa de tales  
impurezas, y además eliminar en general las impurezas  
15 posiblemente existentes en el etileno, que pudieran re-  
presentar un peligro para el catalizador siempre que re-  
accionen con trialcoholo de aluminio.

Se ha descubierto ahora, que en los pro-  
cedimientos descritos para la obtención de polietilenos  
20 mediante polimerización de etileno en presencia de cata-  
lizadores de compuestos orgánicos del aluminio, magnesio y  
cinc, y compuestos de los metales pesados de los grupos  
secundarios de los grupos 4<sup>o</sup> a 6<sup>o</sup> del Sistema Periódico,  
inclusivo torio y uranio, se determina un cierto grado  
25 de polimerización, ajustando la proporción molecular  
entre los compuestos organometálicos y el compuesto de  
metal pesado.



AGO 1962

223499

Como compuesto organometálico se emplean preferentemente compuestos orgánicos de aluminio de la fórmula general  $R_2AlXY$ , donde R significa hidrógeno o un radical hidrocarburo, X R u  $OR'$ , YR, halógeno ó  $OR'$  y R' un radical hidrocarburo. Preferentemente se emplean compuestos orgánicos de aluminio de la fórmula general  $R_2AlY$ , donde Y representa halógeno, especialmente monohalogenuros de dialcohol-aluminio o monohalogenuros de diaril-aluminio.

Ahora bien, también pueden emplearse compuestos orgánicos del magnesio o del cinc de la fórmula general  $RMeY$ , donde R e Y tienen el significado más arriba indicado, y Me significa magnesio o cinc.

Como compuestos de metal pesado se emplean compuestos del titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio, torio y uranio, prefiriéndose compuestos del titanio, circonio o cromo. Los mejores resultados se consiguen con compuestos de metales pesados que sean solubles en disolventes orgánicos indiferentes, tales como hidrocarburos.

Para todas las combinaciones de catalizadores son válidas las reglas de que, para conseguir polietilenos de elevado peso molecular, deben observarse mayores proporciones molares entre el compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado, mientras que, para conseguir polietilenos de menor peso molecular, dichas proporciones deben ser menores.



223499

En la Tabla 1 se han representado los resultados de los ensayos efectuados con el sistema aluminio trioctilo y tetracloruro de titanio. Estos ensayos y los siguientes con tetracloruro de titanio, se llevaron a cabo como sigue: La cantidad de trialcohi-  
5 lo de aluminio precisa para cada uno de los ensayos, se disolvió primeramente en 250 c.c. de aceite Diesel destilado con sodio, de punto de ebullición 180 - 240°, que fué obtenido por hidrogenación con óxido de carbono según  
10 Fischer-Tropsch. A continuación se incorporaron a gotas 4,75 g de tetracloruro de titanio, manteniendo temperatura ambiente y agitando. Además de esto, se saturaron con etileno en una instalación agitadora cerrada llena de ni-  
15 trógeno, 2 litros del mismo aceite Diesel, incorporándose entonces la solución del catalizador.

Si se parte por ejemplo de 12 moles de compuesto de aluminio por cada mol de tetracloruro de titanio y si a continuación se reduce escalonadamente la cantidad de compuesto orgánico de aluminio empleada, a  
20 igual cantidad de tetracloruro de titanio, entonces la influencia de tal medida sobre el peso molecular de los polímeros obtenidos resulta por lo pronto escasa. Se encuentra que hasta la proporción de aproximadamente 3 : 1, únicamente sólo un aumento bastante débil del peso molecu-  
25 lar medio de los polietilenos. A la relación 2 : 1, vuelve a subir algo más fuertemente el peso molecular - en las proporciones anteriormente indicadas, hasta alrede-



223499

5 der de 320.000. sigue a continuación una zona, en la que variaciones extraordinariamente insignificantes de la proporción citada, ejercen una influencia extremadamente fuerte sobre el peso molecular de los polímeros obtenidos. Partiendo de la proporción 2 Al : 1 Ti y pasando a la proporción 1 : 1 a 0,5 : 1, se ocasiona un derrumbamiento del peso molecular desde 322.000 a 20.000, de modo que mediante una precisa regulación de la proporción entre el compuesto orgánico de aluminio y el tetracloruro de titanio dentro de esta zona sensible, se dispone de la facultad de ajustar cualquier peso molecular entre alrededor de 322.000 y 20.000.

