



10 escribe un polietileno lineal provisto de una estrecha distribución de peso molecular. Los polímeros de este tipo son altamente deseables para las operaciones de moldeo o de extrusión en las que la elasticidad y la resistencia al flujo a bajas velocidades de corte deberían ser reducidas al mínimum. Sin embargo, tales polímeros han revelado una inestabilidad térmica de un tipo que, aparentemente, no implica una reacción química con oxígeno, ya que los antioxidantes, incluso a elevados niveles, son ineficaces para resolver este problema particular. Este tipo de inestabilidad térmica, que tiene una especial importancia en los polietilenos de estrecha distribución de peso molecular, se caracteriza por una disminución del índice de fusión del polímero calentado o elaborado a temperaturas comprendidas entre 188° y 316° C.

20 Se ha descubierto ahora un procedimiento de tratamiento de tales polímeros por el cual se obtiene una nueva y única forma de polietileno. Este nuevo polietileno posee una estabilidad térmica excepcional, como demuestra su capacidad de no revelar esencialmente cambio alguno de su índice de fusión al ser calentado durante 60 minutos a 190° C. Esta mejora es obtenida sin detrimento de las deseables propiedades de la resina comercial : por ejemplo, su cristalinidad, dureza, resistencia a la abrasión, punto de fusión, resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales y propiedades de tensión y deformación.

35 Según la presente invención, el tratamiento que modifica el polietileno con respecto a las características de estabilidad térmica anteriormente indicadas es ejecutado poniendo en contacto un polímero con un catalizador de un compuesto metálico reductor como el definido a continuación y una sal de un metal del Grupo VIII, preferiblemente una sal

3381512

de níquel de un ácido orgánico. Según un aspecto de la invención, el tratamiento es ejecutado en presencia de una cantidad de hidrógeno suficiente para saturar los dobles enlaces presentes en el polímero. Según otro aspecto, el tratamiento es ejecutado en presencia de una cantidad de hidrógeno pequeña, pero activa, esencialmente inferior a la cantidad estequiométrica requerida para saturar el polímero. Este tratamiento puede también ser aplicado a polímeros de otras 1-olefinas para mejorar su estabilidad térmica.

El nuevo polietileno creado por la presente invención tiene una densidad de cuando menos 0,94 gramos por centímetro cúbico, un índice de fusión comprendido entre 0,1 y 50, un peso molecular medio de 40.000 a 160.000, una distribución de peso molecular como la indicada por una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numeral M_w/m_n de 3/1 a 6/1 y un espectro infrarrojo que muestra ausencia de bandas de absorción a 10,1 y 11 micras.

Un objeto de la presente invención es el de crear una resina de polietileno mejorada susceptible de ser usada en una variedad de operaciones de moldeo donde se requieren elevadas temperaturas, sin que experimente cambio alguno en su comportamiento frente a las condiciones de moldeo. Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar una resina de polietileno que no experimenta disminución esencial alguna del índice de fusión cuando es sometida a temperaturas elevadas como las que se encuentran en las operaciones clásicas de moldeo.

El procedimiento de la presente invención puede ser usado para tratar cualquier polímero de una mono-1-olefina que tenga de 2 a 8 átomos de carbono por molécula, para mejorar su estabilidad térmica. Los ejemplos de tales monómeros

3381512



70 comprenden el etileno, propileno, 1-buteno, 1-octeno,
4-metil-penteno-1, y similares. El procedimiento es aplica-
do preferiblemente a polímeros lineales de etileno y es par-
ticularmente importante para los polietilenos de estrecha
distribución de peso molecular como los que pueden ser ob-
75 tenidos por el procedimiento descrito en la Patente estadou-
nidense 3.130.188. La linealidad del polietileno es indica-
da por su densidad, que tiene que ser cuando menos de 0,94
gramos por centímetro cúbico (ASTM D 1505-63T). Preferible-
mente, el polímero tiene una densidad comprendida entre
80 0,950 y 0,965 gramos por centímetro cúbico. Se conoce una
variedad de métodos para preparar polietilenos lineales de
este tipo, como los previstos por el procedimiento descrito
en la Patente estadounidense 2.825.721. Otros métodos cono-
cidos emplean sistemas de catalizador organometálico. Aun
85 cuando el polietileno es preferiblemente un homopolímero,
cae dentro del alcance de este preferido aspecto de la pre-
sente invención el empleo de polímeros en los cuales una
pequeña cantidad de 1-olefina, como propileno, buteno-1,
octeno-1, 1,3-butadieno o similares, y preferiblemente
90 mono-1-olefinas, es copolimerizada con el etileno. Como es-
tos comonomeros, incluso en cantidades relativamente peque-
ñas, tienden a reducir la densidad del polímero, la cantidad
de tal comonomero que puede ser tolerada está limitada por
la densidad deseada, como se indica anteriormente.

