

200000

13 AR



**PATENTE DE INVENCION**

=====

**M E M O R I A     D E S C R I P T I V A**

**S o b r e :**

" UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN POLIMERO DE PROPILENO QUE REGULA LA CANTIDAD DE POLIMERO PENTANO-SOLUBLE Y SU INDICE DE FUSION ".

-----

Solicitante: SUN OIL COMPANY, (Sociedad de New-Jersey), domiciliada en 1608 Walnut Street, PHILADELPHIA, Pennsylvania, Estados Unidos de América.

-----

Inventores: Louise D. Hague, James L. Jezl y Habet M. Khelghatian, todos ellos de nacionalidad norteamericana.

-----

266550

13A



Esta invención se refiere a un proceso para la polimerización de propileno, y más en particular a un método para reducir la cantidad de polímero de bajo peso molecular formado en la reacción al mismo tiempo que se reduce la formación de polímeros de peso molecular muy alto.

En la polimerización de propileno catalizado por un catalizador complejo coordinado, como por ejemplo, un complejo de tricloruro de titanio y un alquilo de aluminio, u otros catalizadores complejos como por ejemplo, los relacionados en las páginas 352 a 361 de "Linear and Stereoregular Addition Polymers" por Gaylord and Mark (Interscience Publishers, New York, 1959), se producen polímeros de pesos moleculares y estructuras moleculares variables.

Una parte del propileno se convierte en un polímero no-cristalino de bajo peso molecular el cual es soluble en pentano hirviendo. Este polímero no tiene aplicaciones conocidas, de manera que debe ser tratado como un subproducto sin aplicación. El polímero insoluble en pentano hirviendo contiene algunos polímeros solubles en heptano hirviéndolo. El polímero soluble en heptano no es deseable en el producto final, ya que tiende a elevar el punto de fragilidad del polímero y afecta adversamente la resistencia mecánica. El polímero insoluble en pentano hirviendo también contiene polímero insoluble en heptano de pesos moleculares variables, que van desde polímeros de peso molecular intermedio con un peso molecular de unos 150,000 a polímeros con pesos moleculares que pasan de 500,000. Si el producto polímero contiene demasiado polímero de peso molecular muy

266550



30. alto, es sumamente difícil de extrusionar. La extrusionabilidad del polímero se mide por el índice de fusión (M.I.) determinado por la condición E de la norma ASTM D-1238-57T, excepto que se emplea una temperatura de 230°C. en lugar de 190°C. Para el moldeo por inyección el índice de fusión debería ser de 0,5 á 2, para la fabricación de película debería ser de 2 á 4, y para la fabricación de fibra debería ser de unos 4 a unos 10.

40. El problema con que se enfrenta el fabricante de polipropileno, por consiguiente, es de doble control la producción de manera que se reduzca la producción de subproductos de polímeros, sin aplicación solubles en pentano y polímeros indeseables solubles en heptano, y reducir la formación de polímeros de pesos moleculares muy altos, de manera que se produzca un polímero con un índice de fusión deseable.

45. Nosotros hemos descubierto ahora que la producción de polímero soluble en pentano y en heptano puede reducirse a una cifra muy baja si el propileno es polimerizado en presencia de un líquido inerte disolvente del propileno y un catalizador formado por la unión de un alquilo de aluminio o de un monocloruro de alquilo de aluminio con un éter glicol, y uniendo entonces el compuesto con un cloruro de titanio, preferiblemente tricloruro de titanio, aunque puede usarse tetracloruro de titanio. Este sistema de catalizar aumenta aparentemente el peso molecular total del polímero dado que 50. el índice de fusión del polímero insoluble en pentano es menor que el del polímero producido en las mismas condiciones, en presencia del éter de glicol. En la mayor parte de los casos el polímero, aunque puede ser adecuado para el moldeo 55.



266530

60. por inyección, tiene un índice de fusión demasiado bajo para la fabricación de películas y fibras.

