

AÑO

Expediente núm.



247663

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE

INVENCIÓN.

247663

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

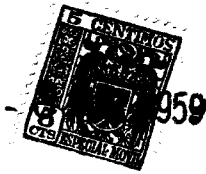
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad, de nacionalidad inglesa, domiciliado en Imperial Chemical House, ~~satide~~ Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

« Procedimiento de preparación de una nueva composición adecuada como componente de un catalizador útil para la polimerización de olefinas ».

NE 13283

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.



PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case P 13.521.

Memoria Descriptiva

247663

sobre:

"Procedimiento de preparación de una nueva composición adecuada como componente de un catalizador útil para la polimerización de olefinas".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, domiciliada en: Imperial chemical House, Millbank, LONDRES, S.W.I.

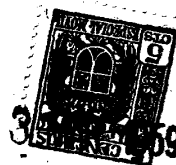
=====

Este invento se refiere a una nueva composición de material útil en la polimerización de olefinas.

De acuerdo con este invento, se proporciona una nueva composición de material adecuada como componente de un catalizador útil para la polimerización de olefinas que contengan un grupo vinílico, que comprende el producto obtenido

5.

247663



haciendo reaccionar a una temperatura del orden de 100° á 200°C, tetracloruro de titanio con aluminio; el mencionado producto acusa un tipo característico de difracción, por rayo X, indicador de que es cristalino.

5. También de acuerdo con este invento, se proporciona una composición de material adecuada como componente de un catalizador útil para la polimerización de olefinas que contengan un grupo vinílico, que comprende aluminio, titanio y cloro y que proporciona un tipo Debye-Scherrer con rayos X, con líneas representativas de separaciones interplanares de 5.23, 5.03, 4.49, 2.99, 2.87, 2.503, 1.939, 1.782, 1.684, 1.441 y 1.117 unidades Angstrom.

10. Estas composiciones de material pueden producirse muy adecuadamente haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con aluminio, preferentemente en presencia de un haluro de aluminio, por ejemplo cloruro de aluminio. Con preferencia, el tetracloruro de titanio ha de estar en exceso con respecto a la cantidad precisa para reaccionar por completo con el aluminio, a fin de evitar la contaminación del producto de reacción por el aluminio metálico. Después de terminarse la reacción, el exceso de tetracloruro de titanio puede separarse del producto de reacción, preferentemente por destilación. Es también conveniente, que el aluminio se utilice en estado finamente dividido, y que el haluro de aluminio sea recientemente sublimado.

15. La reacción entre el tetracloruro de titanio y el aluminio ha de realizarse, con preferencia, bajo condiciones de reflujo, para eliminar el calor de reacción. Puede realizarse en presencia de un diluyente inerte, por ejemplo un hidrocarburo líquido. La temperatura de reacción no debe

20.

25.

30.

247663 - 3



exceder de unos 200°C. Se prefiere realizar la reacción a temperaturas del orden de 100°C. a 180°C. y, mas preferentemente, prácticamente en el punto de ebullición del tetracloruro de titanio a la presión atmosférica, que es de 137°C. aproximadamente.

5.

La presión ha de ser por lo menos suficiente para mantener en la fase líquida el tetracloruro de titanio y el diluyente inerte, si se usa.

10.

La composición de material de este invento tiene formulas elementales que pueden varias, pero en general se aproximan a una relación atómica Al:Ti:Cl de 1:3:12. Las propiedades de este material son muy distintas de las de una mezcla de cloruro de aluminio y tricloruro de titanio, y se cree que el material está constituido, esencialmente,

15.

por clorotitanito de aluminio $Al(TiCl_4)_3$ o $1/3(AlCl_3): TiCl_3$. La composición de material es estable hasta 250°C. y proporciona un tipo característico de difracción con rayos X. Las mediciones de resonancia magnética nuclear, indican que no contiene tricloruro de aluminio.

20.

Este invento comprende también un material catalítico adecuado para la polimerización de olefinas que contengan un grupo vinílico preparado para hacer reaccionar una composición de material tal como se ha dicho, con un compuesto orgánico de aluminio. Se cree que estos reactivos, reaccionan entre sí para formar un catalizador.

