



266534

266534

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst, (Alemania), por:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION POR EL METODO DE BAJA PRESION DE COPOLIMEROS DE OLEFINAS DE ESTRUCTURA HETEROGENEA".

- - - - -

Memoria descriptiva

Las alfa-olefinas pueden ser polimerizadas por distintos métodos. Un procedimiento preferido para ello es la polimerización a baja presión de Ziegler, que suministra poliolefinas de elevado peso molecular de elevadas densidad y dureza. Sin embargo, para muchos fines de aplicación se desea obtener polímeros de peso molecular relativamente bajo, provistos de buenas propiedades de fluidez. Los polímeros de peso molecular relativamente bajo revelan una tendencia a la cristalización superior todavía a las poliolefinas de elevado peso molecular, lo cual se manifiesta en una mayor densidad. Al propio tiempo, en estas materias de bajo peso molecular, la resistencia a los impactos, especialmente a bajas temperaturas, resulta considerablemente reducida (Cuadrol).

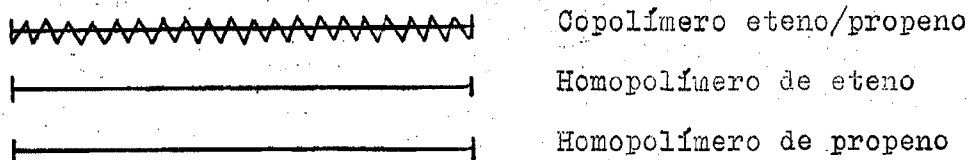
266534



Por lo tanto, se empezó pronto a eliminar estos inconvenientes, por ejemplo, por copolimerización. Así, por ejemplo, introduciendo por polimerización en el polietileno pequeñas cantidades de propileno o butileno, se trató de mejorar la resistencia a los impactos de los polietilenos muy flúidos.

En el procedimiento conocido se polimeriza, por ejemplo, una mezcla de eteno y propeno con catalizadores de Ziegler y se obtiene una mezcla de homopolímeros de eteno, homopolímeros de propeno y un copolímero de eteno-propeno.

Si se saca de la mezcla de reacción un determinado peso molecular, es posible representarse aproximadamente como sigue las macromoléculas contiguas:



Sin embargo, la conocida copolimerización de eteno o propeno con otras alfa-olefinas destruye, al aumentar la cantidad de los monómeros extraños introducidos por polimerización, la capacidad de cristalización de estos polímeros, bajando en medida proporcional a la cantidad de los monómeros extraños introducidos por polimerización las propiedades como densidad, dureza, resistencia a la tracción y resistencia a la rotura (Cuadro 2). Por lo tanto, la ventaja de una resistencia a los impactos algo superior es adquirida en tales copolímeros al precio de considerables pérdidas de otras valiosas propiedades, como dureza y rigidez, por lo cual puede verse que no es posible llegar por este procedimiento a la obtención de polímeros provistos de una combinación óptima de propiedades.

Otra posibilidad de mejorar la resistencia a los impactos de las poliolefinas consiste en mezclar con dichos polímeros de pe

- 3 - 266534



45        pequeña resistencia a los impactos polímeros amorfos o parcialmente  
cristalinos de una baja temperatura de transformación de segundo  
orden. Para conseguir propiedades mecánicas óptimas de estas mez  
clas de polímeros (polyblends) es necesaria una homogeneización  
muy buena de los polímeros empleados. Debido a las distintas pro  
50        piedades físicas de los componentes de la mezcla, la homogeneiza  
ción óptima necesaria es conseguida sólo tomando medidas industria  
les muy costosas. Además, las propiedades mecánicas dependen en  
gran medida de la granulometría y de la estructura granular de  
los polímeros empleados, del aparato mezclador utilizado así como  
de la duración y de la temperatura de mezcla, de modo que, en el  
caso de los poliblands, no se obtiene sino con dificultad una  
55        buena posibilidad de reproducción de las propiedades mecánicas.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse por el pro  
cedimiento Ziegler de polimerización a baja presión mezclas ma  
cromoleculares de elevado punto de fusión y resistentes a los im  
60        pactos mediante polimerización de olefinas con 2 a 18 átomos de  
carbono:

