

225583

P - 14.007

225583

175 MAR. 1956



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA ANONIMA y de PROF. DR. DR. e.h. KARL
ZIEGLER, entidad italiana la 1ª y de nacionalidad alemana
el 2º, establecida la 1ª en Via F. Turati, 18, Milan,
Italia, y residente el 2º en Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
Mülheim-Ruhr, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION SELECTIVA DE
ALFA-OLEFINAS".

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

En la solicitud de Patente italiana No.
27.340 del 3 de Diciembre de 1954, hemos descrito que la



polimerización de alfa olefinas, en presencia de catalizadores obtenidos por la reacción de un compuesto de titanio con derivados metalo-alcohólicos, puede dirigirse, por medio de medidas particulares en la preparación del catalizador, hacia la producción de polímeros "isotácticos", generalmente cristalinos o tendentes a cristalización, o de polímeros amorfos, que no pueden cristalizar, y cuyas cadenas principales tienen una estructura regular, sustancialmente lineal.

10 Se ha descubierto ahora que es posible a elección obtener polímeros altamente cristalinos o polímeros lineales, en su mayoría no cristalizables, también usando catalizadores obtenidos a partir de metales del 1er. subgrupo de los grupos V y VI de la Tabla Periódica, así como a partir de otros metales del 1er. subgrupo del grupo IV, con tal de que se empleen las mismas medidas que, en la preparación de los catalizadores, se usaron al preparar los catalizadores basados en titanio.

15 Se había descubierto anteriormente (solicitud italiana No. 23.740 de 1954) que cuando se opera con catalizadores basados en el titanio, la cristalinidad de los productos obtenidos estaba estrictamente relacionada con el grado de dispersión de los propios catalizadores; precisamente los productos obtenidos eran predominantemente polímeros cristalinos si la polimerización se llevaba a cabo con catalizadores de un bajo grado de dispersividad, es decir, con partículas relativamente

225583



grandes. Por el contrario, se obtenían productos que consistían predominantemente en polímeros no cristalizables cuando se operaba con catalizadores fuertemente dispersos.

5 Los procedimientos por los cuales podían obtenerse catalizadores de diferente grado de dispersividad eran principalmente de dos tipos:

I.- El catalizador, obtenido por reacción de un compuesto de titanio con un compuesto de metal-alcoholo, formado de partículas sólidas de diferentes tamaños, era mecánicamente separado en dos o más fracciones que implicaban granos de tamaños diferentes. Dichas fracciones eran empleadas luego separadamente para producir polímeros con diferentes porcentajes de producto cristalino.

10

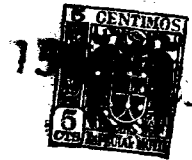
15

II.- El cristalizador era preparado a partir de compuestos de titanio y derivados de metal-alcoholo de un tipo particular, que permitía la formación directa de catalizadores de un grado de dispersividad diferente.

20

Para la preparación de un catalizador apto para conducir a productos predominantemente no cristalizables, se usaron compuestos de titanio y/u órgano metálicos que contenían grupos liófilos (grupos alcoxi o grupos alcohólicos con elevado número de átomos de C). Estos grupos liófilos, al quedar unidos al catalizador después de la reacción, favorecían una dis-

25



persión muy grande de sus partículas. A la inversa, los catalizadores de baja dispersividad se obtenían cuando se partía de un compuesto de titanio de menor valencia, por ejemplo, $TiCl_3$ sólido, más bien que de $TiCl_4$ líquido; en este caso se obtenían directamente partículas con un grado bajo de dispersividad, probablemente debido al hecho de que los cristales de $TiCl_3$ reaccionan sólo en la superficie con los compuestos metalo-alcohólicos manteniendo esencialmente inalterado su tamaño.

