

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO 46 0235	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 29- Junio-1.977	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

## PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 30 262.6	6-Julio-1.976	ALEMANIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE LAS POLIOLEFINAS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
OBERHAUSEN (Rep.Fed.Alemana)		
(72) INVENTOR (ES)		
D. JURGEN FALBE, D. PETER SCHNELLER, D. WOLFGANG PAYER, D. INFRID FÖRSTER, D. BOY CORNILS, D. SIEGFRIED LUTZE, D. HANS BIRNKRAUT y D. KARL OTTERBEIN		
(73) TITULAR (ES)		
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT		
(74) REPRESENTANTE		
M.V. DE LA TORRE		

### PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE LAS POLIOLEFINAS".-

### MEMORIA DESCRIPTIVA

Para la polimerización de las  $\alpha$ -olefinas, por sí solas ó bien en mezcla, con una reducida presión se conocen ya unos procedimientos diferentes. Según Ziegler se emplean unos catalizadores que se componen de combinaciones de los metales de transición del grupo cuarto hasta sexto del sistema periódico de los elementos, con preferencia de las combinaciones de titanio y de las combinaciones organometálicas de los elementos del grupo primero hasta tercero del sistema periódico, especialmente de los alquiles de aluminio o halogenuros de alquilaluminio, respectivamente. La transformación de los monómeros se realiza, por lo general, en suspensión ó bien en una solución; sin embargo la misma puede ser efectuada, también, en la fase gaseosa.-

Los productos que se obtienen de acuerdo con el procedimiento aquí descrito son transformados por medio de los proce-

15    ase de fundición inyectada, del soplado ó bien de la extrusión -  
en artículos de fundición inyectada, cuerpos huecos, tubos ó bien  
en láminas. Cada procedimiento de transformación y cada sector de  
utilización exigen unos productos con distintas propiedades físí-  
cas para las que son decisivos ante todo el peso molecular medio  
20    y la distribución de éste peso molecular. Las dos magnitudes re-  
flejan el hecho de que las sustancias macromoleculares, obtenidas  
por síntesis, son siempre materias polimoleculares. Las mismas se  
componen de unas macromoléculas que si bien están constituidas -  
de las mismas bases de construcción, se distinguen, sin embargo,  
25    por el grado de polimerización. Por lo tanto, la indicación del  
peso molecular medio de una sustancia macromolecular representa  
tan sólo el valor medio del peso molecular para la mezcla polimol-  
ecular en cuestión. Para la determinación del peso molecular me-  
dio se disponen de varios procedimientos. Sea aquí indicada, a -  
30    título de ejemplo, la medición osmótica; la medición de la dis-  
persión de la luz; la medición de la viscosidad así como la com-  
probación dentro de la ultracentrífuga.-

Muchas propiedades de una sustancia macromolecular, co-  
mo son la viscosidad, la dureza, la elasticidad, la solubilidad  
35    como asimismo su propiedad de ser transformada por medio de un -  
ya conocido procedimiento como, por ejemplo, la extrusión, no es-  
tán caracterizadas, sin embargo, lo suficientemente por el peso  
molecular medio, sino las mismas dependen del hecho de hasta qué  
medida varían en su peso molecular las macromoléculas contenidas  
40    en la mezcla polimolecular. Una estrecha distribución del peso -  
molecular es característica para los polímeros con una elevada -  
resistencia al choque con probeta entallada (resiliencia) que --  
constituye un criterio para la bronquedad ó fragilidad y resisten-  
cia de un material. Los polímeros con una amplia distribución --  
45    del peso molecular están caracterizados por una mejorada fluidez