1. polimerizando durante un 50 a 97%, y preferiblemente un 80 a  
95%, del tiempo de polimerización un monómero cuyo copolímero  
tenga un carácter de dureza, y
2. polimerizando durante un 50 a 3%, y preferiblemente un 20 a  
65        5%, del tiempo de polimerización un monómero o una mezcla de  
monómeros, eligiéndose, en el caso de emplearse en la segunda  
fase de polimerización un solo monómero un monómero que como  
homopolímero tenga un carácter de blandura.

70        Si se trabaja por el procedimiento según la invención, se  
obtienen por ejemplo, de volverse a sacar esquemáticamente de la  
mezcla de reacción un determinado peso molecular, aproximadamente  
las siguientes imagenes macromoleculares:

266534



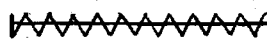
Fase 1 del procedimiento

Fase 2 del procedimiento

Homopolímero duro

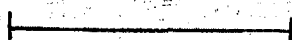
Copolímero blando

75



Al propio tiempo, en la copolimerización estadística según la fase 2 del procedimiento, se forman en pequeña cantidad homopolímeros de los monómeros cada vez empleados

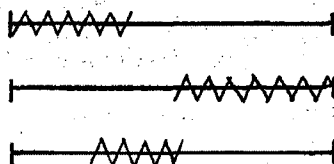
80



Homopolímero duro o blando

Al propio tiempo, en la ejecución de la reacción según el esquema anterior (fase 1 y 2), pueden formarse las macromoléculas siguientes si los macrorradicales son de larga vida:

85



90

Además, según la invención, se puede trabajar de modo que la mezcla de monómeros empleada según la fase 2 del procedimiento tenga una composición constante, o también se puede trabajar de modo que esta mezcla de monómeros tenga una composición que cambie hacia uno u otro lado. Para el caso de ejecutarse la fase 1 del procedimiento como de costumbre, es decir de obtenerse un polímero duro, y polimerizarse a continuación, según la fase 2 del procedimiento según la invención, un monómero que produzca un homopolímero blando, se obtienen aproximadamente, de manera esquemática, las siguientes imagenes macromoleculares

95

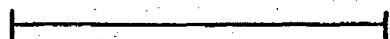
Fase 1 del procedimiento

Fase 2 del procedimiento

monómeros de C<sub>2</sub> (duros)

monómeros de C<sub>6</sub> (blandos)

100







temperatura de congelación se forme también en cantidad suficiente durante la polimerización, esta proporción de polímero le confiere al polímero total una buena resistencia a los impactos a temperaturas iguales o superiores a la temperatura de transformación de segundo orden del copolímero.

135

La cantidad de la parte de polímero que hay que producir, y que confiere la resistencia a los impactos, depende en cada caso del fin de empleo del polímero total. Como las partes blandas de polímero reducen forzosamente, dentro de cierta medida, la dureza del polímero total, se tratará en la práctica de arreglarse con un minimum de proporción productora de resistencia a los impactos. En la mayoría de los casos, para la obtención de una suficiente resistencia a los impactos, deberían bastar cantidades de proporción blanda de polímero de hasta el 15%. Sin embargo, si se quieren obtener materias de una resistencia a los impactos extremadamente elevada, pueden también producirse durante la polimerización cantidades superiores de proporción de polímeros blandos.

