

1436783

MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

In. No. COFF, BOLY

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR
MEJORADO DESTINADO A LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS".

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial número : 466.692.

Fecha depósito : 3 de Mayo de 1.974.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de catalizadores modificados para la polimerización de olefinas, del tipo constituido por óxidos de cromo con soporte.

5 Los catalizadores de óxido de cromo con soporte pueden ser utilizados para preparar polímeros olefínicos en una solución hidrocarbonada para dar un producto con excelentes características desde muchos puntos de vista. Resulta comparativamente sencillo controlar el peso molecular en estos sistemas simplemente modificando la temperatura, produciéndose polímeros de bajo peso molecular (alto IF) a temperaturas más elevadas. Los catalizadores de óxido de cromo con soporte pueden también utilizarse para preparar polímeros olefínicos en un sistema de suspensión en el cual el polímero se produce en forma de pequeñas partículas de material sólido suspendidas en el diluyente. Este procedimiento, que a lo largo de la siguiente descripción se denomina proceso de formación de partículas, tiene la ventaja de ser menos complejo, pero no produce polímeros que se puedan comparar exactamente con los polímeros en solución. Existen ciertas aplicaciones en las que se necesitan unas propiedades tales como gran resistencia al cizallamiento, asociadas con el polímero obtenido por el proceso de solución. Además, existe una limitación inherente al proceso de formación de partículas con respecto al control del peso molecular mediante el ajuste de la temperatura, ya que el aumento de temperatura para obtener polímeros de elevado índice de fusión hace que el polímero se solubilice y por tanto pone fin al proceso en forma de partículas.

Un objeto de esta invención consiste en proporcionar un método para producir polímeros con un índice de fusión rela-

tivamente elevado en un proceso de formación de partículas; otro objeto del invento consiste en reducir la temperatura a la cual puede producirse un polímero con un peso molecular dado en un proceso de formación de partículas; un objeto más de este
35 invento consiste en proporcionar un polímero producido por un proceso de formación de partículas que tenga características asociadas con el polímero en solución polimerizado; y otro objeto más de éste invento consiste en producir, a partir de un proceso de formación de partículas un polímero dotado de una
40 gran resistencia al cizallamiento.

Según la aplicación de la presente invención, se trata un catalizador de óxido de cromo con soporte con un óxido de hidrocarbilo-aluminio a una temperatura inferior a 27° C. (80° F.).

45 Se acompañan dos hojas de dibujos en las que se representan unos gráficos ilustrativos de los procesos y rendimientos comparativos del procedimiento.

La figura 1), es un gráfico que muestra la relación entre la resistencia al cizallamiento representada en ordenadas y el índice de fusión (abscisas) que se aplican a los copolímeros etileno-1-hexeno realizados de acuerdo con el invento y
50 al polímero realizado utilizando un catalizador que no está incluido en el invento.

La figura 2), es un gráfico que muestra la relación entre la resistencia al cizallamiento en ordenadas y la temperatura a la cual se realiza el tratamiento del óxido de hidrocarbilo-aluminio (abscisas).
55

La figura 3), es un gráfico que representa la relación entre la temperatura del reactor necesaria para conseguir un índice de fusión dado, representada en ordenadas y la tempe-
60

ratura a la cual se lleva a cabo el tratamiento del óxido de hidrocarbilo-aluminio, indicada en abscisas.

65 La figura 4), es un gráfico que muestra la relación (ordenadas) entre el comonomero utilizado requerido en un copolímero para obtener un índice de fusión dado, y la temperatura (abscisas) de tratamiento del óxido de hidrocarbilo-aluminio.

70 Otros detalles referentes a estos gráficos se relacionan en los ejemplos que mas adelante, en esta descripción, se detallan minuciosamente.

75 El invento se refiere principalmente a la preparación de polímeros en un proceso de formación de partículas a una temperatura relativamente baja para un índice de fusión dado, o en variante, a la producción de un polímero con un índice de fusión relativamente elevado a una temperatura dada. Los polímeros producidos con el catalizador de la presente invención son preferentemente homopolímeros o copolímeros de etileno normalmente sólidos con otra l-olefina que contiene de 3 á 8 átomos de carbono por molécula. Como ejemplo, el polímero olefínico
80 puede producirse a partir de por lo menos una mono-l-olefina alifática que incluye de 2 á 8 átomos de carbono por molécula. Unos copolímeros mencionados a título de ejemplo incluyen los copolímeros de etileno/propileno, etileno/l-buteno, etileno/l-hexeno y etileno/l-octeno, y copolímeros similares. La mayor parte
85 de estos copolímeros se obtienen a partir del etileno y contienen de manera general de 95 á 99 moles por ciento de etileno aproximadamente. Estos polímeros son apropiados para la extrusión, el moldeo por soplado, el moldeo por inyección, y similares.