10 Ambos procedimientos demostraron ser eficaces también en el caso de metales que son un objeto de este invento. El catalizador sólido obtenido, por ejemplo, haciendo reaccionar VCl_4 y $Al(C_2H_5)_3$, cuando se emplea directamente sin tratamientos ulteriores, conduce a polímeros con una relación entre productos cristalinos y no cristalinos igual a 1:3. Cuando, por el contrario, dicho catalizador se divide, por filtración, en varias fracciones con partículas de tamaños diferentes, la cristalinidad de los polímeros obtenidos es mayor cuanto mayor sea el tamaño de las partículas del catalizador. Cuando el catalizador es producido por reacción de $Al(C_2H_5)_3$ con un compuesto sólido de vanadio de una valencia menor, por ejemplo, VCl_3 cristalino, el producto obtenido consiste principalmente en polímero cristalino, similarmente a lo que se ha observado en el caso de catalizadores de titanio. Por el contrario, se obtienen productos predominantemente amorfos cuando se prepara el catalizador por reacción



de una solución en gasolina de tetracloruro de titanio con un compuesto de alcohol aluminio de alto peso molecular (por ejemplo, $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$). Las sales de cromo muestran también un comportamiento muy similar al observado en el caso del titanio, como demuestran los ejemplos. Cuando el catalizador se prepara por reacción de aluminio trietilo con CrCl_3 , se obtienen mezclas que contienen cantidades de polímeros cristalinos y no cristalizables similares a las descritas en una patente anterior (solicitud italiana No. 10037 de 1954). Por el contrario, cuando se prepara el catalizador haciendo reaccionar aluminio tridecilo con CrCl_3 , los productos obtenidos son principalmente polímeros no cristalizables. En la polimerización selectiva de alfa-olefinas a polímeros cristalinos o no cristalizables, los metales del 1er. subgrupo de los grupos IV, V y VI de la Tabla Periódica, más pesados que Ti, V y Cr respectivamente, se comportan de modo similar al Ti, V y Cr cuando se hace uso de las medidas indicadas en la Patente italiana No. 27.340 del 3 de Diciembre de 1954. Así, por ejemplo, el circonio, incluso aunque difiere del titanio por la menor solubilidad de algunos de sus compuestos tetravalentes (el ZrCl_4 es insoluble en gasolina, al paso que el TiCl_4 es soluble) se comporta análogamente al propio titanio y el molibdeno se comporta análogamente al cromo.

En cuanto se refiere a temperaturas y pre-



siones que se emplean para la polimerización de las alfolefinas, las condiciones son similares a las descritas en las patentes anteriores (solicitudes italianas No. 10037/1954 y 27340 del 3 de Diciembre de 1954).

5 En todos los ejemplos que siguen, se ha usado un derivado de alcohol aluminio como compuesto organometálico; sin embargo, puede reemplazarse por derivados alcohólicos correspondientes de otros metales, como Zn y Mg.

10 En cuanto se refiere al tipo del compuesto de los metales de transición a usar para preparar el catalizador, los cloruros anhidros pueden utilizarse provechosamente, porque reaccionan con facilidad con compuestos metalo-alcohólicos. Igualmente pueden ser adecuados diferentes haluros y otros compuestos reactivos de los mismos metales. El empleo de compuestos que contienen aniones con fuertes propiedades oxidantes no se recomienda porque destruirían notables cantidades de los compuestos alcohólicos.

15 Los siguientes ejemplos se dan para facilitar la comprensión del invento que describimos, entendiéndose que en ningún modo han de restringir el alcance del mismo.

EJEMPLO I

20 En un autoclave agitador de acero inoxidable de 435 mls. se disponen dos bolas de acero (25 mm. de diámetro) y una ampolla de vidrio que contiene 4,3 grs. (0,02 moles) de VCl_4 .

225583



El autoclave se cierra entonces y se eva-
cua y se añade luego bajo presión de nitrógeno una solu-
ción de 5,7 grs. (0,05 moles) de trietil aluminio en 100
mls. de heptano normal. El autoclave se calienta entonces
5 sin agitación a 81°C, momento en que se introducen 118 grs.
de propileno líquido puro. Luego, la ampolla de vidrio se
rompe por agitación del autoclave, que es mantenido en mo-
vimiento a temperaturas que varían desde 81°C, mientras
se percibe una disminución regular de la presión (desde
10 41 a 13 atm.). Cuando ya no se observa una disminución de
la presión, se envía a bomba metanol al autoclave a fin
de descomponer el catalizador. El autoclave se pone en-
tonces a presión atmosférica y se recogen 5 l.N. de gas.
El producto de reacción aparece como masa sólida de color
15 verde claro, empapada de heptano y metanol. A fin de puri-
ficar el polímero de los productos inorgánicos, se trata
en caliente con éter y ácido clorhídrico, luego se coagu-
la con metanol, se filtra y se lava con metanol. El polí-
mero blanco sólido obtenido se seca finalmente por calen-
20 tamiento a presión reducida. Se obtienen 72 grs. de polí-
mero sólido, lo que corresponde a 61% del propileno em-
pleado.