95 El índice de fusión del polímero puede estar com-
prendido entre 0,1 y 50, pero, normalmente, es de cuando me-
nos 1 y está preferiblemente comprendido entre 5 y 40 (ASTM
D 1238-62T, Condición E). El peso molecular medio está com-
prendido entre 40.000 y 160.000, y preferiblemente entre
100 45.000 y 70.000, y la relación entre el peso molecular medio

ponderal y el peso molecular medio numeral es de 3/1 a 6/1. Esta relación es una medida de la distribución del peso molecular del polímero o indica una distribución de peso molecular estrecha en comparación con la mayoría de las resinas de polietileno del comercio, que tienen una relación más elevada. Tanto el peso medio como los números que expresan los pesos moleculares medios empleados en esta Memoria y en las reivindicaciones son determinados por cromatografía de permeación de gel (GPC), como describen J.C. Moore y J.G. Hendrickson, Journal of Polymer Science, Parte C, tomo 8, páginas 233-241 (1965). El procedimiento de GPC fué calibrado empleando polibutadienos hidrogenados de estrecho peso molecular, cuyo peso molecular medio había sido determinado por fotodispersión y cuyo número que expresa el peso molecular medio había sido determinado por ebulloimetría.

Los polietilenos tratados según la presente invención tienen un espectro infrarrojo que corresponde preferiblemente al espectro A del dibujo. Según la presente invención, el análisis del espectro es determinado por exploración infrarroja en un Infracord Perkin-Elmer Modelo 137 con un prisma de cloruro de sodio. Se emplean discos moldeados de polímero de un diámetro de 2,9 cms. y de un espesor de 300 a 500 micras. Los análisis de los espectros infrarrojos fueron realizados por comparación de los espectros de los polímeros experimentales con los de olefinas normales, como 1-hexadeceno, trans-3-hepteno y similares.

Los polietilenos del tipo tratado según la presente invención contienen aproximadamente de 1 a 1,5 dobles enlaces cada 1,000 átomos de carbono. Como indican los análisis de los espectros infrarrojos de los polietilenos antes y después del tratamiento, se produce una modificación del

polímero con respecto a esta pequeñísima cantidad de insaturación. Ha resultado muy sorprendente que un cambio tan pequeño de la estructura del polímero pudiera surtir un efecto tan grande en su comportamiento durante el moldeo en el cual se requieren elevadas temperaturas. La insaturación del polímero antes del tratamiento es del tipo vinílico terminal, como indica la intensidad de las bandas de absorción a 10,1 y 11,0 micras (espectro A) aproximadamente. Que el tratamiento según la presente invención se traduce en la esencial: eliminación de la insaturación vinílica terminal resulta evidente de los espectros B y C. Por el espectro B puede verse que no hay indicación alguna de absorción a 10,1 y 11 micras. Por otra parte, la intensidad de la banda de absorción a 10,35 micras indica insaturación trans-interna, lo que aparentemente no se traduce en el tipo de inestabilidad térmica que caracteriza el polietileno sin tratar. Como indica el espectro C, el polímero tratado según la invención con hidrógeno presente en cantidad suficiente para saturar los dobles enlaces del polímero no revela banda alguna de absorción entre 10,1 y 11,0 micras. Cae dentro del alcance de la presente invención realizar un tratamiento que reduzca la insaturación del polímero eliminando al propio tiempo esencialmente la insaturación vinílica terminal, de modo que la cantidad de la insaturación trans-interna que queda es inferior a la cantidad de insaturación vinílica terminal presente en origen. Se obtiene la estabilidad del polímero eliminando el 70% o más de la insaturación vinílica terminal.