65. La proporción atómica del aluminio al titanio en el sistema catalizador debería ser de 1 : 1 hasta 10 : 1, preferiblemente de 2:1 á 6:1. La proporción atómica del oxígeno de éter al aluminio debe ser inferior a 2:3 puesto que en proporciones mayores el índice de reacción desciende rápidamente, y a una proporción de 1:1 no tiene lugar la polimerización. Con preferencia, la proporción de oxígeno y aluminio vá desde 1:200 hasta 1:2. Una de las condiciones de la reacción incluye una temperatura entre 70. 30°C y 200°C., preferiblemente entre 70°C y 90°C. y presiones suficientes para mantener una concentración de propileno en el disolvente de 15% a 60% para permitir que la reacción proceda con una rapidez deseable. El disolvente es con preferencia una fracción de hidrocarburo, como por ejemplo, 75. el hexano, heptano, isooctano o tolueno, o mezclas de los mismos. La reacción debe llevarse a cabo en condiciones anhidras. En cuanto al compuesto de aluminio, se prefiere el trietilo de aluminio o el cloruro de dietilo de aluminio, pero otros alquilo de aluminio tales como el tripropilo de 80. aluminio o el triisobutilo de aluminio pueden usarse también.

85. El sistema catalizador se prepara preferentemente añadiendo primero el éter de glicol y el alquilo de aluminio al disolvente, después se somete a presión el reactivo con propileno y finalmente se añade cloruro de titanio, ya que el catalizador preparado de ésta manera parece ser algo más activo que el catalizador preparado añadiendo los componen-



26655013A

90. tes catalizadores en otro orden. El efecto del éter de glicol al suprimir la formación de polímero pentano-y heptano-soluble es evidente, sin embargo, cualquiera que sea el orden de adición de los componentes del catalizador.

95. Con objeto de demostrar los resultados obtenidos al reducir la producción de polímero soluble en pentano, se exponen los datos de las pruebas de una serie de polimerizaciones de propileno en la siguiente tabla.

100. El éter A era tetrahidrofurano, el éter B era éter isopropilo; el éter C era éter etilo; el éter D era éter metilo; el éter E era éter dietileno glicol dimetilo, y el éter F era éter etileno glicol dimetil. El disolvente H era heptano normal y el disolvente I era una mezcla de isoocitanos, estando ambos completamente libres de oxígeno. Todas las polimerizaciones fueron llevadas a cabo a 70°C. y a una presión de 150 libras por pulgada cuadrada durante un periodo de 4 horas, después del cual el catalizador fué desactivado añadiéndole metanol. Los compuestos de titanio y de aluminio usados fueron un tricloruro de titanio reducido y el trietilo de aluminio, habiendo una cantidad de cloruro de titanio en cada ejemplo de 0, 03 gramos por 100 ml de disolvente. Las proporciones atómicas de aluminio a titanio a oxígeno de éter fueron como se indican en la tabla. En las pruebas 1 a 8, 11 y 12 no se utilizó hidrógeno con el disolvente; en la prueba 9 el disolvente contenía 15 partes por millón de hidrógeno, y en la prueba 10 el disolvente contenía 45 partes por millón de hidrógeno. Como las pruebas en las que se obtuvieron los datos de la table se hicieron en bancos a escala, los componentes catalizadores fueron mez-

105.

110.

115.



266550<sup>13A</sup>

clados "in situ" con el reactivo. En la práctica comercial se prefiere mezclar de antemano los componente catalizados con un hidrocarburo inerte para formar una mezcla convenientemente concentrada, y luego se añade suficiente mezcla al agente de la reacción en el reactor para obtener la concentración catalizadora deseada.

T A B L A I

Ensa- yo N°	Disol- vente.	Eter.	Proporción Al:Ti:O	%Producto Soluble C5	Producto inso- luble C5%de C7 soluble	
125.	1	H	Nada	4:1:0	17.5	3.4
	2	H	A	4:1:2	14.6	3.0
	3	H	B	4:1:2	19.4	3.8
	4	H	C	4:1:2	25.6	2.9
130.	5	H	E	4:1:2	4.1	1.4
	6	I	Nada	4:1:0	19.6	7.8
	7	I	A	4:1:2.3	15.6	3.9
	8	I	E	4:1:2:4	4.2	1.3
	9	I	E	4:1:2.4	3.6	1.8
135.	10	I	E	4:1:2.4	4.5	
	11	I	D	4:1:2.2	15.3	
	12	I	F	4:1:2.3	7.3	

Como puede verse de los datos que anteceden, solo los éteres de glicol son eficaces para cortar la formación de polímero soluble en pentano de forma que no exceda de un 8% del producto total, y para reducir el porcentaje de polímero soluble en heptano en el pentano insoluble a menos del 2%.

En otras series de ensayos usando como éter un éter dimetilo un glicol polietileno con un peso molecular de 1.000,



13 ABE

266550

145. se obtuvieron los siguientes resultados. Las condiciones fueron como las descritas antes, excepto que la concentración de  $TiCl_3$  fué aumentada a 0,06 gramos por 100cc de disolvente.