15 Las cifras indicadas en la Tabla I son únicamente válidas para las condiciones de ensayo mencionadas ya que, como ya se ha dicho, existen todavía otros factores que influyen sobre el peso molecular de los polietilenos. Según sean estas otras condiciones del procedimiento, las curvas de polimerización tienen forma distinta, pudiendo especialmente dar comienzo la zona sensible por el lado de los ensayos con elevada proporción molar entre el trialcoholo de aluminio y el tetracloruro de titanio, a altura diferente. Ahora bien, por lo regular, al ir descendiendo la proporción molar entre el trialcoholo de aluminio y el tetracloruro de titanio, se penetra en una zona sensible, en la que toda nueva modificación de la proporción molar entre el trialcoholo de aluminio y el tetracloruro de titanio, o bien genera-



223499

lizando, entre el componente organometálico y el componente de metal pesado, permite una regulación extraordinariamente sensible del peso molecular deseado del polietileno. Los límites de la zona sensible, en la que el peso molecular del polietileno varía de forma especialmente fuerte al modificar la proporción molar entre el compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado, se hallan para el caso de la Tabla 1 entre 0,2 : 1 y 2 : 1. En otras combinaciones, estos límites son distintos. La esencia del presente invento no consiste tanto en la fijación de los límites numéricos exactos de esta zona sensible para cada una de las combinaciones imaginables, sino más bien en el conocimiento fundamental de que existe efectivamente tal zona sensible. Su posición resulta extraordinariamente fácil de determinar para el perito interesado, una vez que tiene tal conocimiento, bastando para ello una pequeña serie de ensayos y la representación gráfica en forma de curvas de los resultados de tales ensayos.

TABLA 1

Nro. del ensayo	Proporción molar $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$	Color del catalizador	Rendimiento al cabo de 4 horas de reacción, gr. de polietileno	( $\eta$ ) dl/g	Peso molecular medio del polietileno
1	12	negro	440	6.9	272.000
2	6	"	430	7.3	292.000
3	3	"	460	7.45	298.000
4	2	negro pardo	530	7.9	322.000

223499



5	1	parde rojizo	440	7.15	284.000
6	0.83	"	450	5.95	226.000
7	0.63	"	480	4.5	160.000
8	0.59	"	440	3.75	127.000
9	0.53	"	460	1.46	40.000
10	0.50	"	300	0.87	21.000
11	0.20	"	10	1.19	31.000

Los resultados de los ensayos de la Tabla 1 han sido reflejados en la fig. 1. Se desprende sin más ni más, que la zona sensible está comprendida entre 0,2 : 1 y 2 : 1. si la proporción molar es más alta, ya apenas varía el peso molecular del polietileno. Si se sigue bajando la proporción molar entre el trióxido de aluminio y el tetracloruro de titanio más allá de 0,2 : 1, ya no se observa una influencia grande sobre el peso molecular del polietileno formado. En cambio, disminuye entonces el rendimiento por espacio-tiempo de manera muy fuerte y se llega pronto a una zona, en la que ya resulta imposible una producción económica de polietileno a presiones bajas de etileno. Aumentando la presión del etileno, se puede contrarrestar esto ampliamente. No obstante, este procedimiento no trae consigo ventajas técnicas especiales.

En la Tabla 2 se han representado los resultados de los ensayos de la combinación cloruro de dietil-aluminio y tetracloruro de titanio. Ellos nos demuestran que la zona sensible, en la que el peso molecular del polietileno puede ser influenciado mediante la regulación de la



223499

proporción molar entre el cloruro de dietil-aluminio y el tetracloruro de titanio, se halla entre 0,67 : 1 y 3 : 1. Los resultados de este ensayo han sido representados en la curva superior de la fig. 2.

5

TABLA 2

Nro. del ensayo	Proporción molar $\text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : $\text{TiCl}_4$	Color del catalizador	Rendimiento al cabo de 4 horas gr. de polietileno.	( $\mu$ ) dl/g	Peso molecular medio del polietileno
1	12	parda oscura	470	7.5	302.000
2	6	"	500	7.65	309.000
3	3	rojo pardo	480	7.85	318.000
4	2	parda rojizo	400	6.8	268.000
5	1,7	"	440	6.7	262.000
6	1,5	"	450	5.15	188.000
7	1,3	"	450	3.75	132.000
8	1,0	"	510	1.87	54.000
9	0,67	"	107	0.96	24.000

15

La Tabla 3 se refiere a los resultados de los ensayos con el sistema cloruro de diisobutil-aluminio y tetracloruro de titanio. Aquí la zona sensible para influir sobre el peso molecular del polietileno, se halla a proporciones molares entre 0,5 : 1 y 8 : 1. También estos resultados han sido representados en forma de curva en la fig. 2.

