

23



26 352 0

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLÍMEROS CRISTALIZABLES LINEALES DE PESO MOLECULAR ELEVADO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILANO (Italia), via F. Turati n° 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevos polímeros lineales de peso molecular elevado, de cetenas que tienen la fórmula general $R_2C=C=O$, en la que R es un grupo alkilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalkilo o un grupo alkilarilo, con estructura química regular.

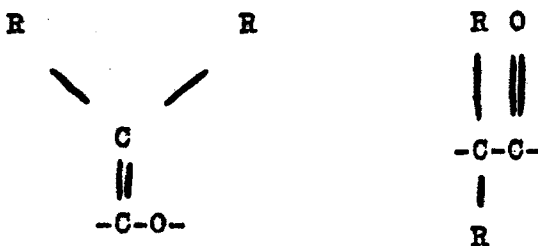
10. Los nuevos polímeros de este invento presentan, a causa de su gran regularidad de estructura, una cristalinidad que es detectable mediante el examen con los rayos X.

26 352 0²³ P



La posibilidad de preparar polímeros cristalizables de cetenas dotadas de estructura regular no había podido preverse hasta ahora.

5. En los monómeros de la fórmula $R_2C=C=O$ existen, en efecto, dos enlaces dobles polimerizables, que pueden originar la formación de unidades monoméricas con diferente estructura química



10. El único ejemplo de polímeros de cetenas del tipo antes mencionado que se conoce hasta ahora son los productos de polimerización de la di-metil-cetena $(CH_3)_2C=C=O$, preparados por Staudinger (Helvetica Chimica Acta 8, 306 - 1925-) actuando a temperaturas de $-80^\circ C$ a $0^\circ C$ en presencia de trimetilamina como catalizador.

15. Según Staudinger, los polímeros así obtenidos son siempre amorfos y no cristalizables, incluso cuando se varían las condiciones de polimerización, y contienen siempre en la cadena principal tanto enlaces etéreos como enlaces de carbono-a-carbono; los productos de polimerización así obtenidos deben considerarse, por consiguiente, como copolímeros de estas dos unidades monoméricas.

20.



5. Según Staudinger, los productos obtenidos por él deberían corresponder a una forma cíclica que contiene 3 unidades monoméricas de dimetilcetenas, polimerizadas en el enlace etilénico, y 2 unidades polimerizadas por abertura del enlace C=O. Todos los productos de polimerización obtenidos por Staudinger son térmicamente inestables y se descomponen con formación de productos volátiles cuando se les calienta a temperaturas comprendidas entre 120° y 200°C.
10. Ahora hemos descubierto, de manera sorprendente, que es posible preparar polímeros lineales elevados de cetenas de la fórmula $R_2C=C=O$ que, incluso en estado bruto, sin fraccionar, son cristalinos al examen con los rayos X.
15. Además, hemos descubierto sorprendentemente que, por procedimientos de fraccionamiento físico, como por ejemplo por extracción con disolventes apropiados, pueden aislarse de los polímeros brutos varias fracciones que son muy cristalinas al examen con los rayos X y que constan
20. de moléculas lineales de peso molecular elevado, las cuales presentan necesariamente una sucesión de elementos constituyentes repetidos con regularidad. De los polímeros brutos obtenidos de la di-metil-cetena por los procedimientos de esta patente, es posible, por ejemplo, aislar una
25. fracción no extraíble con acetona, pero extraíble con benceno o tolueno, la cual presenta, en general, una viscosidad intrínseca (medida en tetrahidronaftaleno a 135°C) de 0,2 a 1,5 y que se revela muy cristalina al examen con los rayos X. Esta cristalinidad se observa también el
30. polvo de polímero obtenido por extracción o en el producto



263520^{23 DIC. 6.}

no sometido a ulteriores tratamientos térmicos o mecánicos de orientación (véase la figura 1 de los dibujos adjuntos).

5. Por otra parte, la fracción no extraíble con tolueno hirviente (o cloroformo) aparece constituida por macromoléculas que tienen una estructura cristalina completamente diferente de la de otras fracciones y posee por lo general una viscosidad intrínseca, medida en nitrobenzeno a 135°C, de 0,5 a 2:

10. No se trata de modificaciones cristalinas diferentes del mismo producto, ya que las dos fracciones presentan espectros muy distintos de absorción infrarroja cuando se las examina en estado de fusión.