El producto sólido consiste en una parte
(37,5 grs.) que puede extraerse con éter y que es entera-
25 mente amorfa. El residuo de la extracción con éter, 48%
del polímero sólido, aparece predominantemente cristali-
no bajo los rayos X.

EJEMPLO 2

En un autoclave de 435 mls. se introducen dos bolas de acero (de 25 mm. de diámetro) y una ampolla de vidrio que contiene 3,2 grs. (es decir, 0,02 moles) de tricoloruro de vanadio sólido. Luego, se añade bajo nitrógeno la solución de 5,7 grs. de aluminio trietilo en 100 mls. de heptano normal. El autoclave se calienta a 81°C y se introducen 98 grs. de propileno líquido puro; luego se inicia la agitación del autoclave, y se continúa durante unas 10 horas a temperaturas en la gama de 81°C a 90°C, mientras puede percibirse una disminución regular y constante de la presión. Después de dicho tiempo, se envían a bomba 50 mls. de metanol al autoclave y se recogen 6 l. N de gas. Se descarga un polímero compacto sólido del autoclave. Primero, se fragmenta en pequeños trozos y luego se trata con éter caliente y ácido clorhídrico, se coagula finalmente con metanol y se filtra. Como el éter caliente no hincha apreciablemente el polímero obtenido, será necesaria una purificación ulterior del polímero, tratándolo con benceno caliente (con el cual se hinchará completamente) y ácido clorhídrico. El polímero se coagula luego con metanol y acetona, se filtra, se lava y se seca por calentamiento bajo vacío, para obtener 64 grs. de producto blanco sólido. Dicho polímero está formado por una parte (16,9 grs.) que puede ser extraída con éter caliente y resulta ser amorfa. La parte insoluble en éter, que corresponde a 73% del polímero sólido total,

225588

15 MAR



aparece altamente cristalina bajo los rayos X.

EJEMPLO 3

7,3 grs. de tetracloruro de vanadio disueltos en 20 mls. de heptano normal, se añaden a 70°C, con
5 agitación, a 11,4 grs. de aluminio trietilo disueltos en
70 mls. de heptano normal. La mezcla de reacción, que
consiste en una fase líquida en la cual está en suspen-
sión un precipitado marrón, se filtra bajo atmósfera de
nitrógeno a través de un diafragma poroso cuyos poros
10 tienen un diámetro de 5 a 15 micras. La fase sólida es
lavada luego tres veces sobre el filtro con 30 mls. cada
vez de una solución de trietilo de aluminio al 1% en hep-
tano normal. La fase sólida es suspendida luego 250 mls.
de heptano normal, agitando, se traspasa con sifón en at-
15 mósfera de nitrógeno en un matraz de vidrio previamente
desaireado provisto de agitador, embudo de goteo y enfria-
dor de reflujo. En el matraz, mantenido bajo atmósfera
de nitrógeno, se añaden entonces 11,4 grs. de trietilo
de aluminio. La temperatura de la mezcla se eleva a 70°C
20 y se añaden 150 grs. de estireno mientras se agita. La
agitación se mantiene durante 4 horas a temperaturas
entre 70 y 75°C. El matraz se deja enfriar luego, el ca-
talizador se descompone con metanol y finalmente el pro-
ducto de reacción se trata con ácido clorhídrico.

25 La masa líquida contiene en suspensión
un polímero coposo sólido que se separa entonces por
filtración.

225588



El polímero sólido está compuesto de dos porciones, una de las cuales es soluble y la otra insoluble en acetona. La parte insoluble, que corresponde a 66% del sólido blanco, resulta ser altamente cristalina, al paso que la parte soluble en acetona es amorfa.