20



223499

TABLA 3

Nro. del ensayo	Proporción molar $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2 : \text{TiCl}_4$	Color del catalizador	Rendimiento al cabo de 50 min. de reacción, gr. de polietileno	( $\mu$ ) dl/g	Peso molecular medio del polietileno
1	12	rojo pardo	155	5.92	225.000
2	8,2	"	166	5.61	210.000
3	6,67	"	178	5.10	186.000
4	4,25	"	200	2.55	80.000
5	2,1	"	340	1.64	46.000
6	1	"	230	1.35	36.000
7	0,5	"	156	1.37	37.000

15 La Tabla 4 muestra los resultados de los ensayos con el sistema tridecilo de aluminio y tetracloruro de titanio. En este caso, la zona sensible de la proporción molar entre el tridecilo de aluminio y el tetracloruro de titanio se mueve entre 0,5 : 1 y 2 : 1. También estos resultados han sido representados en forma de curva en la fig. 1.



223499

TABLA 4

Nro. del ensayo	Proporción molar $Al(C_2H_5)_3$ : $TiCl_4$	Color del catalizador	Rendimiento al cabo de 50 min. de reacción, gr. de polietileno	( $\eta$ ) dl/g	Peso molecular medio del polietileno.
1	5,6	negro	178	6.60	258.000
2	4	"	193	7.68	310.000
3	2	"	262	8.12	330.000
4	1,5	"	213	7.45	298.000
5	1	"	177	4.75	170.000
6	0.5	negro pardo	250	1.03	26.000

15 La Tabla 5 representa las proporciones en el sistema triisobutilo de aluminio y tetracloruro de titanio. Aquí el peso molecular del polietileno puede ser influenciado mediante ajuste de la proporción molar entre el triisobutilo de aluminio y el tetracloruro de titanio. Los resultados de este ensayo son especialmente interesantes, puesto que en el caso presente puede regularse el peso molecular del polietileno entre alrededor de 50.000 y 20 aproximadamente 1.000.000. La fig. 1 muestra el curso extraordinariamente pendiente de la curva en la zona sensible.

223499



TABLA 5

Nro. del ensayo	Proporción molar $Al(i-C_4H_9)_3$ : $TiCl_4$	Color del catalizador	Rendimiento al cabo de 50 min. de reacción, gr. de polietileno	( $\eta$ ) dl/g	Peso molecular medio del polietileno.
1	0.7	negro	281	1.97	58.000
2	0.9	"	302	4.15	145.000
3	0.98	"	211	6.4	250.000
4	1	"	230	7.45	300.000
5	1.5	"	280	11.56	510.000
6	2	"	281	13.3	600.000
7	2	"	316	13.57	620.000
8	3	"	152	21.25	1.090.000
9	4	"	195	20.2	1.030.000
10	6	"	110	19.2	960.000
11	6	"	56	20.2	1.030.000

Finalmente, representa la Tabla 6 algunos ensayos límites para otros compuestos orgánicos de aluminio y compuestos de metales pesados. En los ensayos con compuestos de circonio y de cromo, se utilizaron en cada caso 12,3 g de acetilacetato de circonio o alternativamente 9,0 g de acetilacetato de cromo. Estos ensayos no han sido representados en forma de curvas.

20

223499



TABLA 6

Nro. del ensayo	Relación molar	Color del catalizador	Tiempo de reacción	Rendimiento gr. de polietileno	( $\eta$ ) dl/g	Peso molecular medio del polietileno
1	6 Al(1C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> :Zr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	pardo rojizo	4	6.27	8.17	320.000
2	8	"	4	20	15.4	730.000
3	8 Al(1C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> :Cr(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	pardo negro	2	6	2.86	90.000
4	12	"	2	5	7.0	276.000
5	12 Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub>	pardo	4	415	7.28	290.000
6	1	pardo rojizo	4	380	2.08	62.000
7	8	pardo	4	395	7.60	306.000
8	1.2 CH <sub>3</sub> O Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub>	pardo rojizo	4	360	3.32	110.000
9	6 Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :TiCl <sub>4</sub>	negro grisáceo	4	15	0.76	18.000
10	3	gris	4	6	2.32	76.000

25 Las posibilidades de regulación del peso molecular de los polietilenos, que resultan de este conocimiento, no pueden aprovecharse por completo, como es natural, nada más que partiendo de un etileno muy puro. Si el etileno contiene determinadas impurezas, éstas, o bien inactivarán la parte de titanio, es decir, el com-

223499



5 puesto de metal pesado, o bien inactivarán el alcoholo  
de aluminio todavía existente en la solución (o bien el  
correspondiente compuesto organometálico), modificando con  
ello por lo general también la proporción entre el titanio  
10 y el aluminio o alternativamente y generalizando los com-  
ponentes de la reacción en la solución, siempre que se tra-  
te de los compuestos o de combinación de compuestos de acción  
catalítica. Además hay que renunciar, naturalmente, a las  
ventajas especiales más arriba indicadas debidas al exceso  
15 de compuesto organometálico en la solución, y que estén  
ligadas indudablemente a la operación en presencia de tal  
exceso de compuesto organometálico.