Es deseable tratar el polímero en solución, preferiblemente disuelto en un disolvente de hidrocarburo, como parafinas, cicloparafinas o aromáticos, o cualquier mezcla de estos materiales. Los ejemplos de disolventes adecuados

338152



165 incluyen el n-pentano, n-octano, ciclohexano, benceno, to-
lueno y similares, o mezclas de los mismos. La concentración
del polímero en el disolvente puede variar dentro de límites
relativamente amplios y puede ser tan baja como un 1% en pe-
so, aun cuando son preferidas unas concentraciones de aproxi-
madamente el 5 al 25% en peso.

170 El sistema catalizador empleado utiliza dos compo-
nentes, uno de los cuales es un compuesto de metal reductor
que puede estar representado por la fórmula MR_n , donde M re-
presenta un metal de los grupos IA, IIA o IIIA del Sistema
Periódico indicado en la página B-2 del Handbook of Chemistry
and Physics, 45ª Edición, publicado por la Chemical Rubber
175 Company en 1964, n es la valencia del metal M y cada R es hi-
drógeno o un radical hidrocarbílico con 1 a 20 átomos de car-
bono, como alquilo, cicloalquilo, arilo o combinaciones de
los mismos. Los compuestos típicos que representan este com-
ponente para el sistema catalizador comprenden el triisobu-
180 tilaluminio, trietilaluminio, trieicosilaluminio, diciclohe-
xil(fenil)aluminio, 1-antraceniopotasio, di-3-fenantrilberilio,
n-butillitio, dimetilmagnesio, di-n-propilbario, tri-n-pentil-
galio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de sodio, hidru-
ro de aluminio, y similares.

185 El segundo componente del sistema catalizador es
un éster metálico de fórmula $M'(-O-C-R)_m$, donde M' es un me-
tal del Grupo VIII; R tiene el mismo significado que en la
fórmula del primer componente, y m es la valencia de M'. El
segundo componente es preferiblemente un éster de níquel.
190 Son componentes típicos el estearato de níquel, el acetato
de níquel, el propionato de níquel, el formiato de níquel,
el octoato de níquel, el benzoato de níquel, el naftenato de
níquel y los correspondientes ésteres de hierro, de cobalto,

338152¹

195 de paladio y de platino, tales como el estearato férrico, el naftenato de cobalto, el octoato de cobalto, y similares. De este grupo, el estearato de níquel, el octoato de níquel y el naftenato de níquel son los compuestos preferidos en la actualidad.

200 Se prefiere usar las sales de níquel de ácidos orgánicos con 5 a 20 átomos de carbono, preferiblemente ramificados, porque son más fácilmente solubles en la mezcla de tratamiento. Sin embargo, pueden usarse las sales ácidas de más bajo peso molecular, como el acetato de níquel, y un procedimiento para mejorar la forma física de tales materia-
205 les destinados a ser empleados en este procedimiento es el de moler el acetato de níquel con aceite mineral para formar un barro muy fino, antes de combinarlo con el compuesto de metal reductor.

210 Se preparan los catalizadores mezclando los componentes en un disolvente, por ejemplo el disolvente de hidrocarburo que tiene que usarse para el medio de tratamiento. Los venenos de catalizadores, como el oxígeno, el agua o similares, deberían evitarse. La relación entre el componente del metal reductor y el compuesto de metal del Grupo VIII
215 metálico sobre una base molar es, generalmente, de 0,1 a 10, y preferiblemente de 0,5 a 5 moles por mol. La concentración del catalizador en la mezcla de reacción está comprendida generalmente entre 0,001 y 10% en peso, referido al polímero, y preferiblemente de 0,002 a 5% en peso. Sin embargo, puede
220 usarse una mayor o menor cantidad de catalizador.

El polímero, preferiblemente en solución, es puesto en contacto con el catalizador en condiciones que comprenden temperaturas comprendidas entre aproximadamente 10° y 260° C. y presiones hasta aproximadamente 69 atmósferas ab-

338152



225 solutas. El tiempo de la reacción puede variar entre 1
minuto y 25 horas o más, y la reacción desarrollarse en
una tanda o en una operación continua. Condiciones pre-
feridas son temperaturas de 77° a 204° C., presiones
1,7 a 35 atmósferas absolutas y tiempos de reacción
230 aproximadamente 10 minutos a 10 horas. Al tratar el p-
límico en solución, la presión es corrientemente la su-
ficiente para mantener esencialmente en fase líquida la
mezcla de reacción.



