



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ELEVADO PESO MOLECULAR DE ALFA-OLEFINAS CON DIOLEFINAS", a favor de MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, domiciliada en MILÁN (Italia) via F. Turati, nº 18.

• • •

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de elevado peso molecular de alfa-olefinas con diolefinas.

5. Se ha propuesto un procedimiento para polimerizar alfa olefinas para obtener polímeros cristalinos. También se ha mencionado que, cuando la operación es efectuada en presencia de pequeñas cantidades de diolefinas, se obtiene productos de polimerización, los cuales aun poseen cierta cristalinidad. Por ejemplo, la polimerización del propileno en presencia de
10. una pequeña cantidad de isopreno a productos parcialmente

227373 17M



5. cristalinos, ya ha sido propuesta. También se ha propuesto métodos para la preparación de catalizador por reacción de un compuesto de un metal de los sub-grupos de los grupos 4º a 6º del sistema periódico con un compuesto orgánico de un metal del 2º o 3º grupo del sistema periódico (particularmente aluminio). De esta manera se puede obtener catalizadores de diferentes tipos. Algunos de estos catalizadores (por ejemplo, aquellos que pueden ser preparados a partir de halogenuros sólidos y cristalinos de los metales de transición, los cuales tienen una valencia inferior a la máxima, y los cuales son insolubles en el medio de reacción) proporcionan polímeros isotácticos, generalmente muy cristalinos. Con los catalizadores de otro tipo (por ejemplo, obtenidos de halogenuros de valencia máxima, o preferiblemente de otros compuestos, tales como halo-alcóxidos, de los metales de transición) la polimerización de las alfa-olefinas puede ser dirigida hacia la formación de productos de polimerización lineales desde la cabeza hasta la cola, los cuales son más ricos en polímeros no isotácticos y por tanto no son cristalizables.
- 10.
- 15.
20. Ahora se ha encontrado que cuando este último tipo de catalizador es utilizado en la polimerización de mezclas de olefinas de fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$ con diolefinas, en general se obtiene productos de copolimerización substancialmente lineales, los cuales son mucho más amorfos que los correspondientes homopolímeros tanto de las olefinas como de las diolefinas obtenidos con el mismo catalizador.
- 25.
30. Ciertos catalizadores, tales como aquellos obtenidos haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con trietil aluminio, los cuales, en el caso de la polimerización de olefinas proporcionan polímeros que presentan notables porcentajes

227373



de producto cristalino, por el contrario proporcionan polímeros que contienen un alto porcentaje de polímeros amorfos cuando las olefinas son copolimerizadas con diolefinas. Esto ocurre en un grado más pronunciado cuando las olefinas que son copolimerizadas contienen más de 3 átomos de carbono. El grupo de catalizadores que son selectivos para la producción de productos amorfos aparece por tanto más amplio cuando, en lugar de la homopolimerización, se considera la copolimerización. La presente invención es de un interés considerable ya que facilita la producción de copolímeros de elevado peso molecular, substancialmente lineales, que contienen numerosos enlaces dobles, cuando se parte de olefinas de fórmula general $CH_2=CHR$ en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo, alquilarilo, o arilalquilo, ésto es a partir de olefinas que por otros procedimientos de polimerización previamente conocidos producen tan sólo copolímeros de bajo peso molecular, los cuales en su mayor parte están altamente ramificados y, en todo caso, no adecuados para la producción de elastómeros de alta calidad. Igual que en los copolímeros conocidos del isobutileno con diolefinas, pertenecen a una clase diferente. De hecho, el isobutileno, una olefina del tipo $CH_2=CR_2$, posee un enlace doble vinilidénico que es mucho más reactivo que el doble enlace vinílico $CH_2=CHR$, cuando es polimerizado en presencia de catalizadores conocidos que actúan según un mecanismo catiónico.