así como por una elevada resistencia a la corrosión por tensio-  
suración. Es, por lo tanto, necesario describir una sustancia ma-  
cromolecular no solamente a través del peso molecular medio, sino  
también por la dispersión de éste peso molecular. Con el fin de -  
50 poder indicar la distribución del peso molecular de una sustancia  
macromolecular hace falta que ésta sustancia sea descompuesta en  
varias fracciones para luego determinar de éstas fracciones la --  
cantidad y el peso molecular. Debido a que estos métodos son engg-  
rosos y precisan mucho tiempo, por lo general se considera sufi-  
55 ciente realizar una determinación aproximada de ésta magnitud. De  
éste modo, del comportamiento de fluidez de los polímeros se pue-  
den sacar unas conclusiones acerca de la distribución del peso mo-  
lecular. Por ejemplo, el cociente del índice de fusión de un mate-  
rial, medido a diferentes cargas ( $MFI_5$  y  $MFI_{15}$ , respectivamente -  
60 según DIN 53 735), puede servir como medida para el ancho de la -  
distribución del peso molecular del mismo. El cociente de  $MFI_5$  y  
de  $MFI_{15}$  se denominado como valor "S", que para el polietileno se  
eleva aproximadamente a 3 hasta 20. Unos reducidos valores "S" re-  
presentan unas distribuciones estrechas, y altos valores "S" indi-  
65 can unas distribuciones anchas del peso molecular.-

Las poliolefinas con una distribución estrecha del peso  
molecular, es decir, con unos valores "S" de 6 hasta 7, y con un  
reducido peso molecular de aproximadamente 20.000 hasta 40.000, -  
sirvan de una manera especial para su transformación por el proce-  
70 so de la fundición inyectada, mientras que los productos con una  
distribución ancha del peso molecular, es decir, con unos valores  
"S" de 13 hasta 17, y con un peso molecular relativamente alto de  
aproximadamente 80.000 hasta 200.000 pueden ser transformados muy  
bien por medio de la extrusión.-

75 La regulación de un peso molecular que sea favorable pa-  
ra la ulterior transformación se realice por la variación de las

condiciones de la reacción, ante todo de la temperatura de la poli-  
merización, por la modificación de la relación entre los componen-  
tes del catalizador, ó bien por la adición de unos agentes de - -  
80 transmisión de cadenas a la mezcla de la reacción. Como agente --  
transmisor de cadenas sirve con preferencia el hidrógeno. Unos --  
procedimientos correspondientes se han divulgado, por ejemplo, en  
las patentes alemanas n<sup>os</sup>. DT-PS 1.420,390 y DT-AS 1.595,666. De  
acuerdo con los procesos que se han descrito en las memorias de -  
95 patente aquí referidas, se obtienen unos productos con una distri-  
bución estrecha del peso molecular, es decir, con valores "S" de  
6 hasta 7, los que con preferencia sirven para su transformación  
por el proceso de la fundición inyectada. Conforme a la patente -  
alemana n<sup>o</sup> DT-OS 1.720,611 y para la obtención de una más ancha -  
90 distribución del peso molecular, el etileno ó bien unas mezclas -  
de etileno se polimerizan con  $\alpha$ -olefinas, que son de hasta un - -  
10% más en peso, en dos fases dentro de una suspensión ó bien den-  
tro de la fase gaseosa, con el control del peso molecular medio -  
a través del hidrógeno. De acuerdo con una preferida forma de reg-  
95 lización de éste modo de trabajo, la composición de la mezcla de  
monómeros es diferente en las dos fases.-

Aparte del hidrógeno se emplean para el control del pe-  
so molecular medio, de una forma limitada, también alcoholes y/ó  
oxígeno. Tal modo de trabajo, en el que son empleados los catali-  
100 zadores de tetracloruro de titanio y de dialquilandaluminomonocloru-  
ro, se ha descrito en la patente alemana n<sup>o</sup> DT-PS 1.210,987. En -  
éste caso se obtienen unos polímeros con valores "S" de aproxima-  
damente 13 hasta 15.-

Los ya conocidos procedimientos previos para el con-  
105 trol del peso molecular medio y de la distribución de éste peso mo-  
lecular no satisfacen todas las exigencias que les pone la prácti-  
ca, y sobre todo es así que los mismos no indican ninguna forma -

110 sencilla para la elaboración de aquellos polímeros que sean adecuados para la fabricación de unos cuerpos moldeados con superficie lisa y de elevada resistencia por medio de la extrusión. Así es posible que por la adición de hidrógeno en la polimerización de las  $\alpha$ -olefinas el peso molecular medio si que pueda ser regulado dentro de unos límites amplios, los productos obtenidos, sin embargo, acusan una distribución estrecha del peso molecular con los inconvenientes arriba mencionados. La adición de alcoholes y/o de oxígeno, al cambio, permite la elaboración de unos polímeros con una distribución ancha del peso molecular. Con éste sistema de regulación, el peso molecular medio no puede ser variado. -