T A B L A II

150.	Proporción <u>Al/Ti/O</u>	<u>% de C5 soluble</u>	<u>C5 Insoluble % de C7 Insoluble</u>
	2/1/0	24.3	91.8
	2/1/0.28	7.6	97.5

En otros ensayos posteriores, usando como éter un éter dimetilo de glicoles de polietileno con pesos moleculares de 300 y 600, se obtuvieron los siguientes resultados.

155. de 300 y 600, se obtuvieron los siguientes resultados.

T A B L A III

	<u>Eter</u>	Proporción de <u>Al/Ti/O</u>	<u>% de C5 soluble</u>	<u>% de C7 insoluble en C5 insoluble.</u>
	Nada	2/1/0	24.3	91.8
	300 MW	2/1/0,28	2.9	97.0
160.	Nada	4/1/0	19.8	92
	600 MW	4/1/2.2	6.3	98.1

Con objeto de ilustrar otros sistemas de catalizar que entran dentro del ámbito de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos:

165.

E J E M P L O I

Un sistema catalizador se obtiene suspendiendo triclóruo de titanio en n-heptano, añadiendo dicloruro de etilo de aluminio, dejándolo en reposo durante una hora, y añadiendo trietilo de aluminio, la proporción molde triclóruo de titanio a dicloruro de aluminio etil a trietilo de aluminio es de 1:1:2: Entonces se añade cantidad suficiente del sistema catalizador a un reactor de presión que consiene isoocta-



266550

- no como un agente de reacción para obtener una concentración catalizadora de 0,005 libras de tricloruro de titanio por galón de agente reactivo. La temperatura es graduada a 70°C.
175. y el vaso es sometido a presión con propileno hasta una presión de 140 libras por pulgada cuadrada. La polimerización empieza inmediatamente. Después de 8,3 horas, el exceso de propileno es eliminado, se añade metanol para destruir la actividad catalizadora, y los contenidos de reactivo son separados. Se recuperan 8,6 libras de polímero sólido, por galón de mezcla reactiva de las que 8,0% son solubles en n-heptano hirviendo. 1,5 libras de polímero soluble en pentano por galón son recuperadas del agente reactivo, o alrededor del
180. 15% del propileno que entró en reacción.
- 185.

- Si el procedimiento anterior se repite, con la adición de 003 libras por galón de éter dimetil dietileno glicol a la mezcla reactiva antes de la polimerización, el polímero total soluble en pentano es reducido al 3,0% y el porcentaje de polímero soluble en heptano en el polímero sólido es reducido al 1,8%.
- 190.

E J E M P L O   I I

- El procedimiento del Ejemplo I es repetido excepto que el tetracloruro de titanio se substituye por tricloruro de titanio. Sin el éter de glicol el producto es soluble en pentano en un 25%, y la fracción insoluble en pentano contiene un 6% de propileno soluble en heptano. Con la adición del éter de glicol al sistema catalizador, el producto contiene solamente un 5,5% de solubles en pentano, y los solubles en heptano son reducidos al 2% del producto sólido.
- 195.
- 200.



26655 01 8 ABR

205. Como puede observarse de lo que antecede, los éteres de glicol son únicos en su capacidad de reducir grandemente la formación de polipropileno soluble en pentano y soluble en heptano, cuando se usa en unión de un catalizador de polimerización de cloruro de titanio y alkilo de aluminio.

210. Aún cuando los polímeros hechos como antes se ha descrito eran adecuados para la mayor parte de los moldeados por inyección, su índice de fusión era demasiado bajo para la fabricación de películas y fibras, con la excepción de las clases hechas utilizando hidrógeno en el reactivo. Se sabe que el peso molecular del polímero producido usando un catalizador  $TiCl_3$ -Aluminio-alkil puede ser reducido, y el índice de fusión ser aumentado en correspondencia, añadiendo hidrógeno a la zona de reacción durante la polimerización. El aumento del índice de fusión es, sin embargo, acompañado por un alza en el porcentaje de solubles en heptano en el polímero insoluble en pentano, que no es deseable, puesto que, el polímero cuando se  
220. moldea en artículos tales como tuberías, etc., es muy quebradizo.