15. Por ejemplo, en el espectro infrarrojo de las fracciones extraíbles con tolueno hirviente se observan claramente bandas de intensa absorción toluénica alrededor de las 9 micras, mientras que estas bandas no están presentes en el espectro infrarrojo de la fracción no extraíble con tolueno hirviente.

20. La fracción no extraíble con tolueno es también muy cristalina al examen con los rayos X. Se observa gran cristalinidad en esta fracción incluso en el estado de polvo no orientado, tal como se obtiene por extracción (véase la figura 2.).

25. También es muy cristalino (pero con una estructura reticular diferente) el polímero modificado obtenido después de fundir y enfriar el mismo producto.

30. Por extrusión del polímero no extraíble con tolueno hirviente y subsiguiente estiraje, se han obtenido fibras que aparecen muy orientadas cuando se las examina con los rayos X (la figura 3 es el espectro a



5. los rayos X ($\text{CuK}\alpha$) de una fibra orientada, determinado en una cámara cilíndrica de 28,65 mm de radio). A base de este espectro puede establecerse que las macromoléculas presentan un período de identidad de 8,8 Å aproximadamente y que la sección de cadena correspondiente a este período contiene presumiblemente 4 unidades monoméricas.

10. La poli-dimetil-cetena cristalina que no es extraíble con el tolueno presenta un punto de fusión de 250-255°C bajo el microscopio polarizado. Hemos descubierto, además, que calentando a esta temperatura tanto este polímero como el extraíble con tolueno hirviendo no ocurre descomposición que dé por resultado la formación de sustancias volátiles de peso molecular bajo. Este hecho contribuye a diferenciar estos polímeros de los descritos en la literatura, los cuales aparecen térmicamente inestables incluso a temperaturas inferiores a 200°C.

15. Los nuevos polímeros de cetena pueden prepararse por polimerización del monómero efectuada en presencia de un catalizador que tenga la fórmula general $\text{AlR}^{\text{r}} \text{X}_{\text{n}} \text{M}_{\text{m}}$ o de complejos de adición de dichos compuestos, en particular con bases orgánicas que contengan oxígeno, como por ejemplo éteres, de sus dímeros o de mezclas de ellos.

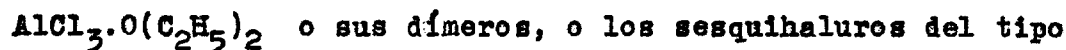
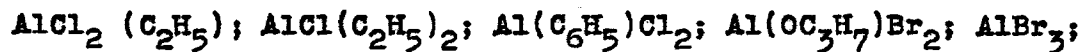
20. En la fórmula general anterior R^{r} representa un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o alcoxi o bien un átomo de hidrógeno

- 25.
- X es un átomo de halógeno
 - m es 0, 1, 2 o 3
 - n es (3-m).

263520



Como catalizadores pueden emplearse compuestos que tengan las siguientes fórmulas empíricas:



- Los polímeros de cetena en conformidad con este invento pueden prepararse alternativamente por polimerización del monómero, efectuada en presencia de un catalizador constituido por un compuesto organometálico de un metal perteneciente al grupo II del Sistema Periódico de Mendeleiev o de complejos de adición de estos compuestos con bases orgánicas que contengan oxígeno, tales como los éteres. Como catalizadores de polimerización se emplean de preferencia dialkil-berilio, monohaluros de alquil-berilio (o productos de asociación de dialkil-berilio con dihaluros de berilio), dialkil-magnesio, monohaluros de alquil-magnesio, dialkil-zinc y monohaluros de alquil-zinc.

- La polimerización se lleva a cabo a temperaturas de -100°C a -25°C , de preferencia de -80°C a -20°C , en presencia o ausencia de compuestos orgánicos que actúen como disolventes. Como disolventes de polimerización pueden emplearse compuestos orgánicos que no reaccionen con los monómeros sino descompongan el catalizador en las condiciones de polimerización. Son aptos, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