EJEMPLO 4

La solución filtrada, descrita en el ejemplo anterior referente a la preparación del catalizador, se introduce en un matraz de 1.000 mls. bajo nitrógeno. Se añaden entonces 100 mls. de heptano normal y el matraz se calienta a 80°C. Luego se añaden con agitación 150 grs. de estireno. La agitación se continúa durante 4 horas a temperaturas en la gama de 70 a 75°C. Después de enfriamiento, el producto de la reacción se trata con metanol y cloruro de hidrógeno. Así, se separan de la solución metanólica pequeñas cantidades de polímero de estireno (enteramente amorfo). Se demuestra con ello que aunque el catalizador poco disperso, que puede separarse por filtración como se indica en el Ejemplo 3, da un producto predominantemente cristalino, la parte dispersa (que pasa por el filtro) da un polímero enteramente amorfo.

EJEMPLO 5

En un autoclave de 435 mls. se introducen dos bolas de acero y una ampolla de vidrio que contiene 3,2 grs. de tricloruro de vanadio sólido. Operando como en los ejemplos anteriores, se añaden luego 5,7 grs. (es decir, 0,05 moles) de trietilo de aluminio di-



sueltos en 100 mls. de heptano. El autoclave se calienta después a 83°C, se introducen 110 grs. de una mezcla de 1-buteno y 2-buteno con 70% de 1-buteno, y el autoclave se agita para determinar la rotura de la ampolla. Después
5 de unas 10 horas de agitación a temperaturas en la gama de 86° a 96°C, el autoclave se descarga operando como en los ejemplos anteriores.

Se obtienen 42 grs. de una sustancia blanca, fibrosa, sólida; 21,5 grs. de la misma (es decir, 51,3%)
10 pueden extraerse con éter y aparecen sustancialmente amorfos bajo los rayos X. El residuo de extracción, que corresponde a 48,7% de todo el polímero sólido, cuando se examina con los rayos X, aparece altamente cristalino.

EJEMPLO 6

15 En un autoclave de 2350 mls. se introducen 2 bolas de acero y una ampolla que contiene 7,8 grs. de VCl_4 líquido. La solución de 45 grs. de un trialcohilo de aluminio (de un peso molecular medio que corresponde a aluminio tridecilo) en 500 mls. de heptano normal se
20 añade a continuación.

Luego se calienta el autoclave a 87°C y se añaden 260 grs. de butenos (que contienen aproximadamente 70% de 1-buteno). Se inicia entonces la agitación del autoclave y se continúa durante unas 10 horas,
25 manteniendo la temperatura cerca de 87°C.

Operando como en los ejemplos anteriores, se obtienen 113 grs. de un polímero de 1-buteno que re-



sulta ser casi enteramente amorfo. Contiene de hecho menos de 10% de producto cristalino.

EJEMPLO 7

En un autoclave de 435 mls. se introducen
5 2 bolas de acero y una ampolla que contiene 4,7 grs. (es
decir, 0,02 moles) de $ZrCl_4$ y 5,7 grs. de trietilo de alu-
minio en 100 mls. de heptano normal, luego se calienta el
autoclave a $79^{\circ}C$ y se admiten 106 grs. de propileno líqui-
do puro. La agitación del autoclave se inicia a continua-
10 ción y se continúa a temperaturas en la gama de $80-90^{\circ}C$,
mientras se percibe una disminución regular de la presión.

Cuando ya no se observa disminución de la
presión, se envía a bomba metanol y el autoclave se pone
a presión atmosférica recogiendo 15 l. N. de gas. Se des-
15 carga luego una masa viscosa, que se purifica por trata-
miento como se describe en los ejemplos anteriores.

48,5% del producto así purificado puede
extraerse con éter, y aparece completamente amorfo bajo
los rayos X. El residuo de la extracción, (es decir, 51,5%
20 del producto) es cristalino.