90 Los soportes adecuados para el óxido de cromo incluyen

sílice, sílice-alúmina, sílice-titania, y similares. Los so-
portes presentan una estructura particulada y pueden prepararse
por técnicas de precipitación y coprecipitación o mezclando
sílice con otros materiales refractarios. Por ejemplo, es posi-
95 ble añadir silicato sódico a un ácido tal como el ácido sulfú-
rico (o una sal ácida). El precipitado resultante se deja repo-
sar al menos durante una hora, se eliminan las sales solubles
en agua, y a continuación se elimina el agua por destilación
azeotrópica con un material tal como el acetato de etilo. La
100 mezcla del silicato con el ácido (o viceversa) se realiza pre-
ferentemente de forma lenta y bajo agitación intensa de modo
que, por ejemplo, se añada de 0,5 á 15, preferentemente de 1 á
5% de silicato por minuto. La mayor parte del soporte está
constituída por sílice, mientras que el otro compuesto o los
105 otros compuestos metálicos, cuando se utilizan constituyen de
0,1 á 20% en peso aproximadamente del catalizador acabado. El
soporte también puede impregnarse con un compuesto promotor
metálico tal como un compuesto de titanio antes de la activa-
ción. En variante, puede precipitarse conjuntamente con un
110 compuesto de titanio. El soporte se mezcla con 0,1 á 10% en
peso aproximadamente de un compuesto de cromo antes de la ac-
tivación.

El compuesto de cromo puede ser una sal soluble en
agua tal como el nitrato de cromo, el acetato de cromo, el
115 trióxido de cromo, y sales similares, o un compuesto de cromo
orgánico tal como un cromato de terc-butilo, un acetilacetonato
de cromo, y compuestos similares. El compuesto organocrómico
puede disolverse en un disolvente no acuoso tal como pentano,
hexano, benceno y disolventes similares y se añade la solución
120 al soporte que es preferentemente en estado substancialmente

seco. La mezcla resultante se seca y activa con aire seco a una temperatura elevada generalmente comprendida entre 260-1093°C (500-2000°F), preferentemente entre 399 y 649°C. (750 y 1200°F) durante un tiempo que puede variar aproximadamente entre media hora y 50 horas, y más preferentemente entre 2 y 10 horas. Por lo menos una parte substancial del cromo en su estado de valencia más baja se convierte en la forma hexavalente.

Después de la activación, el catalizador se enfría y trata con un óxido de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio a una temperatura de 27°C (80°F) o menos, preferentemente de -18°C a 27°C (0 a 80°F), y más preferentemente de -18°C a +16°C (0 a 60°F).

El tratamiento a baja temperatura con el óxido de hidrocarbilo aluminio puede llevarse a cabo antes de cargar el catalizador activado en el reactor, o bien el catalizador puede ser tratado in situ en el reactor antes de llevar el reactor a la temperatura de funcionamiento deseada e introducir el monómero.

Los óxidos de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio son los representados por la siguiente fórmula :



en la cual R y R' son iguales o diferentes y son unos radicales alquilo, arilo o cicloalquilo, o combinaciones de los mismos, tales como el alcarilo, el alquilcicloalquilo, etc., conteniendo cada radical de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente y preferentemente de 1 a 6, y en la cual a y b representan números enteros de 1 ó 2, y $a + b = 3$. Los compuestos indicados a título de ejemplo incluyen el fenóxido de difenilaluminio, el dibutóxido de p-tolilaluminio, el metilciclohexóxido de di-n-propilaluminio, el diisobutóxido de isobutilaluminio, el metóxido de dimetilaluminio, el etóxido de dietilaluminio, el