Como se ha explicado anteriormente, el hidrógeno
235 puede estar presente, o no, en el tratamiento del polímico,
pero se prefiere usar cuando menos una cantidad activante de
hidrógeno. Si no se emplea hidrógeno o si la cantidad emplea-
da es esencialmente inferior a la requerida para saturar el
polietileno, el producto resultante tendrá un espectro infra-
240 rojo como el de la exploración B del dibujo. Por otra parte
si la cantidad de hidrógeno presente es superior a la este-
quiométrica, el polímico resultante tendrá un espectro infra-
rojo como el de la exploración C del dibujo. Naturalmente,
es ventajoso usar la menor cantidad posible de hidrógeno,
245 pero la presencia de algún hidrógeno es ventajosa, ya que,
de este modo, el tiempo de reacción puede ser reducido con-
siderablemente. Una cantidad inferior al 5% de la cantidad
estequiométrica de hidrógeno requerida para la hidrogenación
del polímico es suficiente para provocar su modificación to-
250 tal. En efecto, la conversión puede ser promovida mediante
el tratamiento preliminar con hidrógeno del catalizador an-
tes del momento en que es puesto en contacto con el polímico.
Se cree que, en tales condiciones, no hay hidrógeno libre al-
guno en la mezcla de reacción con el polímico, a pesar de lo
255 cual el tratamiento resulta grandemente acelerado.



Una de las ventajas de la presente invención es que el polímero es convertido en forma térmicamente estable sin la introducción de ramificaciones de metilo. Con ello, se mantiene la linealidad del polímero juntamente con las propiedades físicas deseables, que hacen este tipo de polietileno atractivo para los fabricantes. La eliminación de la insaturación vinílica terminal, naturalmente, introduce en su lugar un grupo metilo en el polímero, como indica el aumento del pequeño resalto en la exploración infrarroja a cerca de 11,22 micras. Esto, sin embargo, no indica ramificaciones de metilo. Una de las distintas ventajas de este método particular de tratamiento es que las propiedades deseables del polímero no son alteradas, resultando al propio tiempo mejorada su estabilidad térmica. Como el polímero no experimenta cambio alguno del índice de fusión durante el moldeo a elevada temperatura, su distribución de peso molecular queda estrecha y su resistencia a alabearse mejora a consecuencia de ello. Esta ventaja es especialmente evidente en el moldeo por inyección de artículos relativamente grandes y delgados, como bandejas para vajillas, tapas de recipientes y similares.

Los polímeros pueden ser recuperados de la solución en la que son tratados por cualquier técnica de recuperación bien conocida; como la precipitación del polímero por enfriamiento, o dilución en agua, o eliminación, por evaporación, del disolvente. Los residuos de catalizador pueden ser eliminados del polímero por lavado mediante procedimientos bien conocidos. Un procedimiento para reducir la cantidad de residuo de catalizador del polímero es el de añadir agua u oxígeno a la solución, para precipitar en forma de hidróxido el componente organometálico. Esto es particularmente

338152



ventajoso cuando en el catalizador se emplean componentes de organoaluminio. El precipitado puede entonces ser eliminado por filtración, decantación u otro método adecuado.

290 El polímero es muy adecuado para la preparación de artículos por procedimientos clásicos de moldeo por extrusión o compresión, para la fabricación de artículos como fibras, películas, juntas, tuberías, materiales para atar, revestimientos protectores, por ejemplo, de alambre, laminados y similares. El polímero puede ser mezclado con plastificantes, rellenos y otras adiciones conocidas, como antioxidantes, estabilizadores a la luz ultravioleta, agentes antiestáticos y similares.

295

E J E M P L O I

300 Se trató en solución con un catalizador de trietilaluminio y octoato de níquel polietileno preparado por un procedimiento como es descrito por la Patente estadounidense 3.130.188, empleando un catalizador de contacto de óxido de cromo fluorurado, de un índice de fusión de 35, una densidad

305 de 0,96 gramos por centímetro cúbico, un peso molecular medio de 53,900, una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numeral de 4,2/1 y un espectro infrarrojo como el de la exploración A del dibujo. El octoato de níquel usado en este ejemplo y en los sucesivos era

310 2-etilhexoato de níquel. La insaturación de polímero era de aproximadamente 1,1 dobles enlaces cada 1.000 átomos de carbono. 90 gramos del polímero fueron disueltos en 567 gramos de ciclohexano a 110° C. La cantidad de octoato de níquel fué de 0,0045 gramos, equivalentes a 50 ppm de níquel referido al polímero. La cantidad de trietilaluminio era de 0,027