263520

23 D



5. Cince gm de poli-dimetil-cetena, no extraíble con
tolueno hirviente, se suspenden en una mezcla de 200 cc
de tetrahidrofurano y 20 cc de alcohol etílico absoluto,
al que se han añadido vestigios de sodio metálico. La
suspensión así obtenida se calienta en una autoclave sacu-
didora a 180°C durante 48 horas y a 260°C durante 48 ho-
ras bajo presión de nitrógeno de unas 20 atmósferas. Des-
pués de este tratamiento, se recuperan por filtración 0,8 gm
de un polímero substancialmente inalterado, que presenta el
10. mismo espectro de difracción a los rayos X y el mismo es-
pectre de absorción infrarroja que el polímero inicial.
Del filtrado, después de separación de los disolventes, se
aislan 5,1 gm de un producto líquido que hierve hasta
130°C, bajo presión de 20 mm de mercurio, y 1,9 gm de
15. un líquido que hierve a temperatura mayor.

Del análisis efectuado por cromatografía de la
fase gaseosa, resulta que la primera fracción consiste
substancialmente en una mezcla de isobutirato de etilo
y di-isopropilcetona con, en adición a estos productos,
20. pequeñas cantidades de subsyancias con volatilidad mucho
menor y, presumiblemente, peso molecular más elevado. La
fracción residual de alto punto de ebullición, que pesa
1,9 gm después de tratamiento con alcoholato sódico al
punto de ebullición durante 90 horas, da un cromatograma
25. que presenta los picos correspondientes a la di-isopropil-
cetona y el isobutirato de etilo. En consecuencia, puede
concluirse que esta fracción es un producto intermedio
de degradación de la poli-dimetil-cetona.

30. El curso de esta reacción coincide con la cono-
cida reacción de las beta-dicetonas en un medio alcalino.

- 9 -

263520



Este polímero di-metil-cetena muestra, sin embargo, estabilidad excepcional frente al ataque por álcali y se requieren condiciones muy severas para degradarlo.

5. La estructura de este polímero se ha confirmado también reduciendo los grupos carbonilo con hidruro de litio/aluminio (LiAlH_4);

10. Se suspenden 4,2 gm de polímero en 100 cc de tetrahidrofurano y se añaden 50 cc de una solución saturada de hidruro de litio/aluminio en éter. Se observa un notable desprendimiento de calor y el polímero se disuelve en el curso de unas decenas de minutos.

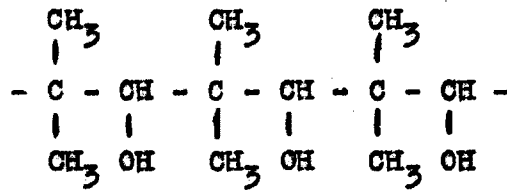
15. Después de unas 10 horas a 50°C , se destruye con metanol el exceso de hidruro de litio/aluminio y, después de evaporación de los disolventes, se aíslan, por extracción con una solución de éter y metanol, 3,6 gm de una sustancia blanca, parecida al vidrio, que se reblandece alrededor de 70°C . Esta sustancia aparece amorfa al examen con los rayos X, es insoluble en éter/acetona, tetracloruro de carbono y acetato de etilo, es soluble en ácido acético, dimetilformamida, cloroformo, alcohol etílico y soluciones acuosas de alcohol.

20. Del espectro de absorción infrarroja puede deducirse que sólo existen vestigios de grupos carbonilo, mientras hay una absorción muy intensa a 3,02 micras, que puede atribuirse a los grupos de hidroxilo alcohólico en la proporción de 1 grupo hidroxilo por unidad monomérica. La solubilidad en disolventes polares y el espectro de absorción infrarroja muestra que el producto obtenido por reducción de poli-dimetil-cetena no extraíble con tolueno, consta en esencia de secuencias largas del tipo:

30.



23 D



263520

Hemos comprobado, además, que la estructura química de las fracciones poliméricas solubles en benceno es muy diferente. El examen infrarrojo de las fracciones no extraíbles con éter, pero extraíbles con benceno, de los polímeros di-metil-cetena, ha demostrado que las macromoléculas que forman estas fracciones presentan una estructura química unitaria, más particularmente cuando se obtienen de polímeros brutos preparados en presencia de trietilaluminio. En el espectro infrarrojo de estas fracciones, las bandas entre 5,85 y 6 micras (que pueden observarse claramente en los espectros del polímero no extraíble con tolueno) están ausentes o prácticamente ausentes. Por el contrario, las bandas de absorción entre 5,71 y 5,76, que pueden atribuirse a agrupaciones del tipo estérico, se observan claramente. Una estructura de este tipo para el polímero está también de acuerdo con su transparencia y la ausencia de picos de absorción ultravioleta a 0,28-0,30 micras.