25.

Constituye una característica especial de este invento, el proporcionar un procedimiento para la polimerización de olefinas, en el que por lo menos una olefina se coloca en contacto con un medio de reacción que contenga este material catalítico.

30.

247663



5. El compuesto orgánico debe contener, por lo menos un radical hidrocarburo unido al átomo de aluminio, saturándose por átomos de hidrógeno o halógenos, cualesquiera valencias restantes. Los radicales hidrocarburos adecuados, comprenden: alkilo, alkenilo, alkinilo, cicloalkilo, arilo y aralkilo, de los cuales se prefiere el primero.

10. Los compuestos orgánicos de aluminio, especialmente eficaces, son los que contienen uno o más grupos alkilo, con preferencia, por razones económicas, grupos alkilo que no tengan mas de 5 átomos de carbono. Otros sustituyentes, si existen, del aluminio, pueden ser un halógeno o hidrógeno. Pueden emplearse también alkilos complejos de aluminio y un metal alcalino, por ejemplo litio-aluminio-tetrapropilo.

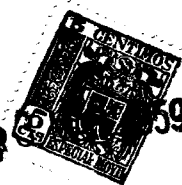
15. El procedimiento de polimerización a que este invento se refiere, es aplicable a la producción de polímeros sólidos de etileno y alfa-olefinas, por ejemplo propileno, buteno-1 y estireno. Pueden también polimerizarse mezclas de olefinas.

20. Es especialmente útil para la producción de polipropileno sólido que contenga una elevada proporción de un polímero cristalino, o sea polipropileno isotáctico.

25. El compuesto orgánico de aluminio y la composición de material antes citada, pueden reaccionar entre sí en una gran variedad de relaciones moleculares. Para polimerizar propileno en forma de polímeros sólidos que contengan una elevada proporción de polímero cristalino, son muy adecuadas relaciones moleculares comprendidas entre 1:10 y 10:1. Se prefiere que la relación molecular esté comprendida entre 1:1 y 8:1. Por relaciones moleculares del compuesto orgánico de aluminio y la composición de material nueva y antes

30.

247663



citada, se indica la relación de moles de compuesto orgánico a átomos-gramo de titanio en el producto mencionado.

Se prefiere realizar el procedimiento de polimerización a que este invento se refiere, a temperaturas del orden de 20° a 100°C., y a presiones absolutas de entre 1 y 50 atmósferas. Sin embargo pueden usarse temperaturas superiores e inferiores, y la presión puede ser suficiente para mantener la olefina en la fase líquida.

5. El medio de reacción empleado en el procedimiento de polimerización, comprende también con preferencia un líquido inerte en las condiciones de reacción, que puede ser convenientemente, un hidrocarburo parafínico, aromático o alicíclico.

10. El agua y el oxígeno no deben hallarse presentes en el aparato en el que se lleva a cabo el proceso de polimerización, mas que en cantidades relativamente pequeñas, dado que descomponen los compuestos orgánicos de aluminio. El aire se desplaza adecuadamente del aparato por una atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno.

15. Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1 - Una mezcla de 5 g. de aluminio finamente pulverizado, 2 g. de cloruro de aluminio recién molido, 120 g. de tetracloruro de titanio y 120 ml. de éter de petróleo, de un punto de ebullición comprendido entre 100° y 120°C., contenida en un frasco provisto de condensador de reflujo, se hirvió durante 6 horas en condiciones de reflujo. El éter de petróleo y la mayor parte del exceso de tetracloruro de titanio, se eliminaron a continuación por destilación, y el sólido residual se calentó a 200°C. a la

247663-3 MAR



presión absoluta de 1 mm. de mercurio, durante 12 horas, para eliminar cualquier resto de tetracloruro de titanio. Se obtuvieron 112 g. de un polvo morado claro, que se utilizó en la preparación de un medio de reacción para los experimentos siguientes, que demuestran la polimerización del propileno.