140

145

150

Para la obtención de la parte de polímero dura de elevado punto de fusión, son adecuadas todas las olefinas con 2 a 18 átomos de carbono, cuyos puntos de fusión de homopolímero sean superiores a 20° C, y preferiblemente a 100° C. Las mismas pueden ser de cadena tanto recta como ramificada. Para ello, son de considerar esencialmente el eteno, propeno, buteno, 4-metilpenteno-1, 3-metil-buteno-1, 3-metilpenteno-1, 4,4'-dimetilpenteno-1, benzolvinílico y sus homólogos, pudiendo estar substituidos núcleo del fenilo y/o la cadena lateral. Sin embargo, pueden emplearse también alfa-olefinas con substituyentes cíclicos o compuestos cíclicos parcialmente no saturados, como por ejemplo 2,2,1-diciclohepteno-2, y otros.

155

160

Para la producción de la parte de polímero blando son de considerar copolímeros de los monómeros indicados u homopolíme



165

ros de las deseadas bajas temperaturas de transformación de se  
gundo orden. Unos copolímeros adecuados están constituidos, por  
ejemplo, por los monómeros etileno y propileno en la composición  
de 90/10 hasta 10/90% en peso en el polímero, etileno/buteno del  
95/5 hasta 5/95% en peso en el polímero, propileno/buteno del  
95/5 hasta 5/95% en peso en el polímero, etileno/4-metilpenteno-  
1 del 90/10 hasta el 10/90% en peso en el polímero, y otros. Como  
homopolímeros blandos de más baja temperatura de transformación  
de segundo orden son particularmente adecuados el hexeno-1, hep-  
teno-1, octeno-1, 5-fenilpenteno-1, sus homólogos superiores y  
sus derivados, y otros.

175

En ulterior desarrollo del procedimiento según la invención,  
se consigue particularmente conferirles también a polímeros de  
bajo peso molecular y buenas propiedades de fluidez unos buenos  
valores de resistencia a los impactos, ya que, como es sabido,  
las poliolefinas de fácil elaboración y de peso molecular rela-

180

tivamente bajo revelan valores de resistencia a los impactos  
extremadamente bajos. Los bajos pesos moleculares deseados son  
generalmente regulados durante la polimerización mediante un au-  
mento de temperatura y/o regulador y/o cantidades variables de  
contacto. Sin embargo, para la consecución de propiedades mecáni-

185

cas óptimas en los procedimientos según la invención, es conve-  
niente, en la mayoría de los casos, reducir sólo la parte de  
polímero duro, de elevado punto de fusión en su peso molecular.  
Para ello, se dispone en principio de dos medios. Por una parte  
se regula el peso molecular sólo durante la formación de la parte

190

de polímero duro de elevado punto de fusión, por ejemplo con el  
hidrógeno generalmente corriente en la polimerización de Ziegler,  
o bien se polimeriza esta parte de polímero a temperaturas su-  
periores a las de la parte de polímero blando. Sin embargo, es



195 también posible una combinación de ambos procedimientos, así como una adicional regulación mediante el empleo de la cantidad adecuada de contacto.

200 Para el procedimiento según la invención, son de considerar como catalizadores las sales de los elementos de los grupos 4º a 6º del Sistema Periódico de los elementos, como tetracloruro de titanio, y compuestos metalorgánicos de los grupos principales 1º a 3º del Sistema Periódico de los elementos, preferiblemente compuestos alúmino-orgánicos, que pueden también contener halógeno, como por ejemplo monocloruro de dietil-aluminio. Se ejecuta la polimerización en presencia de medios inertes de dispersión. Como  
205 tales, se emplean hidrocarburos, como butano, pentano, hexano, heptano, octano, y sus mezclas, y fracciones de petróleo, como bencina de petróleo, aceite Diesel, hidrocarburos aromáticos y cicloalifáticos.

210 Pueden obtenerse de la siguiente manera catalizadores particularmente ventajosos para el procedimiento según la invención:

1. Se transforma  $TiCl_4$  con compuestos alúmino-orgánicos, preferiblemente monocloruro de dietil-aluminio o sesquicloruro de etil-aluminio, y se separa
- 215 2. el producto sólido de reacción que se ha formado (compuesto  $Ti^{III}$ ) de la mezcla de reacción y se lava
3. el compuesto  $Ti^{III}$  (que contiene compuestos de aluminio todavía no eliminables por lavado) con hidrocarburos como hexano, heptano, etc., y se
- 220 4. emplea el compuesto  $Ti^{III}$  lavado para la polimerización, activándose la polimerización con monocloruro de dietil-aluminio.