n-propóxido de dietilaluminio, el terc-butóxido de dietilaluminio, el isobutóxido de diisobutilaluminio, el n-propóxido de di-n-propilaluminio, el etóxido de di-2-metilpentilaluminio, el decanóxido de dimetilaluminio, el fenóxido de dietilaluminio, y compuestos similares. En la actualidad se prefieren los alcóxidos de dialquilaluminio. Los óxidos de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio pueden prepararse por reacción de una solución hidrocarbonada de un trihidrocarbilo de aluminio con una solución hidrocarbonada de un alcohol que presenta una relación molar de 1/1 á 1/2 aproximadamente. Una vez terminada la reacción, se utiliza la cantidad requerida de solución para tratar el catalizador activado. El disolvente es preferiblemente el mismo que el utilizado como diluyente en la polimerización, por ejemplo, el isobutano, el pentano, o disolventes similares, pero también puede ser diferente.

La cantidad de óxido de hidrocarbilo-aluminio puede variar aproximadamente entre 0,5 y 10% del peso del catalizador activado que se está tratando, y preferentemente 1 y 9% del peso aproximadamente.

Cuando el óxido de hidrocarbilo-aluminio se premezcla con el catalizador antes de ponerlo en contacto con el monómero, es preferible que la solución de óxido de hidrocarbilo aluminio sea añadida lentamente a la suspensión de catalizador mezclándola vigorosamente, por ejemplo mediante agitación, ya que reacciona rápidamente con el catalizador y por tanto si se vierte simplemente el óxido de hidrocarbilo-aluminio sobre el catalizador o en un diluyente que contiene el catalizador, la parte del catalizador que entra en contacto en primer lugar incorporará un mayor porcentaje del óxido de hidrocarbilo-aluminio, mientras que el resto contendrá una cantidad menor o nula

de éste. El mezclado se prosigue durante un corto periodo de tiempo después de añadir la última parte del óxido de hidrocarbilo-aluminio.

185 El proceso de formación de partículas al que se aplica particularmente el catalizador del presente invento, es un proceso en el cual se polimeriza por lo menos una olefina a una temperatura comprendida entre 66-112°C. (150-233°F) aproximadamente y preferentemente entre 88 y 110°C. (190 y 230°F). El catalizador se mantiene en suspensión y se pone en contacto con
190 la olefina o mezcla de olefinas en un medio orgánico a una presión suficiente para mantener el medio y por lo menos una promoción de las olefinas en la fase líquida. El medio y las temperaturas son tales que el polímero producido es insoluble en el medio y se recupera en forma de partículas sólidas. El medio
195 orgánico (diluyente) es por lo general una parafina y/o cicloparafina que incluye de 3 á 12 átomos de carbono por molécula. Unos ejemplos representativos incluyen propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, ciclohexano, dodecano corriente, metilciclohexano y similares. Las presiones pueden oscilar entre 7 y
200 49 kg/cm² (100 y 700 lib/pulg²) aproximadamente y las concentraciones de catalizador pueden oscilar entre 0,001 y 1% del peso del contenido del reactor. Si se desea, puede utilizarse el hidrógeno para modificar el peso molecular de los polímeros producidos en el proceso. El procedimiento de preparación de los polímeros en forma de partículas se describe ampliamente en la Pa-
205 tente Británica número 853.414 y las últimas variaciones se describen en la Patente norteamericana número 3.644.323, mencionándose aquí éstas a título de referencia.

210 Los polímeros producidos con el catalizador de la presente invención se tratan fácilmente en equipos convencionales

de fabricación de plástico. Una medida de la capacidad de tratamiento está constituida por el índice de fusión de los polímeros, siendo los que tienen índices de fusión elevados más fáciles de manipular que los que tienen bajos índices de fusión.

215 Los índices de fusión de los polímeros producidos según el invento pueden estar comprendidos entre 0,1 y 20 aproximadamente o incluso pueden ser más elevados.