5.

En el primer experimento, 10 g. del polvo se suspendieron en 1 litro de éter de petróleo (punto de ebullición 100° a 120°C.) contenido en un frasco dotado de condensador de reflujo, tubo de entrada de gas y embudo de goteo, y el aire del frasco se eliminó desplazándolo por una atmósfera de propileno. Se añadieron 16 g. de aluminio-tripropilo al contenido del frasco que a continuación se calentó a 80°C, dando lugar a un cambio de color desde el morado al marrón

10.

oscuro. Mientras se mantenía la temperatura del medio de reacción así preparado a 80°C., se hizo pasar propileno al interior del frasco, a razón de 80 lts/hora, de modo que formara contacto con la superficie del medio de reacción.

15.

La absorción de propileno fué practicamente completa durante la primera hora.

20.

Al cabo de 2 horas se interrumpió la corriente de propileno, se enfrió el contenido en el frasco y se añadieron 2 lts. de metanol. El polipropileno pulverulento precipitado, se separó a continuación por filtración y se hirvió con ácido clorhídrico metanólico para dar finalmente 149 g. de polímero seco con un contenido de cenizas inferior al

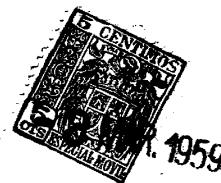
25.

0,1%. Un 15% de este polímero era soluble en éter hirviente, y otro 10%, en heptano hirviente. El residuo insoluble proporcionó un tipo de difracción con rayos X, que demostró que

30.

era un polímero cristalino, que contenía poco material amorpho.

247663



Ejemplo 2: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilo-
carbamilo)-4,4-difenilo-3,5-dioxo-pirazoli-
dina

Según el párrafo 1º del ejemplo 1 se prepara
5 primeramente el 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimeti-
lo-semicarbazuro.

Una solución de 14,65 g de dicloruro difenilo-
malonílico en 130 cm³ de tetrahidrofurano se mezcla,
enfriando rápidamente, con una solución de 10 g de
10 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro
en 200 cm³ de tetrahidrofurano y a continuación, gota
a gota, con 17 cm³ de amina trietílica. La mezcla se
calienta durante 6 horas agitando bien, hasta hervir,
se deja enfriar y la precipitación obtenida se aspira
15 del hidrocioruro de la amina trietílica. El filtrado
claro se evapora en vacío hasta secar y el residuo cris-
talino se recrystaliza dos veces de etanol. La 1-(1'-me-
tilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilcarbamilo)-4,4-difeni-
lo-3,5-dioxo-pirazolidina pura funde a 180-183º (lige-
20 ra descomp.).

Para la obtención del hidrocioruro se disuelven
14,72 g de la base en 75 cm³ de cloroformo y la solución
se mezcla con 36 cm³ de ácido clorhídrico metanólico
aproximadamente 1-n. Se evapora bajo presión reducida
25 hasta secar y el residuo cristalino se recrystaliza dos
veces de etanol al 95 %. El hidrocioruro puro funde a
267-273º (descomp.).

Ejemplo 3: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilo-
carbamilo)-4,4-dimetilo-3,5-dioxo-pirazoli-
dina

30

247663



Según el procedimiento descrito en el párrafo 1º del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

Una solución de 11,0 g de dicloruro dimetiloa-
5 malonílico en 80 cm³ de tetrahidrofurano se mezcla, en-
friando con hielo, rápidamente con la solución de 13,0
g de 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicar-
bazuro en 200 cm³ de tetrahidrofurano y a continuación,
gota a gota, con 25 cm³ de amina trietílica. La mezcla
10 se calienta durante 6 horas hasta hervir, se deja en-
friar y la precipitación obtenida se aspira del hidro-
cloruro del amina trietílica. El filtrado claro se eva-
pora en vacío hasta secar y el residuo cristalino se
recristaliza dos veces de etanol/éter. La 1-(1'-metilo-
15 piperidilo-4')-2-(N-dimetilcarbamil)-4,4-dimetilo-
3,5-dioxo-pirazolidina pura funde a 134-136º.