En general, las temperaturas de polimerización se encuentran entre 0 y 100º C., y las presiones pueden variar entre la presión normal y 200 atmósferas. El procedimiento según la invención permite por tanto obtener, de manera sencilla, en una sola operación

- 9-266534



225 de polimerización, poliolefinas de gran resistencia a los impac-  
tos incluso a bajas temperaturas y de elevados puntos de fusión,  
de estructura heterogénea y con el carácter de poliblend. Como  
en estos copolímeros, en contraposición a los poliblend, las  
partes de polímero heterogéneas son mezcladas ya durante la poli-  
230 merización en una granulometría primaria de aprox. 50 a 100  $\mu$ ,  
con los procedimientos descritos no se necesita, para la obtención  
de propiedades mecánicas óptimas, homogenización alguna que re-  
quiera el empleo de grandes medios técnicos, quedando asegurada  
además una excelente posibilidad de reproducción de las propie-  
235 dades mecánicas.

El Cuadro adjunto sirve para explicar más detalladamente el  
objeto de la invención



C U A D R O

240	Monómeros (la polimerización se verifica por el procedimiento de baja presión de Ziegler)	Productos obtenidos	Observaciones
245	Conoci dos Mezcla de eteno y de propeno	Homopolímeros de eteno, homopolímeros de propeno, copolímeros estadísticos de eteno y propeno	<u>Ventajas:</u> La pequeña ventaja de una resistencia a los impactos algo mayor se paga con la gran <u>desventaja</u> de la pérdida de dureza y rigidez
250	Conoci dos	Mezclas de poliolefinas con polímeros amorfos o parcialmente cristalinos de baja temperatura de transformación de 2º orden (poliblands)	<u>Inconvenientes:</u> Una peor posibilidad de reproducción de las mezclas, ya que la misma depende de la granulometría, de la estructura granular, del tipo de los aparatos de mezcla empleados así como de la duración y de la temperatura de mezcla.
260	Olefinas con 2-18 átomos de C. en la siguiente polimerización escalonada:	(En el caso de productos de eteno y propeno) Homopolímeros de eteno, homopolímeros de propeno, copolímeros de eteno y propeno en los cuales el segundo componente está incorporado cada vez como bloque al principio o al final o en cualquier punto del copolímero.	<u>Ventaja:</u> 1). Mezcla ideal de los distintos componentes macro moleculares en la misma polimerización, 2) Amplia posibilidad de varicación de las propiedades según la incorporación del bloque del segundo componente; con ello pueden modificarse de la manera deseada por una parte la resistencia a los impactos y, por otra, la rigidez y la dureza.
265	1) Polimerizar durante un tiempo de polimerización un monómero cuyo homopolímero tenga un carácter de dureza (por ejemplo olefinas con 2-18 átomos de C., de cadena recta o ramificada, como eteno, propeno, buteno, 4-metilpenteno-1, 3-metilbuteno-1, 3-metilpenteno-1, 4,4'-dimetilpenteno-1, benzol vinílico, etc.)		
270	2) Polimerizar un 50-3% (20-5%) del tiempo de polimerización un monómero o mezcla de monómeros, eligiéndose, de polimerizarse un solo monómero, un monómero cuyo homopolímero tenga un carácter de blandura. (Copolímeros de los monómeros mencionados para la fase I u homopolímeros constituidos por *)		*) hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, 5-fenilpenteno-1, etc., y precisamente en la relación de 95:5 hasta 5:95).
275			
280			
285			
290			

266534



Los Ejemplos siguientes explican, aunque no limitan, el procedimiento según la invención:

295

Ejemplo 1

300

305

310

315

En un matraz de 4 cuellos de una capacidad de 2 litros, provisto de agitador y de tubos de introducción de etileno, propileno y nitrógeno y respectivamente hidrógeno, se vierte 1 litro de una fracción de aceite Diesel libre de azufre, oxígeno y olefinas, de campo de ebullición comprendido entre 190 y 250° C. Luego se elimina el aire contenido en el matraz con hidrógeno y simultáneamente se calienta a 80° C. Después de añadir 10 mM de tricloruro de titanio, obtenido partiendo de tetracloruro de titanio por reducción con compuestos alúmino-orgánicos y 20 mM de monocloruro de dietil-aluminio, se introducen durante 170 minutos aproximadamente 60 NL/hora de etileno y 9 NL/hora de hidrógeno. Luego, durante 20 minutos, se reduce la cantidad de etileno introducida de 60 NL/hora a 54 NL/hora, mientras que al propio tiempo se introduce poco a poco, en cantidad creciente, propileno desde 0 NL/hora hasta 6 NL/hora. Durante ese tiempo, se conserva la dosificación de aprox. 9 NL/hora de hidrógeno. Entonces se añaden simultáneamente, durante otros 10 minutos, 54 NL/hora de etileno, 6 NL/hora de propileno y aprox. 9 NL/hora de hidrógeno a 80° C. y se interrumpe a continuación la polimerización mediante adición de 30 ml de n-butanol. En atmósfera de nitrógeno, se lava 3 veces con agua caliente (aprox. 40° C), se filtra por aspiración el polímero y se seca en el vacío a 40°. Se obtienen así 154 g de polietileno de las siguientes propiedades:



320

		<u>Muestra</u>	<u>Método de examen</u>
Densidad	0,960 g/cm <sup>3</sup>	Placa prensada	Balanza de Mohr
red	1,6	Solución	Viscosímetro capi lar
Indice de fusión	19,5 g/10'	Polvo	ASTM 1238-52 T con carga de 5 kgs.

325

Dureza a la presión de bola 10 y 60"	552/477 kg/cm <sup>2</sup>	Placa prensada	DIN 57 302
--------------------------------------	----------------------------	----------------	------------

330

Resistencia al impacto de mues tra entallada	4,8 cm kg/cm <sup>2</sup>	Placa prensada	DIN 53 453
---	---------------------------	----------------	------------

Contenido de propileno	0,7% en peso		Análisis IR
------------------------	--------------	--	-------------

Ejemplo 2

335

En el aparato descrito en el Ejemplo 1, se vierte 1 litro de xilol, se desplaza con nitrógeno el aire y se calienta a 80° C. Después de añadir 10 mM de tricloruro de titanio y 20 mM de monocloruro de dietil-aluminio, se introducen durante 180 minutos, simultáneamente, 60 NL/hora de etileno y aprox. 7 NL/hora de hidróge

340

no. Durante los 10 minutos siguientes se baja poco a poco la cantidad alimentada de etileno de 60 NL/hora a 54 NL/hora y al propio tiempo se alimenta, propileno, aumentando progresivamente de 0 NL/hora a 6 NL/hora. Durante este período se mantiene la dosificación de 7 NL/hora de hidrógeno. Después de otros 10 minutos de po

345

limerización (54 NL/hora de etileno, 6 NL/hora de propileno, 7 NL/hora de hidrógeno) se interrumpe la polimerización mediante la adición de 30 ml de n-butanol y se prepara como se describe en el Ejemplo 1. Se obtiene 160 g de un copolímero heterogéneo constituido esencialmente por polietileno, cuyas propiedades se determinan de la manera indicada en el Ejemplo 1.

