

349802



Fw 5295

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 (Main) (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS"

- - - - -

Memoria descriptiva

Para la transformación por extrusión al efecto de la fabricación de frascos, cables, caños etc. se requieren polietilenos o copolímeros del etileno con amplia distribución del peso molecular, ya que las poliolefinas con distribución angosta del peso molecular, en los rendimientos elevados de la máquina de extrusión, revelan superficies irregulares en



10 los productos de extrusión (fractura de fusión). Además, el material de extrusión para frascos, caños y cubiertas para cable tiene que caracterizarse por una buena resistencia a las resquebrajaduras por tensión.

15 Es sabido que la resistencia a las resquebrajaduras por tensión de un polietileno puede mejorarse mediante el aumento del peso molecular medio y/o rebaja de la densidad. Sin embargo, al efecto del mejoramiento de la resistencia a las resquebrajaduras de tensión, el aumento del peso molecular medio sólo puede utilizarse limitadamente ya que la capacidad de fluencia de un polímero decrece con el peso molecular creciente y se reducen consiguientemente los rendimientos de carga de las máquinas. Rebajándose la densidad por copolimerización de etileno con alfa-olefinas, aumenta ciertamente la resistencia a las resquebrajaduras de tensión; en cambio, disminuyen la rigidez, la resistencia a la rotura, la dureza superficial y la temperatura de ablandamiento.

20 Por consiguiente, existe la necesidad de un procedimiento para la elaboración de un polietileno o de un copolímero del etileno que con alta densidad y con elevado rendimiento de carga de la máquina de extrusión acuse una superficie inobjetable en el material de extrusión y una elevada resistencia a la tensión.

30 Es también sabido que se pueden elaborar polímeros con interesantes propiedades para la técnica de aplicación cuando la polimerización se realiza en varias etapas con dife-



rentes condiciones de polimerización.

35 En la patente británica 978.893 se describe un procedimiento para la elaboración de polimerizados de alto índice de fusión y resistentes al impacto mediante la polimerización de olefinas con 2 hasta 18 átomos de carbono según el procedimiento de polimerización de baja presión de Ziegler en dos etapas. En la primera etapa se prepara una poliolefina con  
40 carácter duro y en la segunda etapa un polimerizado con carácter mayormente blando.

Preferentemente en la segunda etapa del procedimiento se trabaja sin regulación del peso molecular. Para el procedimiento se emplean como catalizadores sales de los elementos  
45 de los grupos 4<sup>o</sup> a 6<sup>o</sup> del sistema periódico, y como activadores compuestos metalorgánicos del 1<sup>o</sup> al 3<sup>o</sup> grupo principal del sistema periódico.

En la patente británica 1.057.728, la polimerización de etileno, propileno o buteno-(1) se lleva a efecto con ayuda  
50 de un sistema de catalizador de un compuesto orgánico de un metal de los grupos 1 a 3 del sistema periódico y un compuesto de un metal de transición de los grupos 4 - 6 u 8 del sistema periódico continuamente en un aparato con un mínimo de dos zonas de reacción.

55 En las distintas zonas se elaboran polimerizados con diferentes pesos moleculares, desarrollándose la polimerización o copolimerización en diferentes condiciones de reacción. Los



60 pesos moleculares diferentes se obtienen por diferentes cantidades de hidrógeno y/o diferentes concentraciones de contacto y/o diferentes temperaturas, siendo entonces necesario modificar por lo menos dos condiciones de reacción.

65 Las mezclas de polimerizado elaboradas por esta polimerización en varias zonas se caracterizan por sus condiciones mejoradas para la transformación. El mismo efecto no puede lograrse mediante la mezcla posterior de polimerizados con viscosidades muy diferentes.

Sin embargo, el procedimiento tiene la gran desventaja de que varias condiciones de reacción deben modificarse durante la polimerización.

70 Ahora bien, se ha comprobado que con la ayuda de una polimerización de dos etapas, técnicamente realizable con simplicidad, se logra la producción de poliolefinas que poseen una resistencia considerablemente mayor a las resquebrajaduras de tensión y que permiten al mismo tiempo altos rendimientos de carga en la transformación, dando origen a cuerpos moldeados de buenas cualidades de superficie.