El isobutileno se comporta de modo muy diferente a como lo hacen las alfa-olefinas, asimismo con respecto de los catalizadores utilizados en la presente invención; de hecho o bien no se polimeriza en lo más mínimo o bien reacciona muy lentamente; en todo caso no se obtiene polímeros de elevado

227373

17 MAR



peso molecular.

Una sorprendente e imprevista característica de la copolimerización de alfa-olefinas con diolefinas, en presencia de catalizadores de la clase mencionada anteriormente, consiste

5. en el hecho de que la operación puede ser efectuada a una temperatura comprendida entre las temperaturas ambiente y 120°C, preferiblemente entre 20°C y 80°C, obteniendo productos en los que la diolefina se ha polimerizado substancialmente en productos lineales que contienen los enlaces dobles en la cadena principal.
- 10.

El procedimiento de la presente invención difiere por consiguiente, de modo fundamental, con respecto de los procedimientos de copolimerización previamente conocidos que trabajan según un mecanismo catiónico, por ejemplo, con catalizadores del tipo Friedel-Crafts. De hecho, estos últimos procedimientos proporcionan, a temperaturas ambiente o mayores, polímeros altamente ramificados o enlazados transversalmente de bajo peso molecular, los cuales pueden contener a menudo anillos cicloalifáticos.

- 15.
20. Hay que observar que los procedimientos previamente conocidos para polimerizar diolefinas, los cuales trabajan según un mecanismo de radical libre, no copolimerizan en grado apreciable alfa-olefinas del tipo vinílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ con diolefinas. El empleo de catalizadores divulgados, del tipo que en la polimerización de alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ proporcionan polímeros preferentemente lineales, no isotácticos de cabeza a cola, lleva a la formación de copolímeros más homogéneos.
- 25.

30. Las diolefinas que se puede utilizar en el procedimiento según la presente invención, son solamente aquellas que contienen a lo menos un doble enlace vinílico, éste es de la

227378



fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la cual R es un grupo alquilo, alifático o alquilarilo o arilalquilo que contiene a lo menos un doble enlace.

5. Cuando se utiliza una diolefina conjugada alifática que tiene un doble enlace vinílico, este es, una 1,3-diolefina, se observa que la copolimerización con olefinas puede presentarse sólo en las posiciones 1-2 y 1-4. En el caso particular en que se emplea una diolefina de la fórmula $\overset{4}{\text{CH}_2}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{CR}}-\overset{1}{\text{CH}_2}$ en la cual

10. R es distinto de hidrógeno, se observa que dicha copolimerización no afecta, a lo menos en grado apreciable, la posición 1-2.

Con las diolefinas conjugadas del tipo del butadieno, las polimerizaciones 1-2 y 1-4 tienen lugar simultáneamente y por tanto algunos de los dobles enlaces son encontrados nuevamente en la cadena principal.

15. Como diolefinas conjugadas, se puede utilizar adecuadamente 1,3-butadieno, los varios pentadienos (isopreno y los dos isómeros (cis y trans) del 1,3-pentadieno) y otras diolefinas que tienen un número mayor de átomos de carbono, a condición de que contengan a lo menos un doble enlace vinílico.

20. Cuando se utiliza diolefinas no conjugadas (tales como por ejemplo 1,4-pentadieno o 1,5-hexadieno y la reacción es efectuada de modo que se evite un desplazamiento del doble enlace el copolímero no tiene enlaces dobles en la cadena principal (excepto los posibles enlaces dobles terminales)). En tales casos los dobles en

25. laces están contenidos prácticamente sólo en las cadenas laterales.

La copolimerización puede ser efectuada obviamente con más de una olefina o diolefina. De particular interés es la copolimerización de mezclas de olefinas y diolefinas contenidas en las fracciones que comprenden hidrocarburos de 2 a 5 átomos de carbono, del cracking del petróleo bruto o de los gases naturales. La presencia de parafinas, aun en altas concentracio-

30.

227378



nes no impiden la polimerización de las alfa-olefinas y diolefinas, la cual aun se produce con grandes rendimientos. Cuando se copolimeriza una mezcla de hidrocarburos C_4 que contiene sólo los diferentes 1- y 2-butenos y butano es copolimerizada con butadieno, sólo se forma un copolímero butadieno-1-butano.