Esta dificultad, empero, puede evitarse  
muy fácilmente, si antes de realizar el procedimiento de  
15 acuerdo con el invento, en el cual es especialmente carac-  
terístico el ajuste de proporciones molares entre el com-  
ponente organometálico y el componente de metal pesado  
en la magnitud de 0,2 y 1 hasta 8 : 1, se lava el etile-  
no a emplear para la polimerización, o alternativamente  
20 la mezcla de gas que contiene etileno, con compuestos  
organometálicos, especialmente compuestos orgánicos del  
aluminio, antes de penetrar en el reactor propiamente di-  
cho. Es decir, se divide la eliminación definitiva de im-  
purezas del etileno y la polimerización del etileno, tal  
25 como están combinadas en una única fase según las paten-  
tes 218.486, 219.019 y 219.188 y se hacen dos medidas de  
procedimiento separadas.

223499



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 16 de Agosto de 1954, bajo el No. A 4575 IVc/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

• O - N O T A - •

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 10 1<sup>o</sup>. - Un procedimiento para la obtención de polietilenos de determinado grado de polimerización mediante polimerización de etileno en presencia de catalizadores de compuestos orgánicos del aluminio, magnesio y zinc, especialmente compuestos orgánicos de aluminio de la fórmula general  $RAIXY$ , donde R representa hidrógeno
- 15 ó un radical hidrocarburo, X R ó  $OR^1$ , YR, halógeno u  $OR^2$  y  $R^2$  un radical hidrocarburo, y compuestos de los metales pesados de los grupos secundarios de los grupos 4<sup>o</sup> - 6<sup>o</sup> del Sistema Periódico, inclusive torio y uranio, caracterizado porque el grado de polimerización es in-
- 20 fluído mediante ajuste de la proporción molar entre el

223499



compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado.

2ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de compuestos orgánicos de aluminio, compuestos de la fórmula general  $R_2AlY$ , donde Y representa halógeno, especialmente monohalógeno de dialciloaluminio o monohalógeno de diarilaluminio.

3ª. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como compuestos de metales pesados compuestos del titanio, circonio o cromo.

4ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse compuestos de metales pesados solubles en disolventes orgánicos indiferentes, tales como tetracloruro de titanio, acetilacetato de circonio y acetilacetato de cromo.

5ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para conseguir polietilenos de más elevado peso molecular, se observan proporciones molares mayores entre el compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado.

6ª. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para conseguir polietilenos de más bajo peso molecular, se observan relaciones molares menores entre el compuesto organometálico y el compuesto de metal pesado.



7<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque al emplearse triálcohilos de aluminio y compuestos de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno mediante la regulación de la proporción molar entre el triálcohilos de aluminio y el compuesto de titanio, entre 0'2 : 1 y 5 : 1.

8<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque al emplearse trioctilo de aluminio y tetracloruro de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno mediante regulación de la proporción molar entre el trioctilo de aluminio y el tetracloruro de titanio, entre 0'2 : 1 y 2 : 1.

9<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque al emplearse tridecilo de aluminio y tetracloruro de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno mediante ajuste de la proporción molar entre el tridecilo de aluminio y el tetracloruro de titanio, entre 0'5 : 1 y 2 : 1.

10<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque al emplearse trisobutilo de aluminio y tetracloruro de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno, mediante ajuste de la proporción molar entre el trisobutilo de

223499



aluminio y el tetracloruro de titanio, entre 0'5 : 1 y 3 : 1.

11<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque al emplearse se halogenuros de dialcohol-aluminio y compuestos de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno, mediante ajuste de la proporción molar entre el halogenuro de dialcohol-aluminio y el compuesto de titanio, entre 0'5 : 1 y 8 : 1.

10 12<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque al emplearse cloruro de dietil-aluminio y tetracloruro de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno mediante ajuste de la proporción molar entre el cloruro de dietil-aluminio y el tetracloruro de titanio, entre 0'57 : 1 y 3 : 1.

13<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque al emplearse cloruro de diisobutil-aluminio y tetracloruro de titanio, se influye sobre el grado de polimerización del polietileno mediante ajuste de la proporción molar entre el cloruro de diisobutil-aluminio y el tetracloruro de titanio, entre 0'5 : 1 y 8 : 1.

14<sup>a</sup>. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el etileno impuro a polimerizar es lavado antes de realizarse el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en ausencia

223499



1955

de compuesto de metal pesado, con compuestos orgánicos del aluminio, magnesio o zinc, especialmente compuestos orgánicos del aluminio.

5 15ª. - Un procedimiento para la obtención de polietilenos con grado de polimerización determinado.

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

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

13 AGO. 1955

P. A.

Alberto de Ezkure  
Por firmar

DG/.