80 Es objeto del presente invento un procedimiento para la polimerización de etileno o mezclas de etileno con hasta 10 % ponderal de alfa-olefinas superiores que contienen 3 hasta 15 átomos de carbono, en dos etapas en suspensión o en la fase gaseosa a temperaturas de 50° a 120°C, de preferencia a 70° hasta 90°C y con presiones inferiores a 10 atmósferas efectivas, preferentemente a presiones de 2 - 6 atmósferas efectivas,



85

con un catalizador mixto de un compuesto de titanio trivalente con contenido de cloro y un compuesto de aluminio orgánico, caracterizado por el hecho de que la polimerización se realiza con un catalizador mixto consistente en

90

1. 0,05 hasta 0,3 milimoles por litro de agente dispersador, o sea, por 0,5 lt de volumen de reactor de un compuesto de titanio trivalente con contenido de cloro, y

2. 0,1 hasta 3,0 milimoles de aluminio por litro de dispersador o volumen de reactor de un compuesto de aluminio orgánico empleándose como compuesto de aluminio orgánico.

95

a) trialquilos de aluminio de la fórmula  $AlR_3$  en que R es un resto de hidrocarburo con 4 hasta 40 átomos de carbono, de preferencia 4 - 12 átomos de carbono, o

b) productos de transformación de trialquilos de aluminio o hidridos de aluminioalquilo y diolefinas que contienen 4 - 20 átomos de carbono, como ser aluminioisoprenilo, y

100

en cuya oportunidad, en una de las etapas se producen 5 - 30% ponderal del polimerizado total con un contenido de hidrógeno en el espacio de gas de 0 hasta 10% volumétrico y en la otra etapa 70 hasta 95 % ponderal del polimerizado total con un contenido de hidrógeno en el espacio de gas de 20 - 80 % volumétrico.

105

Para la producción de los polimerizados resultan las siguientes formas de realización:

a) En una de las etapas se prepara por la polimerización de mezclas de etileno con hasta 10% ponderal de alfa-



1968

110 olefinas superiores con 3 hasta 15 átomos de carbono 5 - 30 %  
ponderal, referido al polimerizado total del copolímero de  
etileno y alfa-olefina, con un contenido de hidrógeno en el  
espacio de gas de 0-10 % volumétrico, y en la otra etapa se  
115 polimeriza el etileno solo con un contenido de hidrógeno en  
el espacio de gas de 20 - 80 % volumétrico.

b) En la primera etapa se prepara por polimerización  
de mezclas de etileno con hasta 10% ponderal de alfa-olefinas  
con 3 - 15 átomos de carbono 5 - 30 % ponderal, referido al  
120 polimerizado total del copolímero de etileno y alfaolefina,  
con un contenido de hidrógeno en el espacio de gas de 0 - 10 %  
volumétrico, y en la segunda etapa la polimerización se rea-  
liza con un contenido de hidrógeno en el espacio de gas de  
20 - 80 % volumétrico con una mezcla de etileno y alfa-olefina  
con un menor contenido de alfa-olefina que en la primera etapa.

125 La polimerización se realiza en dispergadores inertes  
como ser hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos o diesel-  
oil. También puede trabajarse en la fase gaseosa. Las tempera-  
turas de reacción son de 50° a 120°C, preferentemente 70° has-  
ta 90°C. Como componente de titanio se emplea un compuesto de  
130 titanio trivalente, como ser, tricloruro de titanio o alcoxi-  
cloruro de titanio, que se obtiene por reducción de tetraclo-  
ruro de titanio o preferentemente cloralcoxititanato de la  
fórmula  $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ , en que  $n= 1-4$  y R es un resto de hidro-  
carburo con 2 - 8 átomos de carbono, por medio de alquilalumi-  
135 niosesquicloruro y/o dialquilaluminomonocloruro y/o aluminio-



1968

isoprenilo en un dispersador inerte a temperaturas de  $-60^{\circ}$  hasta  $+70^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $-30^{\circ}$  hasta  $0^{\circ}\text{C}$ , y eventualmente mediante tratamiento térmico subsiguiente a  $60^{\circ}$  hasta  $150^{\circ}\text{C}$ , así como un lavado subsiguiente con un dispersador inerte.