115 Procesos de varias fases para la fabricación de polímeros con determinado peso molecular medio y con determinada distribución de éste peso molecular con, bajo el punto de vista técnico, engorrosos y puedan ser efectuados en muchos casos solamente de forma discontinua, por lo que los mismos no resultan ser siempre apropiados para una elaboración económica de los polímeros.-

120

125 Por éste motivo, la presente invención tiene al objeto de eliminar los aquí mencionados inconvenientes del estado de la técnica y de facilitar para el mundo técnico un procedimiento que ante todo permite la fabricación de los polímeros del etileno y de los co-polímeros del etileno con las  $\alpha$ -olefinas, cuyo peso molecular medio pueda ser variado dentro de unos límites amplios, -

130 es decir, desde aproximadamente 50.000 hasta unos 1.000.000, y cuya distribución del peso molecular corresponda a los valores "n" de aproximadamente 7 hasta aproximadamente 10.-

135 Sorprendentemente éste objeto se consigue por un procedimiento para la polimerización del etileno ó bien para la copolimerización del etileno con  $\alpha$ -olefinas con 3 hasta 15 átomos de carbono en solución, en suspensión ó bien en la fase gaseosa a una temperatura de 20 hasta 250°C. y a una presión de 1 hasta 50

barios en presencia de un catalizador de mezcla de una combina-  
140 ción de titánio (III) con contenido de cloro y de una combinación  
orgánica de aluminio, con la regulación del peso molecular por me-  
dio del hidrógeno; en éste caso se emplea como combinación orgáni-  
ca de aluminio 0,1 hasta 20 moles de una combinación de trialki-  
laluminio por cada mol de la combinación de titánio (III), siendo  
145 añadido al ó bien a los monómeros el oxígeno en una concentración  
de 0,801 hasta 0,1 de porcentaje en volúmen, referido al etileno.

El procedimiento puede ser realizado en solución, en -  
suspensión ó bien en la fase gaseosa, a temperaturas de 20 hasta  
250°C, preferentemente de 60 hasta 90°C. Como medio de suspensión  
150 se emplean ante todo hidrocarburos saturados.-

De acuerdo con la presente invención, el etileno puede  
ser polimerizado por sí solo como asimismo en conjunto con las -  
 $\alpha$ -olefinas que posean de 3 hasta 15 carbonos. De una forma conve-  
niente se añaden las más elevadas  $\alpha$ -olefinas en cantidades hasta  
155 un 5% en peso referido al etileno. Sirven de especial manera el  
propano, el butano y el hexano.-

Como combinación de titanio (III) con contenido de clo-  
ro se emplea ante todo el tricloruro de titanio. Aparte de ello  
existe también la posibilidad de emplear otras combinaciones con  
160 contenido de cloro del titanio trivalente tales como, los alcoxy-  
cloruros de titanio. Las combinaciones de titanio (III) se elabq-  
ran por la reducción de las combinaciones de titanio (IV) con --  
combinaciones orgánicas de aluminio, como son el alkilaluminio-  
sesquicloruro, el dialkilaluminio monocloruro, el alkilaluminio  
165 dicloruro, el trialkilaluminio, el isoprenilaluminio, dentro de  
un medio dispersante inerte a temperaturas de -60 hasta + 120°C,  
preferentemente de -10 hasta + 30°C, con el subsiguiente lavado  
con el medio dispersante.-

Una característica esencial del procedimiento conforme

170 a la presente invención queda constituida por el empleo de un - -  
trialquilaluminio como componente de aluminio del catalizador. Los  
restos de alquilo en las combinaciones de trialquilaluminio pueden  
ser iguales ó bien diferentes, y los mismos pueden tener de 1 has-  
ta 40 átomos de carbono. Como ejemplos para las combinaciones de  
175 éste clase se citan el trietilaluminio, el tripropilaluminio, el -  
triseobutilaluminio, el trioctilaluminio ó bien el aluminio tride-  
cílico. Sirven asimismo los productos de transformación de un -  
trialquilaluminio ó bien de un hidruro de aluminio alquílico con  
una diolefina que comprende de 4 hasta 20 átomos de carbono como,  
180 el isopreno, por ejemplo el isoprenilaluminio.-