Para la obtención del hidrocioruro se mezcla
la solución metanólica de la base con la cantidad equi-
valente de ácido clorhídrico metanólico. Se evapora has-
20 ta secar y el residuo se cristaliza de etanol. El hidro-
cloruro puro funde a 267-270º (descomp.).

Ejemplo 4: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilo-
carbamil)-4,4-dietilo-3,5-dioxo-pirazoli-
dina

25 Según el procedimiento descrito en el párrafo
1º del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-meti-
lo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

10 g de dicloruro dietilomalonílico se gotean
agitando, enfriando con hielo en el transcurso de 30
30 minutos a 30 cm³ de hidrato hidracínico, con lo que in-

247663

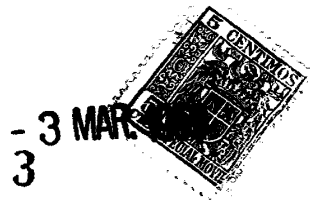


mediatamente se separa una precipitación incolora. Después de agitar durante 10 minutos se aspira, se lava ulteriormente con poco hidrato hidracínico y se exprime bien. El dihidrazuro del ácido dietilomalónico se
5 obtiene después de recrystalizar de etanol abs. en hojitas que, calentando rápidamente, funden a unos 140° cediendo hidracina. Calentando lentamente, punto de fusión 255-265°.

A una solución de 4,7 g de dihidrazuro del ácido
10 dietilomalónico en 50 cm³ de ácido clorhídrico 1-n se gotean, en el plazo de 10 minutos, agitando y enfriando con hielo una solución de 3,45 g de nitruro sódico en 10 cm³ de agua. Después de agregar 50 cm³ de éter se sigue agitando aún durante 20 minutos y después se
15 filtra de la precipitación obtenida. La capa etérica separada del filtrado se lava con solución de bicarbonato sódico y cloruro sódico y se seca sobre sulfato sódico.

A la solución etérica secada se gotea, agitando
20 y enfriando con hielo, una solución de 4,6 g de 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro en 40 cm³ de éter. Después de agitar durante 6 horas a temperatura de ambiente se deja reposar la mezcla durante 3 días y finalmente se calienta aún durante 4 ho-
25 ras al reflujo hasta hervir. Después de decantar la solución sobresaliente se recibe la precipitación incolora grasosa en cloroformo. Después de secar la solución sobre sulfato sódico se retira el disolvente bajo presión reducida, el residuo viscoso se disuelve en meta-
30 nol y se introduce clorohidrógeno hasta la reacción

247663



ácida al congo. Después de elaborar como descrito en el ejemplo 1 funde el hidrocioruro a 253-255° (descomp.).

5 Ejemplo 5: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilocarbamilo)-4,4-dimetilo-3,5-dioxo-pirazolidina

Según el procedimiento descrito en el párrafo 1º del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-metilopiperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

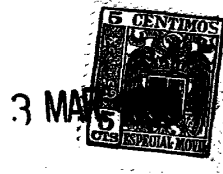
10 En la solución de 5,5 g de sodio en 150 cm³ de etanol abs. se introducen 18,5 g de 1-(1'-metilopiperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro y 13,0 g de diamida del ácido dimetilomalónico. A continuación se destila el etanol bajo presión atmosférica y el residuo
15 se calienta durante 5 horas en el refrigerador ascendente a una temperatura del baño de 170°. La mezcla de reacción se disuelve entonces en etanol, se filtra y el filtrado se mezcla con dióxido carbónico sólido. Se
20 filtra de las sales precipitadas y el filtrado se evapora bajo presión reducida hasta secar. Del residuo remanente se obtiene el compuesto puro por cristalización fraccionada de etanol/éter, que es idéntico con el producto descrito en el ejemplo 3.