Se ha comprobado una estructura del tipo poliésterico por hidrogenólisis con hidruro de litio/aluminio. A 5 gm de poli-dimetil-cetena no extraíble con éter y soluble con benceno hirviente, disueltos en 80 cc de tetrahydrofurano, se añaden 30 cc de una solución saturada de hidruro de litio-aluminio en éter. Se desarrolla una reacción

25.

- // -

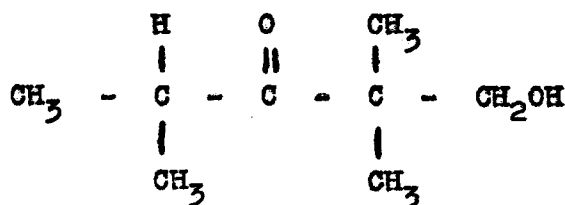
263520

23



5. rápida y la mezcla se mantiene a 25°C durante unas 4 horas. Se destruye el exceso de hidruro de litio/aluminio, se evaporan los disolventes, y, después de acidificación con una solución al 10% de ácido sulfúrico, se extrae el producto repetidamente con éter. Del extracto etéreo se aíslan, por destilación entre 96 y 99°C bajo presión de 20 mm de mercurio, 4 gm de un líquido oleoso, incoloro.

10. El examen por cromatografía en la fase vaporosa ha demostrado que esta fracción consta de 95% aproximadamente de un compuesto químico único. Este compuesto, por los espectros infrarrojo y ultravioleta y por una determinación crioscópica del peso molecular, se comprueba que 2,2,4-trimetil-3-ceto-pentan-1-ol, que corresponde a la fórmula:



15. Se sabe que en una reacción con hidruro de litio/aluminio la formación de un grupo alcohólico primario puede ocurrir solamente por reducción de un grupo carboxílico, mientras puede formarse un grupo carbonilo por reordenación de una sal de la forma enólica de una cetona.

20. La formación de un ceto-alcohol ocurre según el esquema siguiente y demuestra que las macromoléculas de la poli-dimetil-cetena extraíble con benceno presentan una



263520

5. La fracción de polímero de di-metil-cetena no extraíble con benceno hirviendo pero extraíble con tolueno, que en general corresponde hasta al 10% del polímero total obtenido, resulta, según el examen infrarrojo, contener grupos ceto así como grupos del tipo de éster.

10. A causa de su estructura lineal, su punto de fusión no excesivamente elevado y la presencia de grupos polares en las cadenas poliméricas, los polímeros cristalinos de di-metil-cetena son aptos para la preparación de fibras textiles, y las fibras preparadas son más fácilmente tingibles que las obtenidas de los polímeros de hidrocarburos.

15. De notable interés, a causa de su elevado punto de fusión (240-250°C) y gran cristalinidad, son los polímeros de di-metil-cetena que resultan insolubles en tolueno hirviendo.

20. Se les puede emplear fácilmente como polímeros termoplásticos y moldear por compresión, extruir o moldear por inyección con la maquinaria empleada normalmente para labrar las resinas termoplásticas. Su elevado coeficiente de cristalización y su gran cristalinidad permiten obtener a base de ellos productos acabados sin necesidad de operaciones de revenido, con lo que se evita la deformación de los artículos después del moldeo.

25. La cadena principal, a pesar de la presencia de átomos de carbono cuaternarios, muestra todavía buena flexibilidad y esto favorece la orientación mediante operaciones mecánicas unidireccionales, tales como el laminado y el estiraje. Estirando los filamentos extruídos es así posible obtener fibras muy cristalinas bien orientadas y
30. dotadas de gran resistencia tensil.



23 D

26 3520

Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar el invento. Aunque todos estos ejemplos se refieren a la di-metil-cetena, los homólogos superiores de la serie, tales como la dietil-cetena, la dipropil-cetena, la dibutil-cetena, la ~~diálco~~-alkil-cetena y la difenil-cetena substituída o insubstituída, pueden polimerizarse con resultados semejantes.

5.

E J E M P L O 1.