De acuerdo con la presente invención se emplean por ca-  
da mol de la combinación de titanio (III) 0,1 hasta 20 moles, con  
preferencia 0,5 hasta 3 moles, de la combinación de trialquilalu-  
minio. El catalizador puede ser empleado en unas cantidades con -  
185 reducidas que no hace falta prever su eliminación de los políme-  
ros por medidas especiales de purificación.-

Para la regulación del peso molecular durante la poli-  
merización, el hidrógeno se emplea de una forma conveniente en --  
una cantidad tal que el contenido en hidrógeno dentro de la fase  
190 gaseosa oscila de acuerdo con el alcance deseado para el peso mo-  
lecular entre el 1 y el 20% de volúmen. Un contenido más reducido  
en hidrógeno, dentro de los mencionados límites, conduce a una po-  
limerización con elevado peso molecular, mientras que un conteni-  
do elevado en hidrógeno conduce a unos polímeros con reducido pe-  
so molecular.-

El oxígeno se suministra al reactor, de la forma usual,  
conjuntamente con el etileno y con el hidrógeno. Existe, sin em-  
bargo, la posibilidad de suministrar el oxígeno también de una -  
forma separada a la mezcla de la reacción. La cantidad de oxígeno  
200 es medida de tal modo que la parte proporcional de la misma sea,

en relación con el etileno, del 0,001 hasta 0,1 de porcentaje volumétrico, pero con preferencia del 0,005 hasta el 0,03 de porcentaje volumétrico. El grado de la concentración de oxígeno influye en la magnitud del valor "S" de los polímeros que se han fabricado conforme al procedimiento de la presente invención. Las concentraciones de oxígeno que dentro del pretendido alcance se encuentran en el límite superior, conducen a unos valores "S" de aproximadamente 10, mientras que unas concentraciones más reducidas de oxígeno producen unos valores "S" más reducidos, que bajan hasta 7 aproximadamente.-

De acuerdo con el procedimiento de polimerización aquí reivindicado se obtienen unos polímeros que sirven de una forma especialmente buena para su transformación por medio de la extrusión. Los cuerpos moldeados de los polímeros que fueron fabricados según el nuevo procedimiento se caracterizan por una gran resistencia así como por unas superficies impecables.-

En los ejemplos citados a continuación, los ensayos n.ºs. 1 y 2 indican unos ejemplos comparativos, mientras que los ensayos n.ºs. 3 hasta 8 describen el procedimiento conforme a la presente invención. Los valores indicados en las tablas tienen el siguiente significado:

$MFI_{190/5}$   $MFI_{190/15}$  (9/10 min).  
Índice de fusión según DIN 53.735 y ASTM D 1238-65T a una temperatura de 190°C. y a un peso de apoyo de 5 kgs y 15 kgs, respectivamente.-

Valor "S"

Cociente procedente del índice de fusión  $\frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$ .

Valor RSV - Viscosidad específica reducida (100 ml/grs).-

La viscosidad específica reducida es idéntica con el índice de viscosidad de acuerdo con la Norma ISO/R1191 así como con la regla

235 tiva variación de viscosidad, relacionada con la concentración,  
conforme a DIN 53.720.-

#### Ruptura de fusión

243 Es ésta la presentación de una superficie rugosa ó bien irregu-  
lar de un producto extrusionado (como, por ejemplo, en una super-  
ficie interior de un tubo) en el caso de una velocidad crítica -  
de cizallamiento.-

245 En la extrusión de unas probetas de polietileno con un  
peso molecular comparable y con una constante velocidad de ciza-  
llamiento, existe una dependencia entre la presentación de ésta  
ruptura de fusión y el ancho del peso molecular. (Véase para -  
ello el Manual de Plásticos ("Kunststoff-Handbuch") de la Edito-  
rial C. Heuser Verlag, München Tomo I, 4.3.7. Dr. G. Döring - -  
"Rheologie von Kunststoffen" (Rheología de materiales plásticos).