5.

En la realización práctica del método según la invención hay que tener en cuenta que, a fin de obtener copolímeros que tengan las características mencionadas anteriormente es necesario casi siempre operar bajo condiciones particulares que no

10.

siempre se corresponden del todo con las propuestas anteriormente. Se ha indicado métodos para preparar un catalizador adecuado, consistentes en hacer reaccionar un compuesto de valencia máxima de un metal seleccionado entre los primeros sub-grupos de los grupos 4^o a 6^o del sistema periódico, con un compuesto metalo-alquí-

15.

lico, y se ha indicado que los catalizadores aparecen más activos cuando son preparados en presencia de la olefina a polimerizar.

20.

Dichos halogenuros metálicos con valencia máxima tienen, todavía, la propiedad de polimerizar muy rápidamente las diolefinas, aun antes de la adición del compuesto alquílico metálico, según un mecanismo catiónico, rindiendo polímeros ramificados de bajo peso molecular. Dichos polímeros, si la mezcla de monómeros permanece en contacto con el halogenuro de valencia máxima antes de que todo dicho halogenuro haya reaccionado con el compuesto alquílico metálico, pueden contaminar el producto de la copoli-

25.

merización olefina-diolefina subsiguiente.

Para subsanar esta dificultad, el catalizador puede, por ejemplo, ser preparado en ausencia de la diolefina, o en presencia de sólo una pequeña cantidad de olefina introduciendo la mezcla alfa-olefina-diolefina tan pronto como se ha terminado la formación del catalizador. Otro procedimiento igualmente efectivo

30.

consiste en substituir, en la preparación del catalizador, el

227373

17M



halogenuro de valencia máxima por otros compuestos de los mismos metales, los cuales no se comportan del todo, o sólo en un grado considerablemente reducido, como catalizadores Friedel-Crafts.

Por ejemplo, en el caso de los catalizadores que contienen tita-

5. nio, es conveniente, para esta finalidad, partir de un compuesto de titanio derivado de un tetrahalogenuro por substitución de uno o más átomos de halógeno con grupos alcoxilo. Un ejemplo de un tal compuesto es el dicloruro de dibutoxititanio. Los catalizadores preparados partiendo de compuestos que contienen grupos alco-
10. xi, los cuales en la polimerización de alfa-olefinas proporcionan productos que son casi libres de polímeros isotácticos, en general son más adecuados que los preparados a partir de halogenuros para la producción de copolímeros. También son adecuados para la preparación de copolímeros con etileno.

15. En la preparación de los copolímeros, hay que tener en cuenta que ciertas diolefinas presentan una reactividad mucho más elevada que las alfa-olefinas. La mayor reactividad puede ocasionar, incluso si se utiliza mezclas de monómeros no muy ricas en diolefinas como materiales de partida, un cambio de la composición durante la polimerización, lo cual resulta en una variación de la composición de los copolímeros obtenidos a medida que procede la polimerización. Esta variabilidad de composición, la cual es muy frecuente en los procedimientos de copolimerización, puede ser reducida o eliminada regulando la composición durante la polimerización, o empleando sistemas de polimerización continuos.
- 20.
- 25.

Las condiciones de la polimerización pueden variar, dependiendo del tipo de diolefina utilizada y del tipo de catalizador.

30. En general, con catalizadores que son adecuados para la producción de polímeros elevados lineales, de cabeza a cola, no isotácticos, es posible operar a temperaturas inferiores a 120°C, preferiblemente entre 20 y 80°C. Es posible operar con soluciones de los monómeros en disolvente pero, en el caso de monómeros que

227373

17 MAR



son líquidos a la presión normal o bajo presiones de unas pocas atmósferas, puede ser conveniente operar en ausencia de disolventes.