20 cc de di-metil-cetena (aproximadamente 16 g) se introducen a -78°C en un tubo de ensayo de 50 cc que se mantiene bajo nitrógeno. La polimerización del monómero se inicia con la adición de 0,3 cc de una solución toluénica 0,5 molar de AlBr_3 , manteniendo la temperatura a -78°C . La solución se va volviendo lentamente más y más viscosa, mientras el color, al principio amarillo intenso, tiende a desaparecer. Al cabo de unas 20 horas se trata la mezcla con unos pocos cc de éter etílico para extraer el catalizador y luego se añade un exceso de metanol. El polímero blanco, liberado así del monómero residual, se trata con metanol hirviente durante breve tiempo y por último se presenta como un producto pulverulento.

10.

15.

20.

El polímero, filtrado y secado, asciende a 8,5 g.

Por extracción con varios disolventes hirvientes, en un extractor Kumagawa, se separan 4 fracciones:

25.

extracto acetónico	6,15%
extracto etéreo	0,55%
extracto toluénico	11,6 %
residuo	81,6 %

15- 263520²³ DIC.



Las fracciones extraíbles con acetona y éter constan de productos sólidos, amorfos al examen con los rayos X.

5. La fracción extraída con tolueno da, al examen con los rayos X efectuado sobre el polímero en polvo, el espectro de difracción ilustrado en la figura 1, el cual demuestra que esta fracción presenta un grado elevado de cristalinidad. La fracción no extraíble con tolueno consta de un producto pulverulento, sólido y blanco, que muestra un punto de fusión de 255°C aproximadamente bajo el microscopio polarizador.

10. La figura 2 muestra el espectro de difracción a los rayos X, registrado con un contador Geiger ($\text{CuK}\alpha$), de poli-dimetil-cetena no extraíble con tolueno, examinada en estado de polvo.

15. Como se ve por la figura 2, esta fracción muestra un grado muy elevado de cristalinidad, claramente distinto de la cristalinidad que presenta la fracción extraíble con tolueno.

20. Los espectros infrarrojos del extracto toluénico y del residuo son también completamente distintos entre sí.

EJEMPLO 2.

25. 20 cc de di-metil-cetena recién destilada se enfrían a -50°C y se añade 1 cc de una solución etérea al 10% de AlBr_3 . Procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se deja reposar la masa durante varias horas y luego se la trata con éter. A la suspensión así obtenida se añade un exceso de metanol y el producto obtenido se filtra y se seca en vacío.

30.

263520

230



La poli-dimetil-cetena así aislada asciende a 10 g y es soluble en dimetilformamida a temperatura de 140-150°C.

5. La solubilidad es parcial en decahidronaftaleno y en xileno hirviente, y es casi nula en el tetracloruro de carbono, el tolueno y el benceno.

El fraccionamiento con disolventes en un extractor Kumagawa da los siguientes resultados:

extracto acetónico	11,3%
extracto etéreo	4,6%
extracto bencénico	44,9%
residuo	38,8%

10. Los extractos acetónico y etéreo son amorfos y sus espectros de difracción a los rayos X son semejantes a los obtenidos con los polímeros preparados según Staudinger, en presencia de aminas terciarias. El examen con rayos X del extracto bencénico y del residuo confirma la existencia de dos estructuras químicas diferentes, ambas cristalinas.

15.

El residuo después de la extracción bencénica presenta un punto de fusión de 247°C bajo el microscopio polarizador, pero revela, al examen con los rayos X y con los rayos infrarrojos, la presencia de pequeñas cantidades de un polímero cristalino de un tipo que en su mayor parte es extraíble con benceno.

20.

La fracción extraíble con benceno tiene una viscosidad intrínseca (en tetrahidronaftaleno a 135°C) de 0,30.



28
263520

EJEMPLO 3.

5. 9 cc de di-metil-cetena purificada por destilación en vacío se polimerizan por adición de 1 cc de una solución heptánica al 10% de $AlCl_2C_2H_5$. El baño se mantiene aproximadamente a $-60^{\circ}C$. Al cabo de varias horas, se añade éter para eliminar el catalizador y luego metanol en exceso. El precipitado, después de filtración y secado, asciende a 1,1 g.

10. El examen con los rayos X del producto bruto da un espectro de difracción del cual resulta evidente que la poli-dimetil-cetena obtenida es muy cristalina y consta substancialmente de una mezcla de dos polímeros cristalinos que pueden separarse por extracción con tolueno hirviente.