Polímeros con una amplia gama de pesos moleculares pueden ser obtenidos con el catalizador de éste invento. Una
220 indicación de la amplitud de la gama de distribución de peso molecular es proporcionada por la relación entre el índice de fusión con carga elevada (IFCE) determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238-57T, Condición F, y el índice de fusión (IF) determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238-57T, Condición
225 E. De la misma manera la relación entre la velocidad de circulación (CIL) y el índice de fusión puede ser determinada midiendo la velocidad de circulación (CIL) en un plastímetro fabricado por Canadian Industries Limited (CIL). En éste método la velocidad de circulación del polímero se determina con una
230 presión de gas de 103 atm. (1500 lib/pulg²) a través de un tubo capilar de 4,47 mm. (0,176 pulgada) de largo y 0,4890 mm. (0,01925 pulgada) de diámetro interno á 190°C. Los polímeros con amplia gama de distribución de pesos moleculares son más sensibles al cizallamiento y por lo tanto presentan relaciones
235 más elevadas de IFCE/IF ó CIL/IF que los polímeros con gama de distribución más estrecha de pesos moleculares. Los polímeros con amplia distribución de peso molecular, particularmente los que tienen un índice de fusión de 0,2-0,3 aproximadamente son verdaderamente útiles para el moldeo por soplado de recipientes y dispositivos similares, ya que presentan buenas propieda-
240

des de fluidez en estado de fusión y los artículos moldeados tienen una buena resistencia a la fisuración producida por las fuerzas ambientales.

245 El tratamiento a baja temperatura del catalizador con el óxido de hidrocarbilo-aluminio se traduce sorprendentemente en un aumento de la resistencia al cizallamiento en comparación con los polímeros realizados utilizando el mismo catalizador tratado a unas temperaturas de tratamiento incluidas entre 32 y 38°C. (90 y 100°F). Otros efectos inesperados
250 resultantes del catalizador tratado a baja temperatura en comparación con los catalizadores tratados a 32-38°C. (90-100°F) son una sensible reducción de la temperatura del reactor necesaria para realizar un polímero con un índice de fusión determinado y una mayor cantidad de l-hexano para obtener un polímero
255 de una densidad dada con un índice de fusión dado.

E J E M P L O I

Se obtienen copolímeros de etileno y l-hexeno en un proceso de formación de partículas, utilizando isobutano como diluyente y un catalizador que consiste en sílice microesferoidal
260 que contiene 2% en peso de trióxido de cromo (añadido en forma de solución acuosa antes del secado por rociado de la sílice), que se activa durante 5 horas a 482°C. (900°F), se enfrían y tratan a las temperaturas indicadas con una solución hidrocarbonada de etóxido de dietilaluminio (E-DEAL) en cantidad suficiente para añadir 3,5% en peso de alcóxido. Se ajustan las
265 condiciones del proceso para obtener copolímeros con una densidad nominal de 0,950-0,952 g/cc. Se obtienen productividades de 3000-5000 unidades de peso por unidad de catalizador. Se utiliza el hidrógeno para controlar el peso molecular. Los resultados se representan en el gráfico de la figura 1).

270

Un examen de los datos muestra que un copolímero obtenido con un catalizador tratado a -15° á -12°C . ($5-10^{\circ}\text{F}$) de acuerdo con la presente invención, tiene un índice de fusión de 0,32 y una relación IFCE/IF - - - - -
275 $\left\{ \frac{\text{Índice de fusión con carga elevada}}{\text{Índice de fusión}} \right\}$ de 191. En realidad, se cree que éste valor medido ha sido objeto de un error experimental substancial. Un valor calculado basado en la figura 2 proporciona un valor de 162, aproximadamente, el cual está
280 bastante por encima de la línea que representa el valor esperado. Un copolímero obtenido con un catalizador tratado con alcóxido á $32-38^{\circ}\text{C}$. ($90-100^{\circ}\text{F}$) tiene un índice de fusión de 0,28, pero la relación de IFCE/IF es de 144, es decir considerablemente más bajo que la del primer copolímero. Un copolímero
285 obtenido con un catalizador no tratado con alcóxido tiene un índice de fusión de 0,37 y una relación IFCE/IF de 94. Se ha experimentado cierta dificultad en conseguir un polímero homogéneo con un índice de fusión de 0,3 utilizando un catalizador tratado a -15° á -12°C . ($5-10^{\circ}\text{F}$) y con un 3,5% de E-DEAL pero otros polímeros obtenidos con un índice de fusión de 0,5 a unas
290 temperaturas de tratamiento de catalizador de -15° á -12°C . ($5-10^{\circ}\text{F}$) proporcionan la misma mejora inesperada en la relación IFCE/IF. Se podría obtener un polímero homogéneo con un índice de fusión de 0,3 utilizando un catalizador tratado a -15° á -12°C . ($5-10^{\circ}\text{F}$) empleando una cantidad menor de E-DEAL.