La purificación de los productos de reacción puede ser efectuada según los métodos utilizados para los polímeros de alfa-olefinas, teniendo un cuidado adecuado en evitar una posible oxidación en aquellos casos en que los copolímeros tienen enlaces dobles muy reactivos.

Las propiedades de los copolímeros pueden ser modificadas notablemente variando la composición de una mezcla de monómeros en los casos en que ésta sea utilizada. Los copolímeros obtenidos bajo condiciones adecuadas pueden ser vulcanizados por los métodos convencionales utilizados para los cauchos naturales o sintéticos, formando productos que tienen las propiedades de los elastómeros, cuyas características dependen del peso molecular, del número y tipo de los enlaces dobles presentes en el copolímero, y del grado de vulcanización. Es posible obtener, sin dificultad, productos que presentan alargamientos elásticos completamente reversibles de varios cientos por cien de la longitud inicial, cuyas propiedades mecánicas, similarmente al caso de los cauchos sintéticos no cristalizables, están influenciadas considerablemente por el refuerzo con negro de humo y otros sólidos finamente dispersados. La fracción soluble en heptano e insoluble en éter, del copolímero obtenido tal como se describe en el siguiente ejemplo 1, ha sido vulcanizada, por ejemplo, utilizando una mezcla de la siguiente composición:

25.	copolímero	100 partes
	ZnO	5 "
	S	2 "
	Disulfuro de benzotiazol	2

y con un tiempo de vulcanización de 60 minutos a $150 \pm 5^\circ\text{C}$. Se ha obtenido un elastómero que, para un alargamiento elástico de 200%, no ha presentado prácticamente ninguna deformación permanente.

Los siguientes ejemplos son facilitados a fin de ilustrar el procedimiento según la presente invención, pero sin limitarla.

221378

17



EJEMPLO 1

Se introduce 9 g de trietil aluminio disuelto en 400 cc de n-heptano, y 310 g de una mezcla 1-buteno/2-buteno que contiene 55% de 1-buteno, en un autoclave sacudidor de 2 litros de capacidad del que ha sido extraído cuidadosamente el aire.

El autoclave es puesto en agitación y calentado; tan pronto como la temperatura ha alcanzado aproximadamente 50°C, se añade 8.5 g de $(C_4H_9O)_2 TiCl_2$ disueltos en 50 cc de n-heptano. Mientras se mantiene el autoclave en agitación a 50°C, se añade gradualmente 79 g de butadieno técnico (aproximadamente 90%) en el curso de aproximadamente de una hora. Cuatro horas después del final de la adición de butadieno se detiene la reacción por introducción de 50 cc de metanol, y los gases que no han reaccionado son eliminados del autoclave aun caliente. Después de enfriar, se obtiene una masa gelatinosa que es coagulada por medio de metanol acidificado con HCl, filtrada y lavada sobre el filtro, nuevamente con metanol. Del líquido filtrado se separa 3 g de un polímero líquido y viscoso. En el filtro quedan 50 g de un polímero sólido que aparece completamente amorfo al ser examinado mediante rayos X y que tiene un número de yodo de 350. A partir del número de yodo, se puede calcular un contenido de 74% en peso de butadieno combinado en el polímero.

EJEMPLO 2

Se introduce 3.8 g de trietil aluminio disuelto en 100 cc de benceno, y 18 g de 1-penteno en un autoclave sacudidor de 0.45 litros de capacidad, del cual ha sido extraído cuidadosamente el aire. El autoclave es calentado y empieza la agitación; a aproximadamente 50°C se añade una solución

227373

17M



que contiene 1 cc de $TiCl_4$ en 30 cc de benceno y, poco después, aun se añade una mezcla homogénea consistente en 17 g de 1-penteno y 34 g de 1,3-pentadieno. La reacción es continuada durante 6 a 7 horas a $50^{\circ}C$, luego el catalizador es descompuesto con metanol y el autoclave es enfriado.

5.