315 gramos para obtener una relación entre el aluminio y el níquel



de 3/1. Cuando se disolvió el polímero, se introdujeron en el reactor 7 mililitros de hidrógeno, equivalentes al 5% de la cantidad estequiométrica requerida para saturar el polietileno, con 113 gramos de ciclohexano y se elevó la temperatura a 149° C. La presión era aproximadamente 18 atmósferas absolutas. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos, se recuperó el polímero. El polímero recuperado tenía esencialmente la misma densidad y el mismo índice de fusión que el polímero original, pero el espectro infrarrojo era como el de la exploración B del dibujo. El peso molecular medio del polímero recuperado era de 53,900 y la relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numeral era de 4,4/1.

Una segunda muestra del polietileno sin modificar descrito anteriormente fué tratada en un reactor de 1.400 mililitros disolviendo 90 gramos del polietileno en 500 gramos de ciclohexano, calentando la solución a 166° C. y añadiendo 0,027 gramos de octoato de níquel y 0,027 gramos de trietila luminio. Se añadió entonces hidrógeno suficiente para elevar la temperatura en 2 atmósferas. La reacción concluyó a los 15 minutos y se comprobó que el polímero recuperado estaba esencialmente inalterado en su densidad e índice de fusión, teniendo un peso molecular medio de 56,200 y una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numeral de 4,5/1. El espectro infrarrojo de este polímero era como el de la exploración C del dibujo.

==.==.==.==.==.==.==

858152



E J E M P L O I I

345 Polietileno del tipo descrito en el Ejemplo I
 - excepto en que su índice de fusión era de 19 - fué tratado
 en forma de solución al 6% en peso en ciclohexano a 135° C.
 y a una presión de hidrógeno de 5,4 atmósferas durante 2 ho-
 ras, usando un 0,0055% en peso de estearato de níquel y una
 cantidad de trietilaluminio suficiente para obtener una re-
 350 lación entre el aluminio y el níquel de 4 a 1. Se sometieron
 a ensayo muestras del polímero antes y después del tratamien-
 to, para comprobar su tendencia al alabeo moldeando discos
 de aproximadamente 55 gramos y determinando el campo de peso
 en el cual podía variarse el peso total del polímero inyec-
 355 tado en el molde sin que el disco se alabease.

 A una temperatura de moldeo de 288° C., el alabeo
 no pudo ser eliminado variando el peso del polímero con el
 polietileno sin tratar, mientras que con el polímero tratado
 el peso pudo ser variado, sin alabeo, en 3,7 gramos (aproximi-
 360 madamente 7%).

 Muestras del polímero tratado y sin tratar fueron
 también sometidas a ensayo, para comprobar la reducción del
 índice de fusión, calentando los polímeros durante distintos
 tiempos a 190° C. y determinando luego su índice de fusión.
 365 Los resultados fueron los siguientes:

Tiempo de calentamiento (minutos)	Índice de fusión	
	Polímero sin tratar	Polímero tratado
5	18,8	19,2
10	17,4	19,2
20	16,8	19,2

370 Los datos anteriores indican que el polímero tra-
 tado es esencialmente más resistente al cambio de índice de
 fusión que el polímero sin tratar y que, además, tiende me-



338152

375 nos a alabearse durante el moldeo.

E J E M P L O I I I

380 Se trataron 40 gramos de un homopolímero de etileno
preparado por el procedimiento de la Patente estadounidense
2.825.721 en solución de ciclohexano a 127° - 149° C., du-
rante 3 horas, con 0,12 gramos de estearato de níquel y 0,05
gramos de trietilaluminio. No estaba presente hidrógeno al-
guno. Las propiedades del polímero antes y después del tra-
tamiento eran las siguientes :

385	Insaturación (a), C=C/1000 átomos de C		Índice de fusión (b)	
	<u>Terminal</u>	<u>Interior</u>		
	Antes	1,4	0,1	0,264
	Después	0,4	1,0	0,465

390 (a) Análisis infrarrojo.
(b) ASTM D 1238-62T, Condición E.

La tendencia del polímero a experimentar una dis-
minución del índice de fusión durante el calentamiento fué
reducida al mínimum por el tratamiento :

395		Tiempo de preca-	Índice de Disminu-	ción %
		lentamiento en indicador de ín- dice de fusión a 190° C.		
400	Antes del tratamiento	400 segundos(c)	0,264	
		600	0,238	
		1200	0,190	28
405	Después del tratamiento	400 (c)	0,465	
		600	0,438	
		1200	0,440	5

(c) Tiempo standard de precalentamiento.