15. EJEMPLO 4.

20. 1 cc de una solución heptánica al 10% de trietil-aluminio se añade bajo nitrógeno, a $-80^{\circ}C$, a 20 cc de di-metil-cetena recién destilada. Se eleva a $-30^{\circ}C$ la temperatura del baño refrigerante y se deja reposar la solución. La masa se vuelve rápidamente más y más viscosa y al cabo de unas horas está completamente gelificada. Se añade un exceso de metanol a la masa fría, que luego se calienta en reflujo. El producto blanco, pulverulento, se filtra y se seca; asciende a 8,4 g.

25. El polímero bruto, no orientado, resulta ser muy cristalino cuando se le examina por los rayos X.

La extracción por disolvente en un extractor Kumagawa muestra que alrededor del 5% del polímero no es extraíble con tolueno hirviente.



EJEMPLO 5.

263520

5. 1 cc de solución al 10% de dietil-berilio ($\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) en n-heptano se añade a 23 cc de di-metil-cetena recién destilada que se mantiene a -80°C . La solución así obtenida, inmersa en un baño de hielo y sal a -10°C , se vuelve rápidamente turbia y al cabo de 1 hora aproximadamente la masa está casi sólida. Se la vierte en metanol y, después de filtrar y secar, se aíslan 9,1 gm de polímero fibroso blanco.

10. El fraccionamiento por extracción con disolventes hirvientes en un extractor Kumagawa, dio los siguientes resultados:

extracto bencénico	11,7%
extracto etéreo	4,5%
extracto toluénico	4,3%
residuo	79,5%.

15. El examen con los rayos X demuestra que el extracto etéreo es amorfo, mientras que el residuo después de extracción con tolueno muestra gran cristalinidad y da un espectro de difracción ($\text{CuK}\alpha$) prácticamente idéntico al indicado en la figura 2.

EJEMPLO 6.

20. Procedimiento tal como se describe en el ejemplo 5, 2 cc de una solución al 10% de dietil-berilio ($\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) en n-heptano se introducen en 32 cc de di-metil-cetena disueltos en 40 cc de tolueno, mientras se mantiene la temperatura a -55°C . La reacción es más lenta que en el caso precedente, pero al cabo de algunas horas la masa se ha vuelto sólida y casi incolora. Se aíslan 10,4 gm de

25.



231

26 3520

poli-dimetil-cetena que contiene una proporción muy elevada de macromoléculas con estructura beta-cetónica. La extracción con disolventes hirvientes en un extractor Kumagawa da los resultados siguientes:

extracto etéreo	2,8%
extracto bencénico	5,1%
extracto toluénico	4,8%
residuo después de la extracción toluénica	87,8%.

5. EJEMPLO 7.

12 cc de di-metil-cetena se destilan bajo presión reducida haciéndolos pasar a un tubo de ensayo que contiene 0,3 cc de dibutil-zinc ($Zn(C_4H_9)_2$), disueltos en 20 cc de tolueno, y que está inmerso en un baño refrigerante a $-78^{\circ}C$. Seguidamente se eleva a $-55^{\circ}C$ la temperatura del tubo reaccional. La viscosidad de la solución aumenta rápidamente y al cabo de una noche la masa se ha vuelto incolora. Se la coagula con metanol y, después de lavado y secado, se aísla 6,8 gm de un polímero fibroso blanco.

- 20 -



N O T A

263520

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades italianas núms 21 439/59 del 24 de Diciembre de 1959 y 11 670/60 del 1 Julio de 1960 existiendo en ambas unidades de invención:

5.

1. Un procedimiento para preparar polímeros cristalizables lineales de peso molecular elevado, de cetenas que tienen la fórmula general $R_2C=C=O$ en la que R es un grupo alkilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalkilo o un grupo alkilarilo, que comprende la polimerización de los monómeros efectuada en presencia, como catalizador, de un compuesto organometálico que tiene la fórmula general $AlR'_n X_m$ en la que R' representa un grupo alkilo, arilo, cicloalkilo o alcoxi o un átomo de hidrógeno, X es un átomo de halógeno, m es 0, 1, 2 o 3 y n es $(3-m)$ o de un compuesto organometálico de berilio, magnesio o zinc.