225. Es de esperar, por tanto, que si el propileno se polimerizase en la presencia de un catalizador de cloruro de éter-aluminio alkil-titanio y en presencia de hidrógeno, que el hidrógeno cancele el efecto del éter en la formación de polímeros de peso molecular muy alto y que cancele también su efecto suprimiendo la formación de polímero soluble en heptano, de manera que el efecto neto de tener presentes tanto al hidrógeno como al



28855 @ 3 AB

230. éter durante la polimerización sería el mismo que si ninguno de los dos estuviera presente. Se ha determinado ahora experimentalmente que ésto no sucede así. Si el hidrógeno está presente en la cantidad de 5 a 100 partes por millón de peso, basado en el peso del disolvente, durante la polimerización con el catalizador que contiene éter, el hidrógeno tiene un efecto muy pequeño en la formación de polímero soluble en pentano o en heptano, pero aparece la existencia de sinergismo entre el éter y el hidrógeno al suprimir la formación de polímero de peso molecular muy alto,
235. puesto que, por sorprendente que parezca, el índice de fusión del polímero es aumentado considerablemente sobre el obtenido cuando se usa hidrógeno en ausencia del éter.
- 240.

Este efecto realmente sorprendente fué demostrado en una serie de ensayos, de los que se dan datos en la siguiente tabla. La temperatura y la presión durante la polimerización fueron 70°C y 150 libras por pulgada cuadrada respectivamente. En los dos primeros ensayos el éter fué el éter dimetil de glicol tetraetileno y el componente de titanio del catalizador fué un  $TiCl_3$  de aluminio reducido, que había sido tratado para reducir su cristalinidad a un valor bajo. En el tercer ensayo el compuesto de titanio fué un  $TiCl_3$  cristalino de titanio reducido y el éter fué el éter dimetil de glicol dietileno. En los cuatro últimos ensayos el éter fué también el éter dimetil de glicol dietileno pero el compuesto de titanio fué un  $TiCl_3$  cristalino de hidrógeno reducido. En todos los ensayos el componente de aluminio del catalizador fué aluminio trietil.

245.

250.

255.



28655013

T A B L A IV

	<u>TiCl<sub>3</sub></u> <u>g/100cc</u>	<u>Proporción</u> <u>Al/Ti/O</u>	<u>ppmh<sup>2</sup></u>	<u>Producto total</u> <u>de C5 soluble</u>	<u>Polímero inso-</u> <u>luble C5; % C7</u> <u>insoluble M.I.</u>	
260.	0.0225	2/1/0	22	36.2	83.5	0.55
	0.0225	2/1/.33	22	13.8	95.1	1.46
	0.0225	2/1/.11	22	6.1	94.1	2.30
	0.045	2/1/0	44	20.2	89.0	2.32
265.	0.045	2/1/.11	44	7.4	93.5	4.91
	0.067	2/1/0	66	20.4	87.6	5.48
	0.067	2/1/.055	66	6.9	94.0	7.69

Como puede observarse de lo que antecede es posible controlar el índice de fusión en cualquier valor deseado, al

270. mismo tiempo que se conserva la ventaja de una producción baja y soluble de C5 y C7, llevando a cabo la polimerización de la presencia de hidrógeno y en la presencia de un catalizador de glicol éter-aluminio cloruro de titanio-alkil. También es digno de observar que solamente se requiere una pequeña cantidad de éter glicol para producir éste efecto.

275.

Como se ha mencionado anteriormente aunque el orden de adición de los ingredientes catalizadores al reactor no afecta el carácter del producto en ningún grado importante, tiene sin embargo, un efecto sobre el índice de la reacción.

280. La importancia de añadir tanto el éter de glicol como el alkilo de aluminio al reactor antes de añadir el tricloruro de titanio se vé en los siguientes datos, obtenidos en una serie de ensayos usando un sistema catalizador de éter dimetil-tricloruro dietil cloruro-titanio de glicol dietileno a un ni-

285. vel de 0,07 gramos de TiCl<sub>3</sub> por 100 cc. en una proporción



26655013 AB

mol Al/Ti/O de 2/1/0,24. El componente titanio del catalizador fué un  $TiCl_3$  cristalino de hidrógeno-reducido. La polimerización tuvo lugar a 70°C y a 150 libras por pulgada cuadrada.

290.