#### 250 Elaboración de la componente de $TiCl_3$

255 Dentro de un balón de tres tubuladuras de 2 litros se  
añaden, en presencia de una fracción de hidrocarburo (punto de -  
ebullición de 140 hasta 170°C.), a los 556 moles de distilalumi-  
nio-cloruro por gotas 460 moles del  $TiCl_4$ . El  $TiCl_3$  se produce  
en forma de una precipitación fina de color marrón.-

#### Elaboración del catalizador de mezcla

260 En el ejemplo 1, la suspensión que se ha producido sig-  
ue una vez efectuada la dilución a la necesaria concentración di-  
rectamente como catalizador.-

Conforme a los ejemplos 2 hasta 6, la precipitación de

265 color marrón se separado del medio de la suspensión en conjunto con -  
 los productos de transformación que están disueltos en la misma; se -  
 le añade el aluminio trietilico en la relación descada para luego lla  
 varle con la fracción de hidrocarburo a la pretendida concentración -  
 para el catalizador.-

Ensayo número 1 (Comparación)

270 En un reactor de presión de doble envuelta y de 40 litros -  
 de capacidad, el cual está lleno de de una mezcla de hidrocarburos -  
 (punto de ebullición de 140 hasta 170°C.) se introducen a una tempe-  
 ratura de 80°C. y a una presión de 3 hasta 4 barios, de una forma con  
 tínua y cada hora 800 litro de etileno; 4,4 gre. de buteno-1; 1 litro  
 de la suspensión de catalizador con 3,65 moles de lo componente de -  
 TiCl<sub>3</sub> y con 5,5 moles de cloruro de aluminio dietílico, como asimis-  
 275 mo 200 mltrs. de aire, los cuales son transformados.-

El polvo de polietileno obtenido acusa las siguientes pro-  
 piedades:

MFI <sub>190/5</sub> <sup>x)</sup> gr/10	$\eta = \frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$	RSV dl/gr.	xx)	Ruptura de fusión en un tubo de 32 Ø: 10	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (muestra doble)
0, 29	13	3,5	nada	nada	4,5

x) = determinado según DIN 53.735

285 xx) = determinado según Norma ISO/R 1191

Ensayo número 2 (Comparación)

290 En el reactor de presión de doble camisa, de 40 litros de -  
 capacidad, el cual ha sido empleado en el ejemplo nº 1, se introducen  
 a 70 hasta 80°C. y a 3 hasta 4 barios, de una manera contínua y por -  
 cada hora, 800 litros de etileno; 4,4 gre, de Buteno-1; 1 litro de sus-  
 pensión de catalizador con 4 moles de la componente de TiCl<sub>3</sub> y con -  
 20 moles de trietilo de aluminio así como 8 litros de hidrógeno, los

cuales son transformados.-

El polvo de polietileno así obtenido tiene las siguientes -  
 295 propiedades:

	$S = \frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 ON 10	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (muesca doble)
305	0,35	6,6	3,9	Ruptura de fusión 11,3

Ensayo número 3

En el reactor de presión, que ha sido empleado en el ejem-  
 plo nº 1, se introducen a 70 hasta 80°C. así como a 3 hasta 4 barios,  
 de una manera continua y por cada hora, 800 litros de etileno; 4,4 -  
 305 gra. de buteno-1; 1 litro de la suspensión de catalizador con 4 mmoles  
 de la componente de  $TiCl_3$  y con 2,8 mmoles de aluminio trietilico, —  
 así como con 250 mltrs. de aire y 0 litros de hidrógeno, los cuales -  
 son transformados.-

El polvo de polietileno así obtenido tiene las siguientes -  
 310 propiedades:

	$S = \frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 ON 10	Resistencia al en- sayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla normaliza da (muesca doble)
315	0,30	0,7	4,7	nada 6,3

Ensayo número 4

En el reactor de presión que ha sido empleado en el ejemplo  
 nº 1, se introducen, de forma diferente al ejemplo nº 3, en lugar de  
 320 los 4,4 gra. de buteno ahora 20 gra. de hexeno-1 bajo unas condicio-  
 nes que en lo demás son iguales.-

El polvo de polietileno así obtenido acusa las siguientes propiedades:

325	MFI <sub>190/5</sub> gr/10	$s = \frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 DN 10	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (mueca doble)
	0,32	0,9	4,6	nada	6,9