En una de las etapas se polimeriza con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 0 hasta 10% volumétrico. Entonces resultan polimerizados con valores  $\eta$  red. de 30-5 (midiendo en solución de decahidronaftalina 0,1% a  $135^{\circ}\text{C}$ ).

La cantidad del porcentaje de polímeros obtenido en esta etapa debe oscilar entre 5 y 30 % ponderal, referido al polimerizado. En la otra etapa, la polimerización se realiza con contenidos de hidrógeno en la cámara de gas de 20 hasta 80 % volumétrico. Se ha comprobado que en estas condiciones se originan polietilenos o copolímeros de etileno y alfa-olefinas con viscosidades específicas reducidas de 4,6 hasta 1,5.

Con ayuda de la polimerización de dos etapas de acuerdo con el presente invento, un polimerizado con una viscosidad específica reducida de 5 - 30 se mezcla con un polimerizado con una viscosidad específica reducida de 1,5 hasta 4,6 in situ al efecto de obtener un polimerizado homogéneo. Por lo tanto, el polimerizado total tiene una distribución de peso molecular extremadamente amplia.

Los cuerpos moldeados sobre la base de estos polimerizados revelan, en comparación con cuerpos moldeados de



1968

165 copolimeros de etileno y alfa-olefina en que no se modificó durante la polimerización el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa, mejores superficies, con igual densidad e igual valor de  $\eta$  red. a pesar de mayores rendimientos de carga en la transformación por extrusión.

170 Además pueden elaborarse polimerizados con una distribución de peso molecular extremadamente amplia en que las cadenas poliméricas de mayor peso molecular también poseen un mayor grado de ramificación, cuando en la etapa en que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 0 - 10 % volumétrico se polimeriza una mezcla de alfa-olefina y etileno y en la otra etapa en que el contenido de hidrógeno es de 20 - 80 % volumétrico se polimeriza ya sea el etileno solo ya sea una mezcla de etileno y alfa-olefina con un menor contenido de alfa-olefina.

180 Debido a su estructura especial (distribución de peso molecular extremadamente amplia y mayor grado de ramificación de la parte de alto peso molecular), los polimerizados se prestan especialmente para la fabricación de frascos, caños, cables y hojas de alta resistencia a las resquebrajaduras de tensión.

La resistencia a las resquebrajaduras de tensión, o sea, la susceptibilidad de formación de resquebrajaduras de tensión se mide según la norma ASTM D 1693 - 59T (ensayo Bell).

185 Los cuerpos moldeados de la copolimerización de etileno y alfa-olefina con incorporación estadística de comonóme-



ros (preparados por la adición pareja de alfa-olefina durante toda la polimerización) revelan en el ensayo Bell, con una densidad de  $0.950 \text{ g.cm}^{-3}$  y un valor  $\eta$  red. de 2.7, valores de 180 horas.

En cambio, los cuerpos moldeados de polimerizados en que la alfa-olefina mayormente ha sido incorporado a la parte de alto peso molecular revelan, con igual densidad y viscosidad, en el ensayo Bell valores de más de 500 horas; valores de ensayo Bell de 180 horas ya se alcanzan por cuerpos moldeados con densidades de  $0.956 \text{ g.cm}^{-3}$ . Por consiguiente, con igual resistencia a las resquebrajaduras de tensión, los cuerpos moldeados elaborados por el procedimiento según el presente invento poseen una mayor densidad. En comparación con copolímeros de etileno y alfa-olefina con incorporación estadística de comónómeros resultan como ventajas: mayor rigidez, resistencia a la rotura, dureza superficial y temperatura de ablandamiento de valores más elevados.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con el presente invento en comparación con los conocidos procedimientos de polimerización en dos etapas (patentes británicas 978.893 y 1.057.728) residen en primer término en la simple ejecución técnica. En las condiciones arriba mencionadas de concentración de catalizador y condiciones de reacción nombradas, se obtienen, con empleo de triálquilos de aluminio de la fórmula  $\text{AlR}_3$ , siendo R = resto de hidrocarburo con 4-40 átomos de carbono, o de preferencia especial, de productos de transfor-



215

mación de trialkilos de aluminio o alquilhidridos de aluminio con diolefinas que contienen 4-20 átomos de carbono, como ser, isoprenilo de aluminio, elevados rendimientos de polimerizado con más de 1 kg de polimerizados por 1 milimol de compuesto de titanio. Los contenidos de ceniza son tan insignificantes (0,03 % ponderal) que la transformación posterior puede tener lugar sin previa eliminación del catalizador.