10.

15.

2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un complejo de adición del catalizador con una base orgánica que contiene oxígeno.

20.

3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un complejo de adición del catalizador con un éter.

25.

4. Un procedimiento en conformidad con lo definido por las reivindicaciones precedentes, caracterizado por efectuarse a temperatura de $-100^{\circ}C$ a $25^{\circ}C$.

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido



263520

203540 23 D

en la reivindicación 4, caracterizado por efectuarse a temperatura de -80°C a -10°C .

5. 6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, para preparar un polímero de di-metil-cetena, caracterizado por ser el catalizador un haluro de aluminio, un haluro de alquilaluminio, un trialkilo de aluminio o un eterato del mismo.

10. 7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones precedentes, para preparar un polímero de di-metil-cetena, caracterizado por ser el catalizador un dialkil-berilio o un dialkil-zinc, o bien un eterato de los mismos.

15. 8. Un procedimiento para preparar polímeros cristalizables lineales de peso molecular elevado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de tres láminas de dibujos.

Madrid, a 23 de Diciembre de 1960.

20. MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

P. a.
 P. P.

tr-sb

M:mr.
N:rm.

CAS "U 274 + U 274/3"

R/S MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

3 hojas

Hoja 1



263520

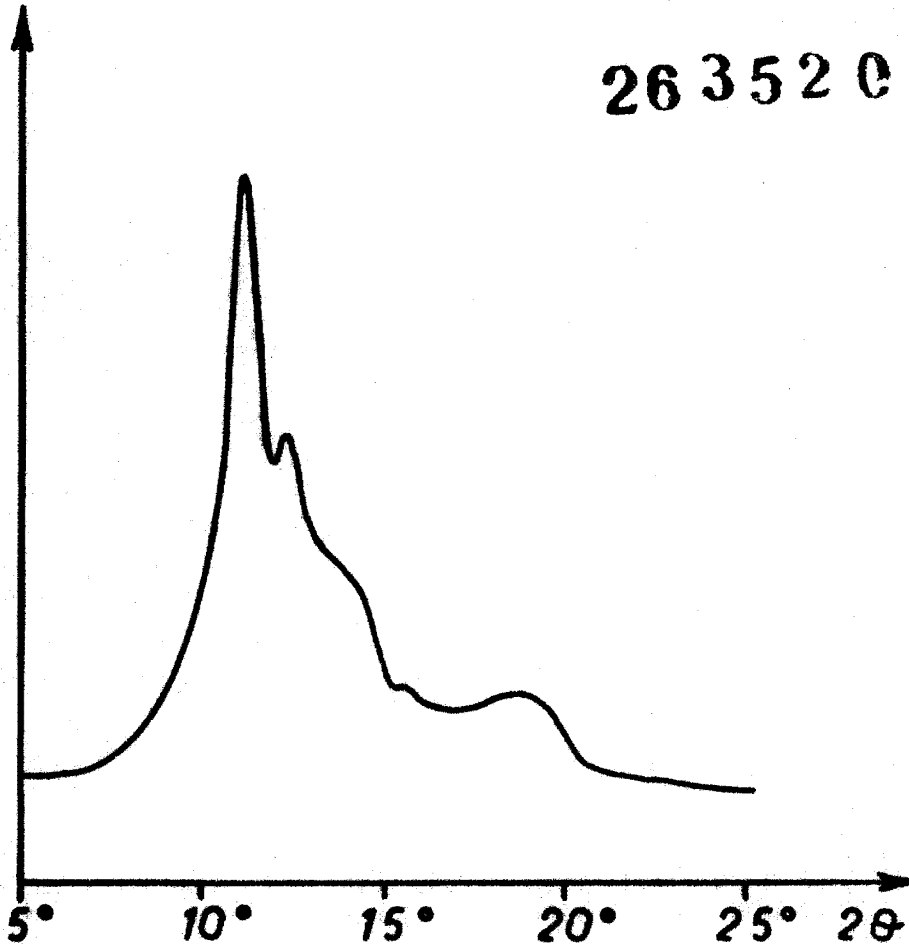


Fig. 1

Madrid, 23 Diciembre 1960

p.p.