Todo aquello que sea accesorio en la realización
del procedimiento descrito podrá ser objeto de modificacio-
nes y las cuestiones de forma, dimensiones, dispositivos y



410 máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alterem fundamentalmente las particularidades características.

415 La entidad solicitante se reserva el derecho que obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

420 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

425 1).- Procedimiento de tratamiento de un polímero de una mono-1-olefina para mejorar su estabilidad térmica, caracterizado por ponerse en contacto dicho polímero con un catalizador que se forma al mezclar un compuesto de metal reductor de la fórmula MR_n , donde M es un metal de los Grupos IA, IIA o IIIA del Sistema Periódico, n es la valencia del metal M y cada R es hidrógeno o un radical hidrocarbílico con 1 - 20 átomos de carbono, y una sal de metal del Grupo VIII, y recuperando el polímero así modificado con no más del 30% de la insaturación vinílica terminal originariamente presente.

430 2).- Procedimiento de la reivindicación 1), carac-



435 terizado por el hecho de que está presente más de una canti-
dad estequiométrica de hidrógeno, suficiente para saturar di-
cho polímero.

3). Procedimiento de la reivindicación 1), caracte-
440 terizado por el hecho de estar presente una cantidad de hidró-
geno pequeña, pero activante, esencialmente inferior a la can-
tidad estequiométrica requerida para saturar dicho polímero.

4). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que el po-
445 límero es polietileno de una densidad de cuando menos 0,94
gramos por cm³, un índice de fusión comprendido entre 0,1 y
50, un peso molecular medio comprendido entre 40.000 y 160.000
una relación entre el peso molecular medio ponderal y el pe-
so molecular medio numeral comprendido entre 3/1 y 6/1, y de
efectuarse el contacto a una temperatura comprendida entre
450 10² y 260² C. y a una presión hasta 69 atmósferas absolutas.

5). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-
455 racterizado por el hecho de que dicho polímero es un polie-
tileno lineal y de que dichos componentes de catalizador son
trialquilaluminio y una sal de níquel de un ácido orgánico
que tiene de 5 a 20 átomos de carbono.

6). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que el con-
tacto es conducido a una temperatura comprendida entre 10²
y 260² C. y a una presión de hasta 69 atmósferas absolutas.

7). Procedimiento según la reivindicación 5), ca-
460 racterizado por el hecho de que el polímero se encuentra en
solución, el catalizador es formado partiendo de trietilalu-
minio y octoato de níquel, el polietileno tratado tiene una
densidad de aproximadamente 0,96 gramos por centímetro cúbico,
465 un peso molecular medio de aproximadamente 45.000 a 70.000;



una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numeral comprendida entre 4/1 y 5/1 y un espectro infrarrojo esencialmente como el de la exploración A del dibujo, y de que las condiciones de tratamiento comprenden una temperatura de aproximadamente 77° a 204° C., una presión comprendida entre 1,7 y 35 atmósferas absolutas, un tiempo de reacción comprendido entre 10 minutos y 10 horas, una concentración de catalizador de 0,002 a 5% en peso de compuesto de níquel, referida al polímero, y una relación entre el aluminio y el níquel del sistema catalizador de 0,5 a 5 moles por mol.

8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que el producto obtenido es un polietileno que tiene una densidad de cuando menos 0,94 gramos por centímetro cúbico, un índice de fusión de 0,1 a 50, un peso molecular medio de aproximadamente 40.000 a 160.000, una relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numeral de 3/1 a 6/1 y un espectro infrarrojo que revela ausencia de bandas de absorción a 10,1 y 11 micras.

9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por el hecho de que el producto obtenido tiene un espectro infrarrojo que es esencialmente el mismo de la exploración B del dibujo.

10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de que el producto obtenido tiene un espectro infrarrojo que revela una esencial ausencia de bandas de absorción a 10,35 micras.

11). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por el hecho de que el producto tiene un espectro de absorción infrarrojo esencialmente igual al de la

338154



exploración C del dibujo.