El producto de reacción es tratado tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtiene 10 g de un polímero líquido viscoso y 23 g de un polímero sólido. La fracción soluble en acetona (41% del total) de este último tiene un número de yodo de 331, mientras que la fracción soluble en éter (el restante 59%) tiene un número de yodo de 233. A partir del número de yodo, se puede calcular contenidos en pentadieno en las fracciones de copolímero, de 88% y 62% en peso respectivamente.

10.

Operando bajo las condiciones indicadas anteriormente pero utilizando sólo 1,3-pentadieno en lugar de la mezcla pentadieno-penteno, sólo se obtiene polímeros líquidos, los cuales son solubles en acetona en un 95%.

15.

E J E M P L O 3

Se introduce 3.25 g de trietil aluminio disuelto en 100 cc de n-heptano, y 35 g de penteno, en un autoclave sacudidor de 0.45 l de capacidad, del cual ha sido extraído cuidadosamente el aire. La temperatura del autoclave es llevada a $40-50^{\circ}C$, luego se introduce 1.5 cc de $TiCl_4$ disueltos en 30 cc de n-heptano, mientras se mantiene el autoclave en agitación y poco después se añade 55 g de butadieno técnico.

20.

La reacción es continuada durante 5 horas, mientras se mantiene la temperatura a $40-50^{\circ}C$. El catalizador es descompuesto y el producto de reacción es tratado tal como se describe en los ejemplos precedentes. Se obtiene 2 g de productos aceitosos y 30 g de un polímero sólido. Este último es frac-

25.

30.

227378

17 MAR



cionado por extracciones sucesivas con acetona, éter y heptano.

La fracción extraída con acetona (27% del total) tiene un número de yodo de 290; la fracción extraída con éter (48% del total) tiene un número de yodo de 193; la fracción extraída con heptano (el restante 24%) tiene un número de yodo de 241.

5.

Las correspondientes cantidades calculadas de butadieno en las fracciones del copolímero son 61%, 41% y 51% en peso respectivamente. Las tres fracciones pueden ser vulcanizadas por los métodos utilizados comúnmente.

10.

EJEMPLO 4

20 g de trietil aluminio disueltos en 300 cc de heptano, y 278 g de una mezcla 1-buteno/2-buteno que contiene aproximadamente 55% de 1-buteno son introducidos en un autoclave sacudidor de 2 l de capacidad que ha sido evacuado previamente.

15.

El autoclave es puesto en agitación y calentado; tan pronto como la temperatura ha alcanzado 40-50°C, se añade 3.5 g de TiCl₄ disueltos en 50 cc de heptano y poco después 20 g de butadieno técnico. La temperatura es mantenida a 50°C durante 6 horas, luego se introduce 50 cc de metanol en el autoclave para descomponer los compuestos órgano-metálicos presentes; los gases que no han reaccionado son recuperados del autoclave aun caliente.

20.

El producto de reacción es tratado tal como se ha descrito previamente. Se obtiene 3 g de un polímero líquido viscoso y 39 g de un polímero sólido.

25.

Por extracción fraccionada con acetona, éter y heptano se aísla las siguientes fracciones:

extracto de acetona	50%,	número de yodo	218,	butadieno combinado	%	en peso	46
extracto de éter	24%,	número de yodo	53,	butadieno combinado	%	en peso	11
extracto de heptano	20%,	número de yodo	46,	butadieno combinado	%	en peso	9.8

227373 17MA



EJEMPLO 5.