EJEMPLO 8

En un autoclave de 2150 mls. se introducen
2 bolas de acero y una ampolla que contiene 9,5 grs. (es
decir, 0,044 moles) de $ZrCl_4$. El autoclave se evacúa en-
25 tonces y se añade la solución de 45 grs. (es decir, 0,1
moles) de un compuesto de trialcoholo de aluminio (de un
peso molecular medio que corresponde al del tridecilo de

2 2 5 5 8 8



aluminio) en 450 mls. de benceno anhidro. El autoclave se calienta, sin agitación a 82°C y se introducen 222 grs. de propileno. Poco después, se inicia la agitación para provocar la ruptura de la ampolla, y se continúa durante 5 14 horas a una temperatura en la gama de 82°C a 118°C mientras se percibe una disminución constante de la presión. Después de dicho tiempo, se envían a bomba 100 mls. de metanol y se descarga un producto de reacción muy hin- 10 chado con benceno. El producto obtenido contiene una notable proporción de polímeros de peso molecular relativamente bajo que son amorfos, al paso que sólo 12% del total es insoluble en éter.

EJEMPLO 9

En un autoclave de agitación de acero inoxidable de 435 mls. de capacidad, se introducen 2 bolas de 15 acero inoxidable (25 mm. de diámetro) y una ampolla que contiene 3,25 grs. de CrCl_3 (es decir, 0,02 moles). En el autoclave cerrado se añaden entonces bajo nitrógeno una solución de 5,7 grs. (es decir, 0,05 moles) de trietilo 20 de aluminio en 100 mls. de heptano normal. El autoclave se calienta entonces sin agitación a 80°C y se introducen 115 grs. de propileno líquido puro. Poco después, se inicia la agitación y se continúa a temperaturas en la gama de 80°C a 110°C.

40 horas después de la iniciación se des- 25 carga el propileno no reaccionado. El producto de reacción se purifica del catalizador lavando con metanol y

2 5 5 5 8 8



19501

ácido clorhídrico, y se evaporan los disolventes. El polímero residual se extrae con éter, con lo cual se disuelve 63,6% de él. La parte disuelta aparece totalmente amorfa. El resto, que corresponde a 36,5% del polímero total, aparece sustancialmente cristalina.

EJEMPLO 10

En un autoclave de 435 mls. se introducen dos bolas de acero y una ampolla que contiene 3,3 grs. (es decir, 0,02 moles) de CrCl_3 y luego, bajo atmósfera de nitrógeno, una solución de 22,5 grs. de un compuesto de trialcoholo aluminio con un peso molecular medio que corresponde al del tridecilo de aluminio, en 80 mls. de benceno anhidro. El autoclave se calienta sin agitación a 89°C y se admiten luego 100 grs. de propileno. Poco después, se inicia la agitación y se mantiene durante 14 horas a temperaturas en la gama de 89°C a 105°C . La purificación y la separación del polímero se lleva luego a cabo como en los ejemplos precedentes. El polímero, que es más rico en productos de un menor peso molecular, contiene sólo 10% de parte cristalina, insoluble en éter.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Italia el 16 de Diciembre de 1954, bajo el No. 27.587, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

12. - Un procedimiento para la polimerización selectiva de alfa-olefinas ($R-CH=CH_2$), que contienen por lo menos 3 átomos de carbono por medio de un catalizador que consiste en un compuesto sólido de uno de los metales del primer subgrupo de los grupos IV, V y VI del sistema periódico, con un índice atómico mayor de 22, conteniendo dicho catalizador por lo menos en los enlaces superficiales entre grupos alcohol y metales polivalente, que comprende llevar a cabo la polimerización en una forma más selectiva hacia la producción de polímeros lineales elevados de estructura regular, con los carbonos asimétricos de la cadena principal orientados en la misma forma ("isotáctico"), que tienen en general una elevada tendencia a cristalizar, empleando el catalizador en la forma sólida, poco dispersa y hacia la producción de polímeros elevados amorfos (sustancialmente sin ramificar por ramificaciones más largas que el

15

20



grupo R unido al monómero) empleando el catalizador en estado de alta dispersión, con preferencia en suspensión en un disolvente para la olefina.