350

Densidad	0,964 g/cm <sup>3</sup>		
red.	2,0		
Dureza a la presión de bola 10 y 60"	620/525 kg/cm <sup>2</sup>		

- 13 - 266534



- 355 Resistencia al impacto de una muestra entallada a 20º C. 7,1 cm kg/cm<sup>2</sup>
- Indice de fusión i<sub>5</sub> 7,1 g/10'
- Contenido de propileno 0,3% en peso

360 Ejemplo 3

En el aparato descrito en el Ejemplo 1 se vierte 1 litro de una fracción de aceite Diesel cuyo campo de ebullición está comprendido entre 190 y 250º C., se desplaza el aire con hidrógeno, se calienta a 80º C., se añaden 10 mM de tricloruro de titanio y 20 mM de sesquicloruro de dietil-aluminio y se introducen durante 185 minutos 60 NL/hora de etileno así como 9 NL/hora de hidrógeno. Después, se introducen simultáneamente durante otros 15 minutos 48 NL/hora de etileno, 12 NL/hora de buteno-1 y 9 NL/hora de hidrógeno, interrumpiéndose por fin la polimerización y preparándose el polímero como ya se ha descrito. Se obtienen 165 g de un copolímero de estructura heterogénea con proporción prevalente de polietileno.

- 365 Densidad 0,964 g/cm<sup>3</sup>
- red. 1,6
- 375 Dureza a la presión de bola 10 y 60" 645/555 kg/cm<sup>2</sup>
- Indice de fusión i<sub>5</sub> 21,9 g/10'
- Contenido de buteno 0,4% en peso
- Resistencia al impacto de una muestra entallada 4,6 cm kg/cm<sup>2</sup>

380 Ejemplo 4

Un aparato para la producción continua de los polímeros según la invención se compone de una caldera de polimerización de 150 litros que comunica, a través de una válvula reguladora de nivel, con una caldera de polimerización de 500 litros. En la caldera de 150 litros se introducen en 100 litros de bencina de petróleo (p.e. 60 - 90º C), en los cuales se encuentran 10 mMol/litro de

- 385



266534

390 triclóruo de titanio y 20 mMol/litro de monocloruro de dietil-  
 aluminio, a 40° C., 3 kg horarios de una mezcla constituida por par-  
 tes en peso iguales de etileno y de propileno. Mediante una bomba  
 de émbolo se bombean además en esta caldera, cada hora, 100 litros  
 de bencina de petróleo, en los cuales están contenidas 10 mMol/li-  
 tro de triclóruo de titanio y 20 mMol/litro de monocloruro de die-  
 til-aluminio, mientras desde la válvula de regulación de nivel en-  
 tran cada hora, en la caldera de 500 litros, 100 litros de suspen-  
 sión. En la caldera de 500 litros se encuentran 300 litros de ben-  
 cina de petróleo (p.e. 60 - 90° C), 3 mol de triclóruo de titanio  
 y 6 mol de monocloruro de dietil-aluminio. A 85° C, se introducen  
 en esta caldera, cada hora, 15 kg de etileno y 240 Nl de hidrógeno,  
 sacando cada vez 100 litros de la suspensión a través de una válvu-  
 la de regulación de nivel. Después de hacer subir la presión a 4,5  
 atmósferas relativas, se mantiene esta presión sacando gas residual.  
 De la suspensión sacada se obtienen por la preparación corriente,  
 cada hora, 17 - 18 kg de polietileno que contiene un 15% aproxima-  
 damente de copolímero.

405 Este producto posee las siguientes propiedades:

Densidad	0,944 g/cm <sup>3</sup>
Indice de fusión $i_5$	20 g/10'
Dureza a la presión de bola 10 y 60"	380/290 kg/cm <sup>2</sup>
Resistencia al impacto de una mues- tra entallada, a 20° C	9,2 cm kg/cm <sup>2</sup>
Contenido de propileno	8%

410

Cuadro 1

Cambio de la resistencia al impacto de polietileno de una muestra entallada con el indice de fusión

269534



Indice de fusión según ASTM 1238-52 T con carga de 5-kg      Resistencia al impacto de una muestra entallada de la placa prensada, medida según DIN 53453 en cm kg/cm<sup>2</sup> a 20° C