5. Se introduce 6 g de trietil aluminio, 13 g de 1-penteno y 2.4 g de 1,5-hexadieno en una atmósfera de gas inerte, en un frasco de vidrio de 0.1 l de capacidad provisto de un agitador con cierre hermético, un condensador de reflujo y un embudo decantador, Mientras se mantiene el líquido en agitación, se añade 1.55 g de $TiCl_4$ disueltos en una mezcla consistente de 1.2 g de 1,5-hexadieno y 6.5 g de 1-penteno desde el embudo decantador en 1-2 minutos. Durante la adición de $TiCl_4$, y 20-30 minutos después de dicha adición, el frasco es enfriado de modo que se mantenga una temperatura de 30 a 40°C. Al cabo de aproximadamente dos horas del principio de la reacción, se introduce 20 cc de metanol en el frasco desde el embudo decantador a fin de descomponer los compuestos organo-metálicos presentes; entonces el penteno y hexadieno que no han reaccionado son destilados del frasco (preferiblemente a presión reducida). La densa masa de polímero que permanece en el frasco es coagulada con metanol acidificado con HCl, luego lavada varias veces con metanol por decantación, y finalmente secada a 40°C bajo presión reducida. Se obtiene 9 g de un polímero sólido que tiene un número de yodo de 40.5. Esto corresponde a un 13% en peso de hexadieno combinado. En el metanol utilizado para la coagulación queda en suspensión 1 g de un polímero aceitoso de bajo peso molecular. El polímero sólido obtenido es completamente amorfo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 6

30. Se utiliza el mismo aparato de vidrio empleado en el ejemplo 4. Se introduce en el frasco 4 g de trietil aluminio, 7 g de penteno y 1.03 g de 1,5-hexadieno en el frasco; se introduce por el embudo decantador 1 g de $TiCl_4$ disuelto en una



mezcla consistente en 7 g de 1-penteno y 1.03 g de 1,5-hexadieno. La temperatura es mantenida a 30-40°C durante aproximadamente 2 horas; entonces la reacción es detenida por adición de metanol y los monómeros que no han reaccionado son recuperados por destilación. La masa de polímero que queda en el frasco es tratada tal como se ha descrito en el ejemplo precedente.

5.

Se obtiene 0.6 g de un aceite y 7 g de un polímero sólido.

10.

El polímero sólido obtenido aparece completamente amorfo bajo los rayos X y tiene un número de yodo de 21.5.

Esto corresponde a 7% en peso de hexadieno combinado.

La invención en su esencialidad puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle a la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, obtenerse con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

15.



22737317

N O T A

Descrito el objeto y utilidad de la invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n° 4006 del 18 de Marzo de 1955.

5. 1. Procedimiento para obtener, de diolefinas que tienen a lo menos un enlace vinílico y una o más alfa-olefinas de fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, (en la cual R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alicíclico o alquilarilo), copolímeros que son amorfos, sólidos, substancialmente lineales, y de alto peso molecular, caracterizado porque comprende el polimerizar
10. la mezcla de monómeros a temperaturas inferiores a 120°C , preferiblemente entre 20 y 80°C en presencia de un catalizador de la clase obtenido por reacción de un compuesto de un metal de los sub-grupos de los grupos 4° a 6° del sistema periódico con un compuesto orgánico de un metal del 2° o 3° grupo del sistema
15. periódico (particularmente aluminio), adecuado para polimerizar más selectivamente la alfa-olefina en polímeros amorfos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diolefina contiene dos enlaces dobles conjugados, a lo menos uno de los cuales es del tipo vinílico.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la diolefina es 1,3-butadieno.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la diolefina es 1,3-pentadieno.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la diolefina es isopreno.
25. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diolefina contiene enlaces dobles no conjugados de los cuales a lo menos uno es un doble enlace vinílico.



7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la diolefina es 1,5-hexadieno.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se copolimeriza una sola alfa-olefina que contiene a lo menos 3 átomos de carbono.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la alfa-olefina es 1-buteno.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la alfa-olefina es 1-penteno.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copolimeriza una mezcla de olefinas, cada una de las cuales contiene a lo menos 3 átomos de carbono, y a lo menos una de las cuales es una alfa-olefina.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se copolimeriza una mezcla de 1-buteno y 2-buteno.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la mezcla olefina-diolefina también contiene parafinas.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la mezcla olefina-diolefina a polimerizar consiste en fracciones de gas de cracking de petróleo bruto, que contiene hidrocarburos de 2 a 5 átomos de carbono.

15. Procedimiento para la preparación de copolímeros de elevado peso molecular de alfa-olefinas con diolefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 15 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Marzo de 1956

P.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.