220

Además, el empleo de la combinación de catalizador y activador de acuerdo con el invento en los referidos márgenes de concentración permite la realización de una polimerización de dos etapas, mediante la cual pueden elaborarse porcentajes poliméricos <sup>con</sup> viscosidades muy diferentes por el solo cambio del contenido de hidrógeno en la cámara de gas. En cambio, en las condiciones según la patente belga 655 984 - para obtener en ambas etapas polimerizados de viscosidades muy diferentes - hay que modificar varias condiciones de reacción, como ser, la concentración de hidrógeno, la concentración del catalizador y la temperatura de polimerización.

225

230

Por lo tanto, de acuerdo con el procedimiento que se reivindica, se pueden obtener de modo técnicamente simple polimerizados en que 4 parámetros estructurales (peso molecular, distribución del peso molecular, densidad y distribución del comonomero) pueden variarse a voluntad, de manera que se pueden ajustar las propiedades deseadas por la técnica de transformación o aplicación.

235

El procedimiento según el presente invento puede rea-



240      lizarse en forma discontinua o continua. En el trabajo conti-  
nuo se opera en dos reactores conectados uno a continuación  
del otro, trabajándose en las diferentes vasijas de polimeri-  
zación de acuerdo con las condiciones de las dos etapas.

245      Los ensayos se realizan en una caldera de agitación  
de 150 litros. Como dispersador se emplea una fracción de hidro-  
carburo del margen de ebullición de 130 - 170°C.

250      Terminada la polimerización, la suspensión del poli-  
merizado se filtra por un filtro de presión bajo nitrógeno;  
el polimerizado se seca haciendo pasar encima del mismo nitró-  
geno de 120°C. Los valores de  $\eta$  red. se miden a 135°C en solu-  
ción de decahidronaftalina al 0,1 %.

Ejemplo 1

a) Preparación del catalizador de titanio.

255      En un matraz de cuatro cuellos teniendo una capacidad  
de 500 ml se ponen, con exclusión de aire y humedad, 100 ml  
de una fracción de dieseloil libre de olefina del margen de  
ebullición de 130° a 170°C y 59,4 g (240 milimoles) de etil-  
aluminiosesquicloruro. A 0°C se agregan por gotas y bajo agi-  
tación en espacio de 120 minutos 37,6 g (160 milimoles) de  
éster diisopropílico de ácido de diclorotitánico en 120 ml  
260      de ciclohexano. Se produce la segregación de un fino precipi-  
tado marrón. Al efecto de la reacción posterior, el preparado  
se mantiene por 4 horas bajo agitación a 0°C. A continuación,  
la solución madre se separa por decantación y el residuo de  
titanio se lava cuatro veces, cada vez con 200 ml de la frac-



265 ción de dieseloil arriba indicada.

b) Producción de un copolimero de etileno y buteno-(1) con una densidad de  $0.957 \text{ g.cm}^{-3}$ . (Polimerización de dos etapas). En un caldero de 150 l se ponen 100 l de dieseloil con un margen de ebullición de  $130^{\circ}$  a  $170^{\circ}\text{C}$  y el aire se  
270 elimina enjuagando con nitrógeno puro. El contenido del caldero se calienta hasta  $85^{\circ}\text{C}$  y se satura con etileno.

Después de la efiición de 50 ml de isoprenilo de aluminio (preparado según la patente belga 601.855) y 20 milimoles de catalizador de titanio (preparado de acuerdo con la)  
275 se introducen en 90 minutos a  $85^{\circ}\text{C}$  8 kg de etileno, 0,13 kg de buteno-(1) y tanto hidrógeno que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 2 % volumétrico. Una muestra de polimerizado revela un valor de  $\eta$  red. de 9,3.