500 12). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) a 11), caracterizado por el hecho de que el
producto tiene una densidad comprendida entre 0,950 y 0,965
gramos por centímetro cúbico, un índice de fusión comprendi-
do entre 5 y 45, un peso medio molecular comprendido entre
45.000 y 70.000, una relación entre el peso molecular medio
ponderal y el peso molecular medio numeral comprendida en-
505 tre 4/1 y 5/1, y de que no revela esencialmente cambio algu-
no del índice de fusión al ser calentado durante 60 minutos
a 190° C.

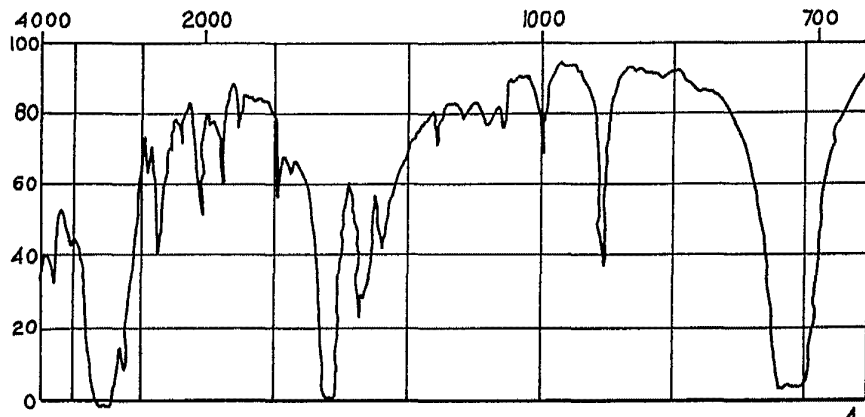
510 13). "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE UN POLÍMERO
DE UNA MONO-1-OLEFINA PARA MEJORAR SU ESTABILIDAD TÉRMICA".
Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 546.311 de
fecha 29 de Abril de 1.966.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,
que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas
por una sola cara, y una hoja de dibujos que con la misma
se acompaña.

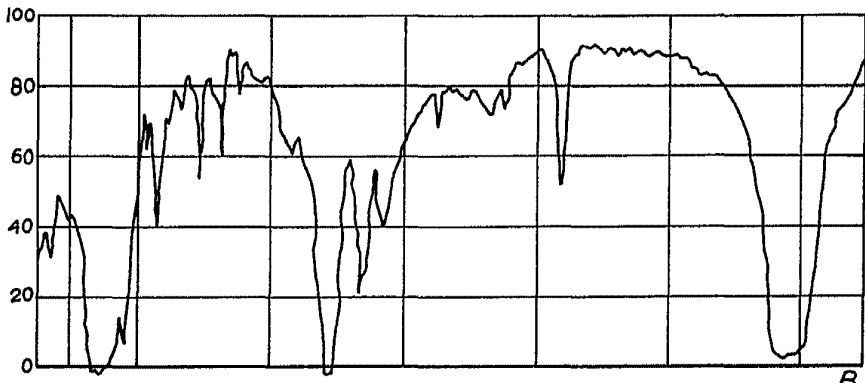
MADRID, 17 de Marzo de 1.967.

P. A.

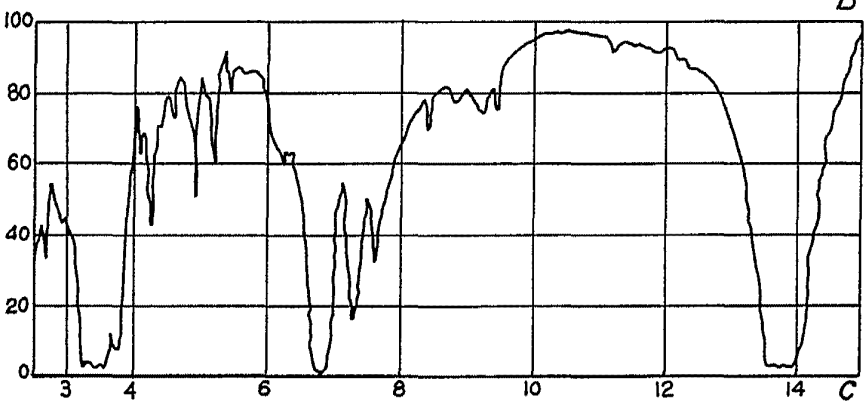
Mosca
P. F.



A



B



C

Madrid. 17 MAR 1967
Modesto Polo
P. P.

ESCALA VARIABLE.