5 2ª. - Un procedimiento para la polimerización selectiva de alfa-olefinas, según se reivindica en el punto 1ª, para obtener polímeros que predominantemente y polímeros que exclusivamente consisten en macromoléculas lineales que tienen los átomos de carbono asimétricos de la cadena principal de cada molécula individual sustancialmente "isotácticos", por lo menos para
10 largas secciones de la molécula, que comprende emplear catalizadores que consisten en esencia en un compuesto sólido de uno de los metales del primer subgrupo de los grupos IV, V y VI del sistema periódico, con índice atómico superior a 22, conteniendo dicho catalizador, al
15 menos en la superficie enlaces entre grupos alcoholos y metales polivalentes, y no estado demasiado finamente disperso en un disolvente, y aumentando la proporción de macromoléculas que contienen átomos de carbono asimétricos, "isotácticos" disminuyendo el carácter disperso
20 del catalizador sólido.

 3ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2, para obtener polímeros que predominantemente y polímeros que exclusivamente consisten en
25 macromoléculas lineales que tienen los átomos de carbono asimétricos de cada molécula individual sustancialmente "isotácticos" al menos para largas secciones de



la molécula, que comprende obtener el catalizador eliminando de un iniciador sólido las partes más dispersas por filtración u otro método equivalente.

4^o. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, que comprende usar un catalizador de pequeño carácter disperso, preparado haciendo reaccionar un compuesto sólido de uno de los metales del primer subgrupo de los grupos IV, V y VI del sistema periódico con un índice atómico superior a 22, insoluble en el disolvente de las alfa olefinas, con un compuesto metalcoalcóhilo soluble en el disolvente.

5^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 4^o, para producir polímeros que predominantemente y polímeros que totalmente comprenden polímeros amorfos de las alfa olefinas con cadena sustancialmente sin ramificar que comprende dispersar un catalizador selectivo en un disolvente, para formar una suspensión turbia desde la cual la parte menos dispersa del catalizador sólido es retirada por medio de un proceso físico tal como la filtración o un equivalente del mismo.

6^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1^o, para producir polímeros que predominantemente y polímeros que totalmente son amorfos de las alfa olefinas con cadena sustancialmente no ramificada (por ramificaciones superiores al grupo R) que comprende tratar el catalizador de modo que se anmente su carácter disperso.



7^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto anterior, en el cual al menos uno de los reactivos usados para preparar el catalizador (el compuesto metálico o el compuesto metalcoahilo) contiene grupos fuertemente liofilos adecuados para favorecer la dispersión del catalizador en un estado micelar dentro del disolvente empleado.

8^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos anteriores, que comprende obtener el catalizador por reacción de un haluro de vanadio con un compuesto de metalcoahilo.

9^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, que comprende obtener el catalizador haciendo reaccionar un haluro de circonio con un compuesto de metalcoahilo.

10^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, que comprende obtener el catalizador haciendo reaccionar un haluro de cromo con un compuesto de metalcoahilo.

11^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el compuesto de metalcoahilo empleado para la preparación del catalizador es un compuesto de alcoholaluminio.

12^a. - Un procedimiento para polimerizar alfa olefinas según se reivindica en los puntos anteriores, que comprende emplear un catalizador de bajo carácter disperso obtenido partiendo de un haluro de vanadio



trivalente que se deja reaccionar con un compuesto de alcoholoaluminio.

5 13ª. - Un procedimiento para preparar iniciadores selectivos a usar para la polimerización de alfa olefina según se reivindica en el punto 2, en el cual el catalizador no selectivo, preparado haciendo reaccionar tetracloruro de titanio disuelto en un disolvente con un compuesto de alcoholoaluminio se separa (por filtración sobre 10 filtros que tienen poros del orden de 1-50 micras) en 2 ó más fracciones que muestran diferentes características de selectividad.

15 14ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 6, en el cual el compuesto de alcoholoaluminio empleado contiene más de cuatro átomos de carbono, con preferencia 6 a 16.

15ª. - Un procedimiento para la polimerización selectiva de alfa-olefinas. //

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 15 MAR. 1956.

P. A.

Alberto de Euzkadi

Por Orden