A continuación se introducen, a la misma temperatura  
280 y dentro de 6 horas, 32 kg de etileno y tanto hidrógeno que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 45 % volumétrico. La presión de caldero durante la polimerización alcanza un máximo de 6 atmósferas efectivas.

Se obtienen 40 kg de copolímero con un valor de  $\eta$  red. de 2,9 (midiendo en solución de decahidronaftalina al 0,1%) y una densidad de  $0,957 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Ensayo comparativo 1 (polimerización de una sola etapa):

En un ensayo comparativo se prepara por polimerización de una sola etapa un copolimero con una densidad de  $0,957 \text{ g.cm}^{-3}$  mediante la adición continua de buteno-(1).  
290



En un caldero de 100 l, 100 l de dieseloil con un margen de ebullición de 130° a 170°C son enjuagados con nitrógeno. El contenido del caldero se calienta hasta 85°C y se satura con etileno.

295 Después de la adición de 50 ml de isoprenilo de aluminio y 20 milimoles de catalizador de titanio (preparado de acuerdo con 1a) se introducen a 85°C etileno, 0,2% volumétrico de buteno-(1) y tanto hidrógeno que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 35 % volumétrico.

300 En estas condiciones se polimeriza a una presión de 6 atmósferas efectivas durante 8 horas. Se obtienen 44 kg de copolímero con un valor de  $\eta$  red. de 2,9 (midiendo en solución de decahidronaftalina al 0,1%) y una densidad de 0,957 g·cm<sup>-3</sup>.

305 Ensayo comparativo 2 (polimerización de una sola etapa):

En las condiciones de polimerización descritas en el ensayo comparativo 1 se prepara, sobre la base de 40 kg de etileno y 0,13 kg de buteno-(1) (=0,33 % ponderal), un copolímero con un valor  $\eta$  red. de 2,9 y una densidad de 0,953 g·cm<sup>-3</sup>.

310 Las propiedades de los copolímeros se comparan entre sí en la tabla 1.

Ejemplo 2:

Producción de un copolímero de etileno y buteno-(1) con una densidad de 0,948 g·cm<sup>-3</sup> (polimerización de dos etapas).

315 En un caldero de 150 l se ponen 100 l de dieseloil con un margen de ebullición de 130° a 170°C; el aire es expulsado en-

20



320 jugando con nitrógeno puro. El contenido del caldero se calienta hasta 85°C y se satura con etileno. Después de la adición de 50 ml de isoprenilo de aluminio y 20 milimoles de catalizador de titanio (preparado de acuerdo con 1a) se introducen en 60 minutos a 85°C 6 kg de etileno, 052 kg de buteno-(1) y tanto hidrógeno que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 0,2 % volumétrico. Una muestra de polimerizado revela un valor de  $\eta$  red. de 23,6.

325 A continuación se introducen a la misma temperatura y dentro de 6 horas 36 kg de etileno y tanto hidrógeno que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 50 % volumétrico. La presión del caldero es durante la polimerización de un máximo de 6 atmósferas efectivas. Se obtienen 42 kg de copolímero con un valor de  $\eta$  red. de 2,8 y una densidad de 0,948 g·cm<sup>-3</sup>.

330

Ensayo comparativo 3 (polimerización de una sola etapa)

335 En un ensayo comparativo se prepara por una polimerización de una sola etapa copolímero con una densidad de 0.948 g·cm<sup>-3</sup> mediante la adición continua de buteno-(1).

En un caldero de 150 l, 100 l de dieseloil con un margen de ebullición de 130° a 170°C son enjuagados con nitrógeno. El contenido del caldero se calienta hasta 85°C y se satura con etileno.

340 Después de la adición de 50 ml de isoprenilo de aluminio y 20 milimoles de catalizador de titanio (preparado de acuerdo con 1a) se introducen etileno, buteno-(1) (0,9 %

26



- 15 -

345 ponderal referido al etileno empleado), a  $85^{\circ}\text{C}$ , así como tanto hidrógeno que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa es de 36 % volumétrico. Se polimeriza a una presión de 6 atmósferas efectivas durante 8 horas. Se obtienen 44 kg de copolímero con un valor de  $\eta$  red. de 2,8 y una densidad de  $0,948 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Las propiedades de los copolímeros se comparan entre sí en la tabla 1.