295

E J E M P L O 2

Se preparan copolímeros de etileno y 1-hexeno en un proceso en forma de partículas, utilizando isobutano como diluyente y un catalizador consistente en sílice micro-esferoidal que contiene 2% en peso de trióxido de cromo, que se activan
300 durante 5 horas a 482°C (900°F), se enfrían y tratan con una

solución hidrocarbonada de etóxido de dietilaluminio a una temperatura que oscila entre 4-38°C. (40-100°F). Se añade una cantidad de solución suficiente para dar un 3,5% en peso de alcóxido. Se ajustan las condiciones del proceso para producir copolímeros con una densidad nominal de 0,950 g/cc. y un índice de fusión de 0,30 en todos los casos. Los resultados se representan en la figura 2).

Un examen de la curva muestra que existe una relación lineal entre el tratamiento con catalizador de alcóxido entre 4-38°C. (40-100°F) aproximadamente, y la relación del polímero IFCE/IF para obtener el polímero especificado al nivel indicado de alcóxido. Cuando la temperatura de tratamiento del catalizador de alcóxido disminuye, la relación de IFCE/IF del polímero producido aumenta.

315 E J E M P L O 3

Se preparan copolímeros de etileno y 1-hexeno como en los Ejemplos anteriores. En una serie de ensayos se ha hecho variar la temperatura de tratamiento del alcóxido de 4-38°C. (40-100°F). Las condiciones del proceso han sido ajustadas en todos los casos para obtener copolímeros con una densidad nominal de 0,950 g/cc. y un índice de fusión de 0,30. Los resultados se representan en las figuras 3) y 4).

El examen de la curva de la figura 3) muestra que las temperaturas de tratamiento del alcóxido de 27-38°C. (80-100°F) requieren una temperatura de reactor de 98°C. (208-209°F) con el fin de obtener copolímeros dotados de las propiedades especificadas. Cuando la temperatura de tratamiento del alcóxido cae por debajo de 27°C. (80°F), la temperatura del reactor baja rápidamente. Por ejemplo, cuando se realiza el tratamiento del alcóxido a 4°C. (40°F), la temperatura del reactor requerida

para obtener un polímero dotado de las propiedades especificadas es de 92°C. (198°F) aproximadamente, es decir aproximadamente 6°C. (10°F) menos.

335 El examen de la curva representada en la figura 4), indica que la cantidad de comonomero requerida para obtener un copolímero con una densidad y un índice de fusión dados depende de la temperatura de tratamiento con catalizador a base de alcóxido. Cuanto más baje la temperatura de tratamiento tanto más se incrementa la cantidad de comonomero requerida.

340 Las diferencias en los requisitos de temperatura del reactor y los requisitos del comonomero son significativos. Es importante entender estas diferencias para la práctica correcta del proceso en forma de partículas con el catalizador de cromosílice tratado con alcóxido y éste entendimiento permite una
345 utilización más flexible así como un mayor control de la resistencia al cizallamiento de los polímeros producidos.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en
350 la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

N O T A . :

355 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en la 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
360 DE INVENCION que se solicita.

365 1). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas que consiste en activar un catalizador de óxido de cromo con soporte a una temperatura comprendida entre 260 y 1093°C. (500 y 2000°F), y a continuación poner en contacto el catalizador así activado con un óxido de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio, c a r a c t e r i z a d o porque dicho contacto se realiza a una temperatura inferior a 27°C. (80°F).

370 2). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha temperatura está incluida entre -18 á 16°C (0 y 60°F).

375 3). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque el óxido de hidrocarbilo-aluminio en un disolvente hidrocarbonado se añade a una suspensión de dicho catalizador en un diluyente hidrocarbonado mientras se somete dicha suspensión a agitación.

380 4). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado porque dicho óxido de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio se elige en el grupo constituido por el fenóxido de difenil-aluminio, el dibu tóxido de p-tolilaluminio, el metilciclohexóxido de di-n-propilaluminio, el diisobutóxido de isobutilaluminio, el metóxido de dimetil-aluminio, el etóxido de dietilaluminio, el n-propóxido de dietilaluminio, el terc-butóxido de dietilaluminio, el isobu tóxido de diisobutilaluminio, el n-propóxido de di-n-propilalumi nio, el etóxido de di-2-metilpentilaluminio, el decanóxido de 390 di-metilaluminio y el fenóxido de dietilaluminio.