T A B L A V

	<u>Orden de adición de los reactivos al disolvente</u>				<u>Produccion total de C5 soluble</u>	<u>Cantidad en libras de C5 insoluble por galon a h</u>
	<u>1º</u>	<u>2º</u>	<u>3º</u>	<u>4º</u>		
	Eter	$AlEt_2Cl$	$C_3$	$TiCl_3$	5.9	0.09
	Eter	$AlEt_2Cl$	$TiCl_3$	$C_3$	5.0	0.08
295.	Eter	$(AlEt_2Cl + TiCl_3)$		$C_3$	5.2	0.05
	Eter	$TiCl_3$	$AlEt_2Cl$	$C_3$	4.8	0.05
	$AlEt_2Cl + TiCl_3$		Eter	$C_3$	6.3	0.05
	Eter	$TiCl_3$	$C_3$	$AlEt_2Cl$	8.0	0.02

Los anteriores datos fueron obtenidos en un banco de trabajo a escala en el que fué imposible medir con precisión las cantidades de éter glicol en las proporciones Al:O de menos de 2:055. En una instalación piloto de trabajo posteriormente, sin embargo, se encontró que se podían usar proporciones mucho mayores de aluminio a oxígeno. En éstas proporciones más elevadas se encontro que la obtención de polímero atáctico podía ser mantenida en los mismos valores bajos que cuando se usaban proporciones bajas, y que el índice de reacción era substancialmente más elevado que cuando se operaba en proporciones bajas. Los resultados de los ensayos típicos en la instalación piloto se consignan en la siguiente tabla. Las condiciones de funcionamiento fueron 160°F; presión 100 libras por pulgada cuadrada de propileno, con 20 partes por millón de hidrógeno presente, basado en el peso del disolvente, que fué el hexano. El componente de alumi-

200.

305.

310.

266550



315. nio del catalizador fué el cloruro dietil de aluminio y el componente de titanio fué fundamentalmente un tricloruro de aluminio no-cristalino de aluminio reducido. El éter de glicol fué el éter dimetil dietileno glicol.

T A B L A VI

	<u>TiCl3 libras por galón</u>	<u>Proporción atómica Al:Ti:O</u>	<u>Indice de reacción libras galones horas</u>	<u>Producción de C5 soluble</u>
	0.002	2:1:0	.245	12.6%
	0.004	2:1:0.24	.150	3.1%
	0.004	2:1:0.18	.265	4.1%
	0.0035	2:1:0.12	.450	2.0%
325.	0.003	2:1:0.06	.462	3.6%
	0.003	1.3:1:0.06	.533	1.5%
	0.003	1.3:1:0.03	.510	2.0%
	0.003	1.3:1:0.015	.562	2.1%

330. Esta solicitud es una continuación-en-parte de muestra solicitud copendiente número de Serie 44.520, presentada en 22 de Julio de 1960 en U.S.A. que a su vez era una continuación-en-parte de la solicitud número de Serial 831.060, presentada el 3 de Agosto de 1959.

N O T A

335. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, con Prioridad de la Patente norteamericana de fecha 18 de Enero de 1961, Serial nº 83.370, deberá recaer sobre: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN POLIMERO DE PROPILENO QUE REGULA

340. LA CANTIDAD DE POLIMERO PENTANO-SOLUBLE Y SU INDICE DE FUSION", de acuerdo con las características esenciales de las siguientes:

266550

13 ABR



REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, que comprende un sistema catalizador consistente esencialmente en un compuesto seleccionado del grupo consistente en tetracloruro de titanio y tricloruro de titanio; un compuesto órgano-aluminio seleccionado del grupo consistente en alquilos de aluminio y monocloruros de aluminio alquil; y un éter de glicol, dispersado en un agente reactivo de hidrocarburo inerte, en el que la proporción atómica de aluminio a titanio va desde 1:1 a 10:1 y la proporción atómica de aluminio de éter de oxígeno va desde 200:1 a 3:2.

2ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, según reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende el sistema catalizador conforme a la reivindicación 1 en el que el cloruro de titanio es tricloruro de titanio.

3ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque comprende el sistema catalizador conforme a la reivindicación 2ª en el que el compuesto de aluminio es trietil aluminio.

4ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, según reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, en la que el compuesto de aluminio es el dietil cloruro de aluminio.



268550 3 AB

375. 5ª.- Un procedimiento de fabricación de un polimero de propileno que regula la cantidad de polimero pentano-soluble y su indice de fusión, de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el éter de glicol es el éter dimetil de glicol dietileno.

380. 6ª.- Un procedimiento de fabricación de un polimero de propileno que regula la cantidad de polimero pentano-soluble y su indice de fusión, conforme a la reivindicación 4, en la que el éter de glicol es éter dimetil de glicol dietileno.