25 Ejemplo 6: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilocarbamilo)-4,4-dietilo-3,5-dioxo-pirazolidina

Según el procedimiento descrito en el párrafo 1º del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-metilopiperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

30 En una solución de 5,5 g de sodio en 150 cm³ de

247663



5 etanol abs. se introducen 18,5 g de 1-(1'-metilo-pipe-
ridilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro y 17,5 g de ami-
da del éster etílico del ácido dietilomalónico. A con-
tinuación se destila el etanol bajo presión atmosféri-
ca y el residuo se calienta durante 5 horas en el refri-
gerador descendente a una temperatura del baño de 170°. La mezcla de reacción se recibe entonces en etanol, se
10 filtra y el filtrado claro se mezcla con dióxido carbó-
nico sólido en exceso. Se filtra de las sales obtenidas
y el filtrado se evapora bajo presión reducida hasta
secar. La ulterior elaboración y transformación de la
base en el hidrocioruro se efectúa como descrito en el
ejemplo 1. Punto de fusión 254-256,5° (descomp.).

15 Ejemplo 7: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilo-
carbamilo)-4,4-dimetilo-3,5-dioxo-pirazoli-
dina

Según el procedimiento descrito en el párrafo
1° del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-meti-
lo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

20 En una solución de 25 g de sodio en 500 cm³ de
etanol se introducen 92,5 g de 1-(1'-metilo-piperidilo-
4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro y 94 g de éster dietíli-
co del ácido dimetilomalónico. A continuación se desti-
la el etanol bajo presión atmosférica y el residuo se
25 calienta durante 2 horas en el refrigerador descenden-
te a una temperatura del baño de 180°. La mezcla de
reacción sólida se recibe en mucho etanol y la solu-
ción se filtra de lo poco sin disolver. El filtrado cla-
ro se mezcla con dióxido carbónico sólido en exceso,
30 se filtra de las sales obtenidas y el filtrado se eva-

247663



5 pora bajo presión reducida hasta secar. Después de re-
cristalizar de etanol/éter la 1-(1'-metilo-piperidilo-
4')-2-(N-dimetilcarbamilo)-4,4-dimetilo-3,5-dioxo-pi-
razolidina funde a 132-135° y es idéntica al compuesto
descrito en el ejemplo 3.

Ejemplo 8: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-(N-dimetilo-
carbamilo)-4,4-dietilo-3,5-dioxo-pirazoli-
dina

10 Según el procedimiento descrito en el ejemplo
1º se prepara primeramente el 1-(1'-metilo-piperidilo-
4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro, después de 10 g de es-
te compuesto y 14,6 g de dibromuro dietilomalónico
en presencia de trietiloamina la 1-(1'-metilo-piperidi-
15 lo-4')-2-(N-dimetilcarbamilo)-4,4-dietilo-3,5-dioxo-
pirazolidina. El hidrocloreuro es idéntico al compuesto
descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 9: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-dimetilocar-
bamilo-4-n-butilo-3,5-dioxo-pirazolidina

20 Según el procedimiento descrito en el párrafo
1º del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-meti-
lo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

A una solución de 8 g de dicloruro n-butilo-ma-
lonílico en 40 cm³ de cloroformo abs. se gotean, agitan-
do a 0-10°, primeramente una solución de 8 g de 1-(1'-
25 metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro en 40
cm³ de cloroformo abs. y después 11 cm³ de amina trie-
tílica. Se agita aún durante 1 hora a temperatura de
ambiente y a continuación se calienta al reflujo duran-
te 4 horas hasta hervir. Después se agita la solución
30 clorofórmica tres veces, cada una con 25 cm³ de agua



247663

y el extracto acuoso se evapora en vacío hasta secar. La solución del residuo en poco isopropanol caliente se mezcla lentamente con éter con lo que cristaliza la mayor parte del hidrocloreto de la amina trietílica.