395 5). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 1), 2) ó 3), caracterizado porque dicho óxido de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio es un alcóxido de dialquil-aluminio.

6). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el óxido de cromo está soportado sobre sílice.

400 7). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según la reivindicación 6), caracterizado porque se activa dicho catalizador de óxido de cromo con un compuesto de titanio.

405 8). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad de óxido de hidrocarbilo hidrocarbilo-aluminio está incluida entre 0,5 y 10% del peso de dicho catalizador.

410 9). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, caracterizado porque el catalizador que se obtiene de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1) á 8), se aplica preferentemente a una temperatura que oscila entre 66-112°C. (150-233°F) para producir un polímero de etileno sólido en forma de partículas.

415 10). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según la reivindicación 9), caracterizado porque el etileno se copolimeriza con por lo menos una mono-1-olefina alifática que contiene de 3 á 8 átomos de carbono por molécula.

420

11). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según la reivindicación 9), caracterizado porque dicho polímero es un homopolímero de etileno.

425

12). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 9), 10) u 11), caracterizado porque se utiliza una parafina o una cicloparafina con 3 á 12 átomos de carbono por molécula, o una mezcla de las mismas, como diluyente en la polimerización.

430

13). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según la reivindicación 12), caracterizado porque dicho diluyente es propano, isobutano, ciclohexano, decano corriente o metilciclohexano.

435

14). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según las reivindicaciones 10), 12) ó 13), caracterizado porque el polímero producido es un copolímero seleccionado en el grupo consistentes en etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno, estando 95 a 99 moles por ciento de dicho copolímero constituidos por etileno polimerizado.

440

15). Procedimiento para la preparación de un catalizador mejorado destinado a la polimerización de olefinas, según la reivindicación 1) tal y como se ha descrito específicamente en cualquiera de los ejemplos anteriores.

445

16). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR MEJORADO DESTINADO A LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por

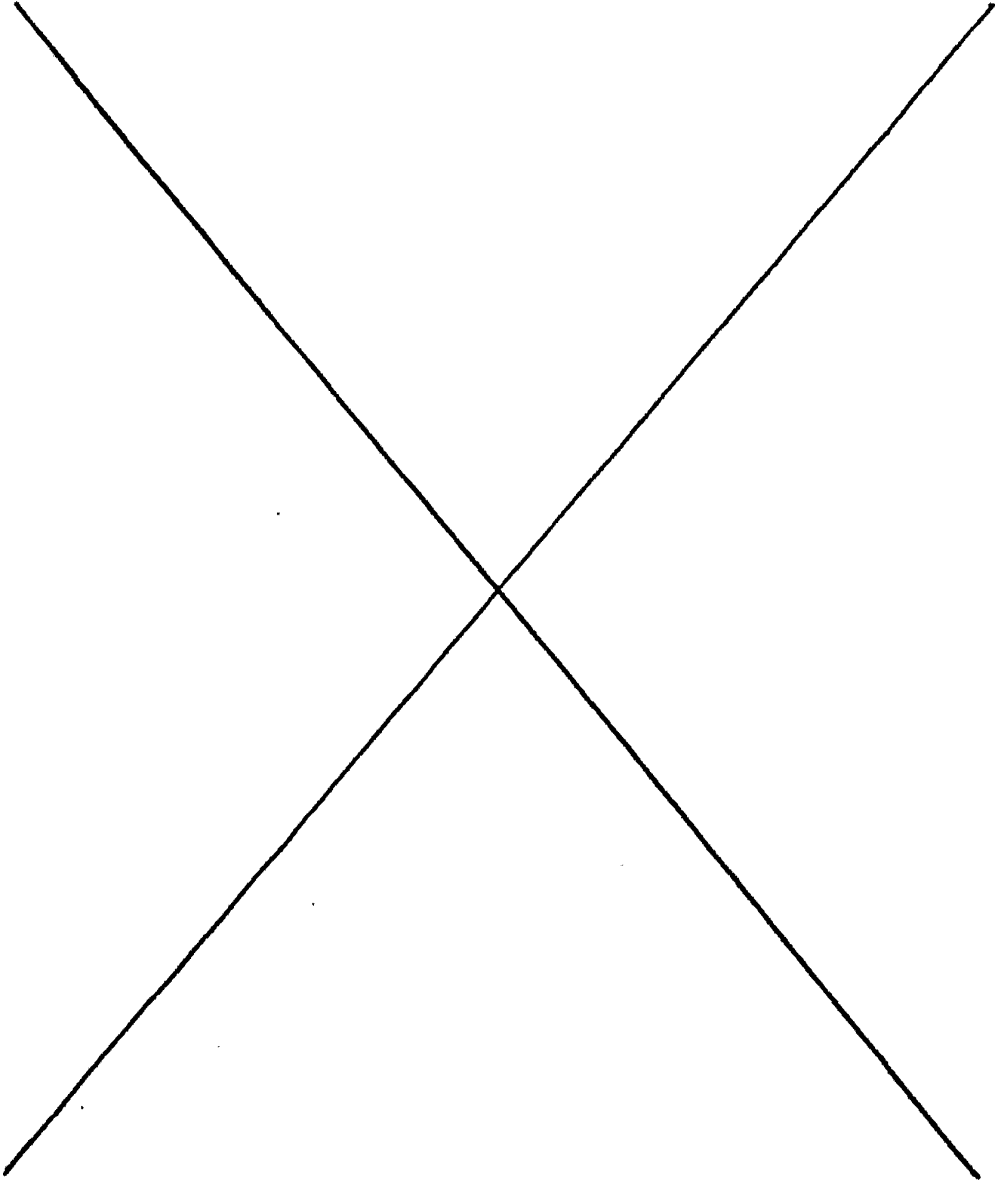
una sola cara, y dos hojas de dibujos que con la misma se acompañan.