385. 7ª.- Un procedimiento de fabricación de un polimero de propileno que regula la cantidad de polimero pentano-soluble y su indice de fusión, conforme a la reivindicación 3, en la que el éter de glicol es eter dimetil de glicol tetraetileno.

390. 8ª.- Un procedimiento de fabricación de un polimero de propileno que regula la cantidad de polimero pentano-soluble y su indice de fusión, conforme a la reivindicación 4 en el que el éter de glicol es el éter dimetil de glicol tetraetileno.

395. 9ª.- Un procedimiento de fabricación de un polimero de propileno que regula la cantidad de polimero pentano-soluble y su indice de fusión, según anteriores reivindicaciones caracterizado por preparar un sistema catalizador que comprende el añadir a un agente reactivo de hidrocarburo inerte, en primer lugar, un éter de glicol, en segundo lugar, un compuesto seleccionado del grupo consistente en alquilos de aluminio y monocloruros dialkil de aluminio; y en tercer lugar, un



26655013

400. compuesto seleccionado del grupo consistente en tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio y en el que la cantidad de cada compuesto que se añade es tal que la proporción atómica de aluminio a titanio va desde 1:1 a 10:1 y la proporción atómica de aluminio a oxígeno de éter va desde 200:1 a 3:2.

405. 10ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, según reivindicaciones anteriores, que comprende el poner en contacto el propileno a una temperatura desde 30°C hasta 200°C con un sistema catalizador consistente esencialmente en un haluro seleccionado del grupo consistente en tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio, un compuesto órgano-aluminio seleccionado del grupo consistente en alquilos de aluminio y monocloruros de aluminio dialkil y un éter de glicol disperso en un medio reactivo de hidrocarburo inerte, en el que la proporción atómica de aluminio a titanio va desde 1:1 a 10:1 y la proporción atómica de aluminio a oxígeno de éter va desde 200:1 a 3:2 y se recupera un polímero sólido predominantemente isotáctico de propileno.

410. 11ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 10 en el que el haluro es tetracloruro de titanio.

415. 12ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 11ª,

420.



266550

en el que el compuesto de aluminio es trietilo de aluminio.

430. 13ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 11ª en el que el compuesto de aluminio es monocloruro dietil de aluminio.

435. 14ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 12ª en la que el éter de glicol es el éter dimetil de glicol dietileno.

440. 15ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 13ª en el que el éter de glicol es el éter dimetil de glicol dietileno.

445. 16ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 12ª, en la que el éter glicol es el éter dimetil de glicol tetraetileno.

450. 17ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 13ª en la que el éter glicol es el éter dimetil de glicol etileno.

455. 18ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a las reivindicacio-



13 ABR. 1964  
266550

- nes anteriores, que comprende el poner en contacto propileno a una temperatura desde 30°C a 200°C con un sistema catalizador consistente esencialmente en un haluro seleccionado del
460. grupo consistente en tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio; un compuesto de órgano-aluminio seleccionado del grupo consistente en alquilos de aluminio y cloruros de alquilo-aluminio, y un éter de glicol disperso en un medio reactivo de hidrocarburo inerte, en la presencia de 5 a 100 partes por millón de peso, basado en el medio reactivo, de hidrógeno molécula, siendo la proporción atómica de aluminio a titanio 1:1 a 10:1, y la proporción atómica de aluminio a oxígeno de éter de 200:1 a 3:2, y recuperando un polímero de propileno sólido, predominantemente isotáctico.
465. 19ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 18ª en el que el haluro es tricloruro de titanio.
470. 20ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 19 en el que el compuesto de aluminio es trietilo de aluminio.
475. 21ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 19ª en el que el compuesto de aluminio es monocloruro dietil de aluminio.
480. 22ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación
- 485.

26655 108 ABR



20 en el que el éter de glicol es el éter dimetil de glicol dietileno.

490. 23ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 21, en el que el éter de glicol es el éter dimetil de glicol dietileno.

495. 24ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 20 en el que el éter glicol es el éter dimetil de glicol tetraetileno.

500. 25ª.- Un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que regula la cantidad de polímero pentano-soluble y su índice de fusión, conforme a la reivindicación 21 en el que el éter glicol es el éter dimetil de glicol de etileno.

505. 26ª.- UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN POLI-MERO DE PROPILENO QUE REGULA LA CANTIDAD DE POLIMERO PENTANO-SOLUBLE Y SU INDICE DE FUSION.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva, que consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 de Abril de 1961

SUN OIL COMPANY

P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

S. P.