5 La lejía madre se evapora hasta secar, el residuo se disuelve en metanol, se mezcla con clorohidrógeno etérico en exceso y la solución se vuelve a evaporar en vacío. El residuo espumoso se recibe en acetona con lo que se separa inmediatamente el hidrocloreto de la

10 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-dimetilcarbamilo-4-n-butilo-3,5-dioxo-pirazolidina que aún contiene impurezas de hidrocloreto de amina trietílica. Para retirar éstas se calienta la fracción cristalina, en un aparato de sublimación, en alto vacío durante varias horas a 150°

15 con lo que sublima el hidrocloreto del amina trietílica. El residuo se recrystaliza dos veces de etanol, cristalizando entonces el hidrocloreto de la 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-dimetilcarbamilo-4-n-butilo-3,5-dioxo-pirazolidina en prismas puntiagudos que, bajo

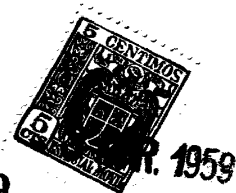
20 descomposición, funden a 225-232°.

Ejemplo 10: 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-2-dimetilcarbamilo-4-bencilo-3,5-dioxo-pirazolidina

Según el procedimiento descrito en el párrafo 1° del ejemplo 1 se prepara primeramente el 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro.

A una solución de 6,93 g de dicloruro bencilo-malonílico en 25 cm³ de cloroformo abs. se gotean, agitando a 0-10°, primeramente una solución de 6 g de 1-(1'-metilo-piperidilo-4')-4,4-dimetilo-semicarbazuro en 25

30 cm³ de cloroformo abs. y a continuación 8,3 cm³ de ami-



247663

17^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 16^a, caracterizado porque el alquilo tiene hasta cinco átomos de carbono en cada grupo alquílico.

5. 81^a.- Procedimiento, etc. caracterizado por aplicarse practicamente tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos.

10. 19^a.- Procedimiento, etc. caracterizado porque por lo menos una olefina se pone en contacto con una composición catalizadora, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 15^a á 18^a.

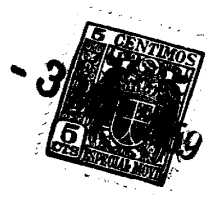
20^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 19^a. caracterizado por polimerizarse mezclas de olefinas.

15. 21^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 19^a, caracterizado porque la olefina es el etileno.

22^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 19^a, caracterizado porque la olefina es el propileno.

20. 23^a.- Procedimiento, etc. caracterizado por aplicarse a la polimerización de propileno para convertirlo en polipropileno sólido con una gran proporción de polímeros, y porque el propileno se pone en contacto con un catalizador según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 15^a á 18^a, en el que la relación de mols del compuesto orgánico de aluminio a los átomos-gramo de titanio en la nueva composición de material especificada en cualquiera de las reivindicaciones 1^a á 13^a, está comprendida entre los límites de 1:10 á 10:1.

30. 24^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 23^a, caracterizado porque la mencionada



relación es del orden de 1:1 á 8:1. **247663**

5. 25^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 19^a á 24^a, caracterizado por aplicarse a temperaturas comprendidas entre 20° y 100°C.
- 26^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 19^a á 25^a, caracterizado por aplicarse a presiones absolutas comprendidas entre 1 y 50 atmosferas.
10. 27^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 19^a á 26^a, caracterizado por aplicarse en presencia de un líquido inerte.
- 28^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en la reivindicación 27^a, caracterizado porque el líquido inerte es un hidrocarburo líquido parafínico, aromático o alicíclico.
15. 29^a.- Procedimiento, etc. caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito, especialmente con referencia a los ejemplos.
20. 30^a.- Procedimiento, etc. caracterizado por aplicarse a la polimerización de propileno para convertirlo en propileno sólido con una elevada proporción de polímero cristalino, tal como se ha descrito anteriormente con referencia a los ejemplos 1 á 5.
25. 31^a.- Procedimiento, etc. caracterizado por aplicarse a la polimerización de etileno para obtener polímeros sólidos de etileno prácticamente tal como se ha descrito especialmente con referencia al ejemplo 6.
30. 32^a.-Procedimiento de preparación de una nueva composición adecuada como componente de un catalizador útil pa-

247663



ra la polimerización de olefinas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 MAR. 1959

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GONZALEZ ACEBO Y MODET