T a b l a 1

350

Copolimero preparado según	Densidad g/cm <sup>3</sup> (método ascensio- nal)	red. 0,1% en decahidro- naftalina a 135°C	Dureza es- clerométri- ca de bolas 10 sec. VDE 0302	Indice de fu- sion de crista- litas (micros- copio de polariz.) °C	Resistencia a resquebraja- duras de tension Ensayo Bell horas ASTMD 1693-59 T	Superficies de los fras- cos (elabo- rados en condiciones iguales)	Rendimiento de carga relativo en la transforma- ción por extrusión en condiciones igua- les
----------------------------------	---	---	---	--	--	---	--

355

360 Ejemplo 1 0,957 2,9 580 130-132 220 lisas 1

Ensayo com-  
parativo 1

0,957 2,9 580 130-132 25 ásperas; leve  
rotura de fu-  
sion 0,8

365 Ensayo com-  
parativo 2

0,953 2,9 530 128-131 60 ásperas; leve  
rotura de fu-  
sion 0,83

Ejemplo 2

0,948 2,8 480 126-129 >500 lisas 1,3

370 Ensayo com-  
parativo 3

0,948 2,8 480 126-129 120 ásperas; rotura  
de fusión 0,82

23 FEB



26 FEB



### REIVINDICACIONES

375 Habiendo así especialmente descrito y determinado la naturaleza del presente invento, así como la manera de llevarlo a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

- 380 1. Procedimiento para la polimerización de etileno o mezclas de etileno con hasta 10 % ponderal de alfa-olefinas superiores que contienen 3 hasta 15 átomos de carbono en dos etapas en suspensión o en la fase gaseosa a temperaturas entre 50° y 120°C y a presiones menores de 10 atmósferas efectivas con un catalizador mixto de un compuesto de titanio trivalente con contenido de cloro y un compuesto de aluminio orgánico,
- 385 caracterizado por el hecho de que la polimerización se realiza con un catalizador mixto consistente en
- 1) 0,05 hasta 0,3 milimoles por litro de dispersador o por 0,5 litro de volumen de reactor de un compuesto de titanio trivalente con contenido de cloro y
- 390 2) 0,1 hasta 3,0 milimoles de aluminio por litro de dispersador o volumen de reactor de un compuesto de aluminio orgánico, empleándose como compuesto de aluminio orgánico
- a) trialquilos de aluminio de la fórmula  $AlR_3$ , en que es un resto de hidrocarburo con 4-40 átomos de carbono, o
- 395 b) productos de transformación de trialquilos de aluminio o alquilhidridos de aluminio y diolefinas que contienen 4 a 20 átomos de carbono, como ser isoprenilo de aluminio, preparándose



400 en una de las etapas 5 - 30 % ponderal del polimerizado total con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 0 hasta 10 % volumétrico y en la otra etapa 70 a 95 % ponderal del polimerizado total con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 20 hasta 80 % volumétrico.

405 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en una de las etapas se prepara, por polimerización de mezclas de etileno con hasta 10 % ponderal de alfa-olefinas superiores con 3 - 15 átomos de carbono, un 5 - 30 % ponderal, referido al polimerizado total, de un copolímero de etileno y alfa-olefinas superiores con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 0 hasta 10 % volumétrico, y en la otra etapa se polimeriza el etileno solo  
410 con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 20 - 80 % volumétrico.

415 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la primera etapa se prepara, por polimerización de mezclas de etileno con hasta 10% ponderal de alfa-olefinas superiores con 3 - 15 átomos de carbono, 5-30 % ponderal, referido al polimerizado total de un copolímero de etileno y alfa-olefinas superiores con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 0 hasta 10 % volumétrico,  
420 y en la segunda etapa se realiza la polimerización con un contenido de hidrógeno en la cámara de gas de 20 - 80 % volumétrico con una mezcla de etileno y alfa-olefinas superiores con un menor contenido de alfa-olefinas superiores que en la primera etapa.

26



425

4. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS"

Esta memoria consta de 19 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 26 de Enero de 1968