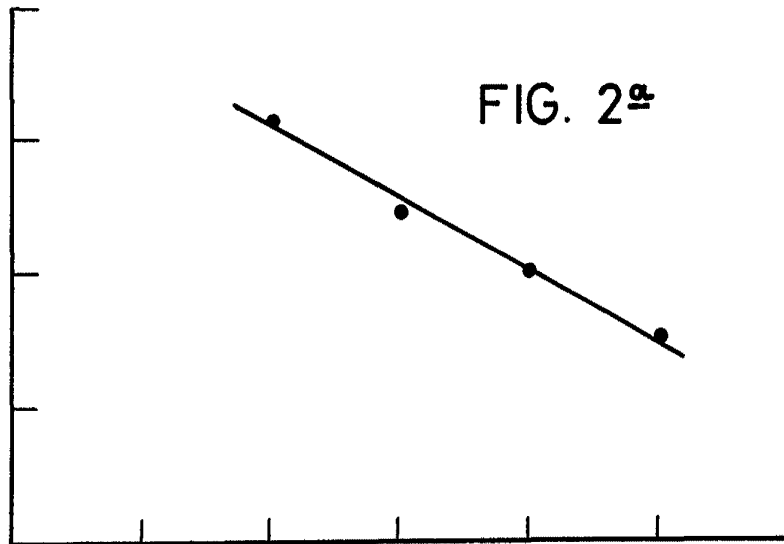
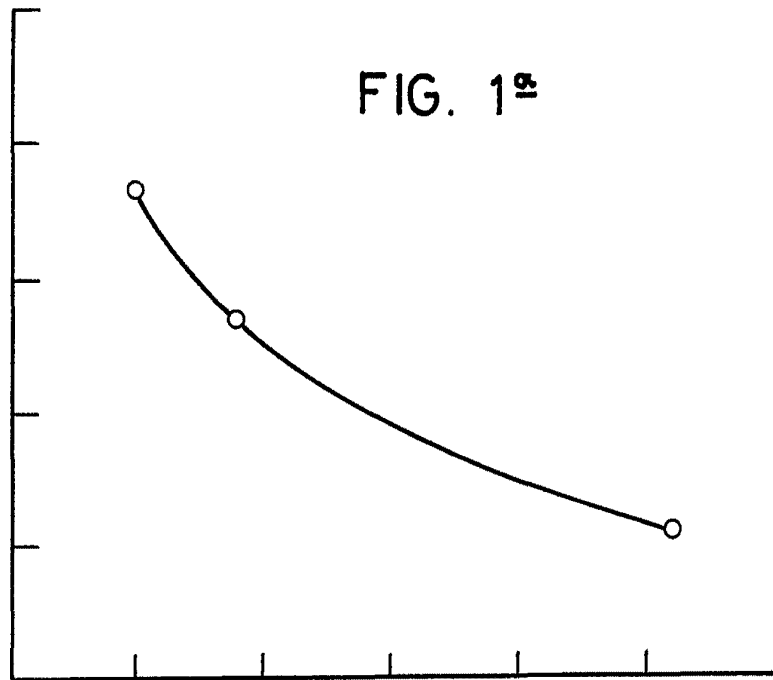
MADRID, 21 ABR. 1975