420	20	2
	10	3
	5	4
	1,5	6
	0,3	12

Cuadro 2

425 Cambio de los valores mecánicos de polietileno por copolimerización estadística con buteno-1

	Cantidad de buteno-1 introducida por polimerización %	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia de rotura kg/cm <sup>2</sup>	Dureza a la presión de bola kg/cm <sup>2</sup>
430	2,3	0,948	225	428	446
	4,5	0,950	206	405	415
	5,2	0,936	147	332	283
	8,2	0,932	125	259	265
435	14,8	0,922	91	190	185
	19,3	0,916	72	137	150

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 16 de Abril de 1960, bajo el número F 31 016 IVb/39 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

440 REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de mezclas macromoleculares resistentes a los impactos y de elevado punto de fusión por polimerización de olefinas con 2 a 18 átomos de carbono, por el procedimiento de polimerización de Ziegler de baja presión, caracterizado por

1. polimerizarse durante un 50 - 97%, y preferiblemente un 80 - 95% del tiempo de polimerización un monómero cuyo homopolímero tiene un carácter de dureza, y
2. polimerizarse durante un 50 - 3%, y preferiblemente un 20 - 5% del tiempo de polimerización un monómero

266534



o una mezcla de monómeros, eligiéndose, en el caso de emplearse un solo monómero en la segunda fase de polimerización, un monómero que como homopolímero tiene un carácter de blandura.

455 2). Procedimiento para la obtención de mezclas macromoleculares resistentes a los impactos y de elevado punto de fusión por polimerización de olefinas, con 2 a 18 átomos de carbono, por el procedimiento de polimerización de Ziegler de baja presión, caracterizado por

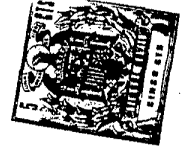
- 460
1. polimerizarse durante un 50 - 97%, y preferiblemente un 80 - 95% del tiempo de polimerización, etileno, y
  2. polimerizarse durante un 50 - 3%, y preferiblemente un 20 - 5%, del tiempo de polimerización una mezcla de etileno y propileno.

465 3). Procedimiento para la obtención de mezclas macromoleculares resistentes a los impactos y de elevado punto de fusión por polimerización de olefinas con 2 a 18 átomos de carbono por el procedimiento de polimerización de Ziegler de baja presión, caracterizado por

- 470
1. polimerizarse propileno durante un 50 - 97%, y preferiblemente un 80 - 95%, del tiempo de polimerización, y
  2. polimerizarse una mezcla de etileno y propileno durante un 50 - 3%, y preferiblemente un 20 - 5%, del tiempo de polimerización.

475 4). Procedimiento para la obtención de mezclas macromoleculares resistentes a los impactos y de elevado punto de fusión por polimerización de olefinas con 2 a 18 átomos de carbono, por el procedimiento de polimerización de Ziegler de baja presión, caracterizado por

- 480
1. polimerizarse etileno durante un 50 - 97%, y preferiblemente un 80 - 95% del tiempo de polimerización, y



2. polimerizarse una mezcla de eteno y de buteno-(1) durante un 50 - 3%, y preferiblemente un 20 - 5%, del tiempo de polimerización.

485 5). Procedimiento para la obtención de mezclas macromoleculares resistentes a los impactos y de elevado punto de fusión por polimerización de olefinas con 2 a 16 átomos de carbono, por el procedimiento de polimerización de Ziegler de baja presión, caracterizado por

490 1. polimerizarse propileno durante un 50-97%, y preferiblemente un 80-95%, del tiempo de polimerización,  
y  
2. polimerizarse una mezcla de eteno y buteno-(1) durante un 50-3%, y preferiblemente un 20-5%, del  
495 tiempo de polimerización.

6). PROCEDIMIENTO DE OBTENCION POR EL METODO DE BAJA PRESION DE COPOLIMEROS DE OLEFINAS DE ESTRUCTURA HETEROGENEA.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus hojas.

Madrid, 13 de Abril de 1.961