Jaime Isern

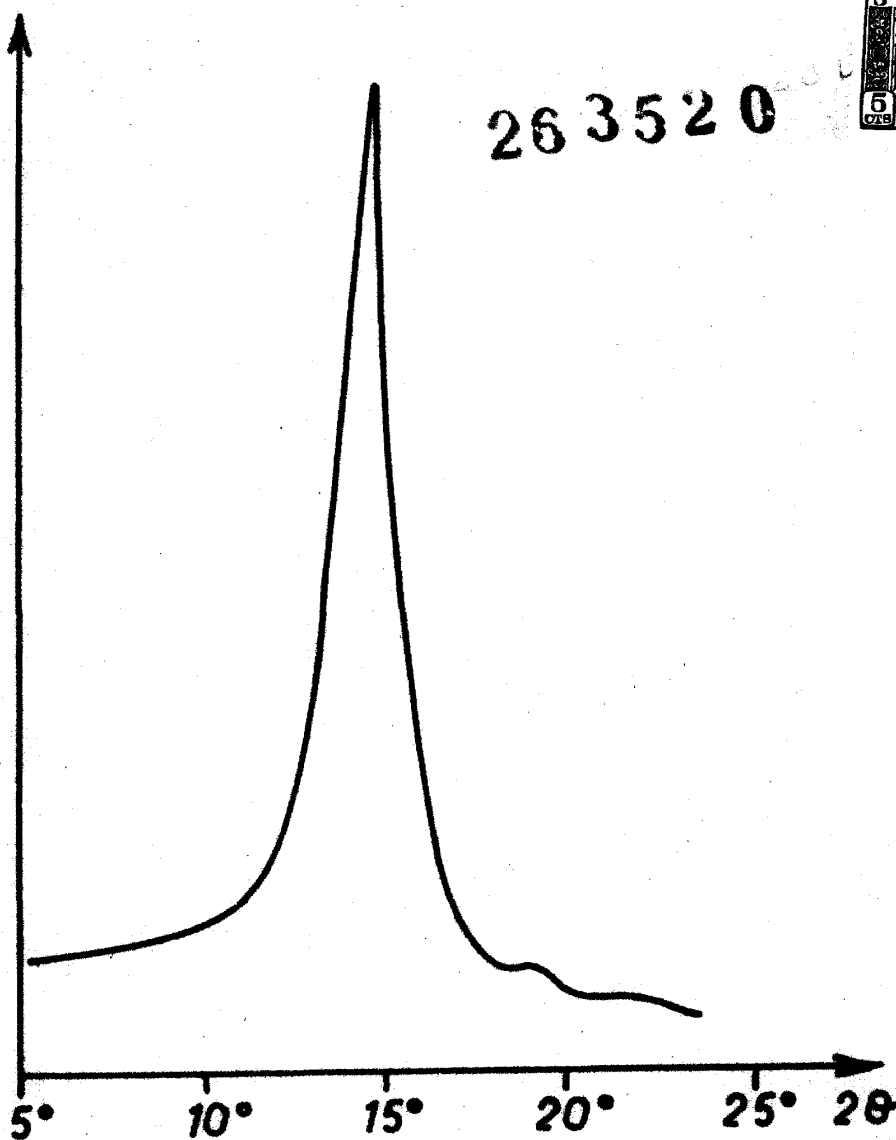


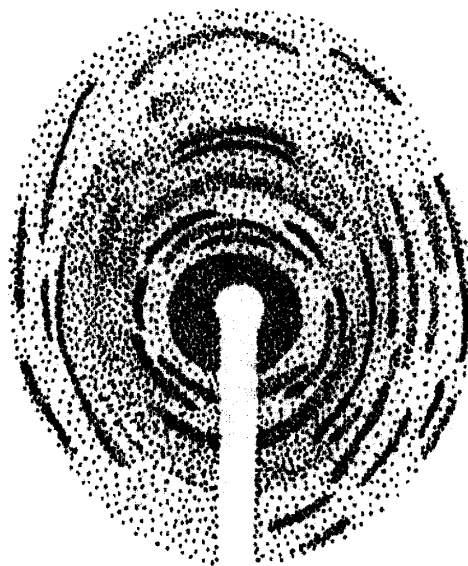
Fig. 2

Madrid, 23 Diciembre 1960

p.p.

Jaime Isern

263520



1 cm

FIG. 3

Madrid, 23 Diciembre 1960
Jaime Isern

p.p.