330 Ensayo número 5

En el reactor de presión que ha sido empleado en el ejemplo nº 1, se introducen, de forma distinta al ejemplo nº 4, en lugar de los 20 gra. de hexano-1 ahora 40 gra. de hexano-1, bajo condiciones que en lo demás son iguales.-

335 El polvo de polietileno así obtenido acusa las siguientes propiedades:

340	MFI <sub>190/5</sub> gr/10	$s = \frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 DN 10	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (mueca doble)
	0,31	0,7	4,6	nada	7,0

Ensayo número 6

345 En el reactor de presión que ha sido empleado en el ejemplo nº 1, no se introducen contrario a los ejemplos 3º hasta 5º, ningunos comonómeros. Las restantes condiciones no sufren variación alguna.-

El polvo de polietileno así obtenido acusa las siguientes propiedades:

350	MFI <sub>190/5</sub> g/10 min.	$s = \frac{MFI_{190/15}}{MFI_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 DN 10	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (mueca doble)

1,6	8,5	3,0	nada	6,6
-----	-----	-----	------	-----

Ensayo número 7

355

En el reactor de presión que ha sido empleado en el ejemplo nº 1, se introducen contrario al ejemplo 4º, en lugar de 250 - - litros. de aire ahora 150 litros. de aire por hora. Las demás condiciones no sufren variación alguna.-

360

El polvo de polietileno así obtenido acusa las siguientes propiedades:

$\frac{\text{MFI}_{190/5}}{\text{gr/10}}$	$s = \frac{\text{MFI}_{190/15}}{\text{MFI}_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 DN 10	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (muñeca doble)
0,29	7,5	4,3	nada	9,5

365

Ensayo número 8

370

En el reactor de presión que ha sido empleado en el ejemplo nº 1, se introducen, contrario al ejemplo nº 7, en lugar de - - 150 litros. de aire ahora 50 litros. de aire por hora, siendo iguales las restantes condiciones.-

El polvo de polietileno así obtenido acusa las siguientes propiedades:

$\frac{\text{MFI}_{190/5}}{\text{gr/10}}$	$s = \frac{\text{MFI}_{190/15}}{\text{MFI}_{190/5}}$	RSV dl/gr.	Ruptura de fusión en un tubo de 32 DN 10,	Resistencia al ensayo de choque con probeta entallada, según DIN 53.453. Varilla norma- lizada (muñeca doble)
0,34	7,0	4,1	nada	10,2

375

REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en un procedimiento para la elaboración  
380 de las poliolefinas; para la polimerización del etileno ó bien pa-  
ra la co-polimerización del etileno con  $\alpha$ -olefinas con 3 hasta 15  
átomos de carbono en solución, en suspensión ó bien en la fase gaseosa a 20 hasta 250°C, y a una presión de 1 hasta 50 barios en  
385 presencia de un catalizador de mezcla procedente de una combina-  
ción de titanio (III) con un contenido en cloro y de una combina-  
ción orgánica de aluminio, siendo efectuada la regulación del peso  
molecular por medio de hidrógeno; caracterizadas porque como  
combinación orgánica de aluminio se emplean 0,1 hasta 20 moles -  
de una combinación de aluminio trialquílico por cada mol de la com-  
390 binación de titanio (III), siendo añadido al monómero ó bien a los  
monómeros el oxígeno en una concentración de 0,001 hasta 5,1 por-  
 ciento de volumen en relación con el etileno.-

2<sup>a</sup>.- Mejoras; según reivindicación 1, caracterizadas porque como  
los comonomeros se utiliza el propeno; el buteno-1 ó bien el hexa-  
395 no-1.-

3<sup>a</sup>.- Mejoras; según reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque  
el oxígeno es añadido en una concentración de 0,005 hasta 0,53 -  
por ciento de volumen en relación con el etileno.-

4<sup>a</sup>.- Mejoras; según reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizadas por  
400 que como la combinación de aluminio trialquílico se emplea el alu-  
minio trietilico, el aluminio tricobutílico y el aluminio isopropi-  
lico.-

5<sup>a</sup>.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACIÓN  
DE LAS POLIOLEFINAS".-

Consta la presente memoria descriptiva de

quince hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid,

29 JUN. 1977

M. V. DE LA TORRE  
P. P.



José Pérez Collado