P.A.

Modesto Gil

P.F.





ESCALA VARIABLE

Madrid 21 ABR 1975

Modesta Polo
P. P.

FIG. 3ª

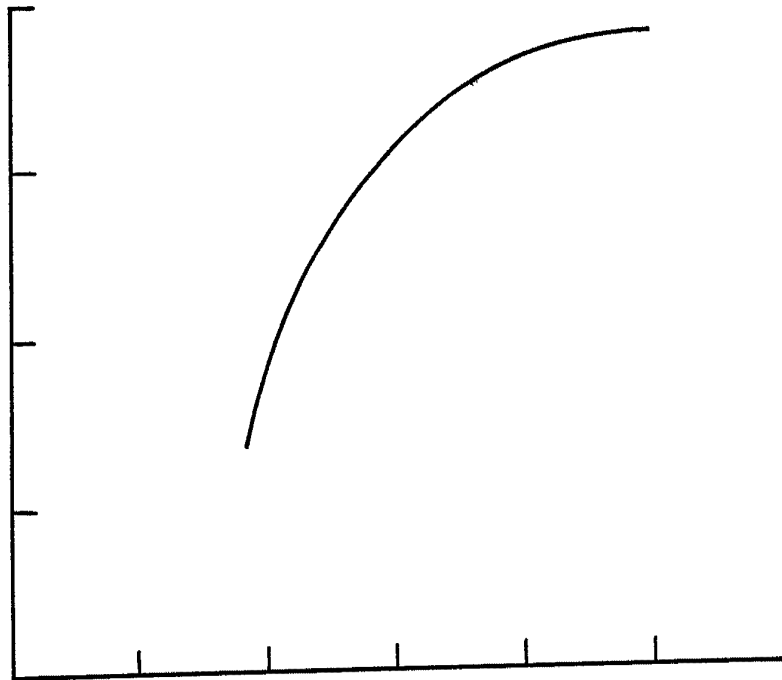
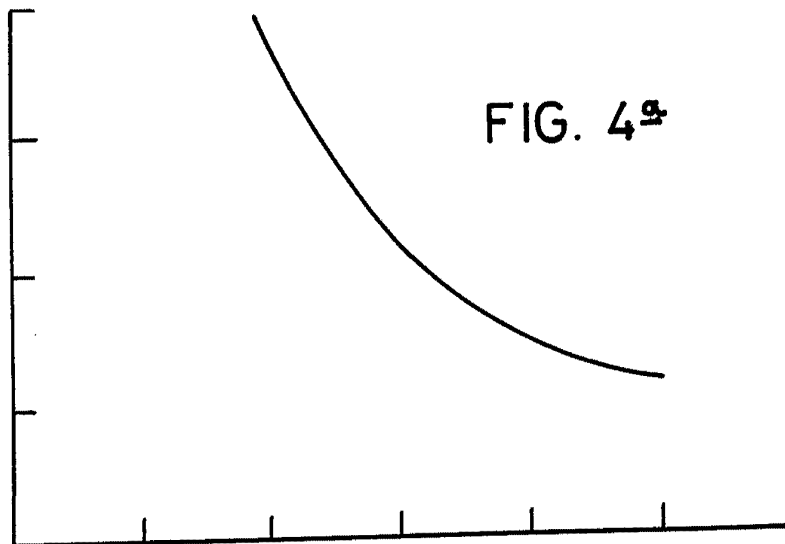


FIG. 4ª



ESCALA VARIABLE

Madrid 21 ABR. 1975

Medardo Polo
P. P.