

301325



23

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION: 20 AÑOS

OBJETO: PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS  
MEDIANTE COMPOSICIONES-CATALITICAS

-----  
A favor de: ETHYLENE PLASTIQUE, S.A.

Residente en: PARIS

Nacionalidad: FRANCESA

-----  
Inventor: D. ADRIEN NICCO y D. MAURICE MIRABEL  
-----



301325

La presente invención, tal como su enunciado indica, se refiere a un procedimiento de polimerización de alfa-olefinas, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que deberá entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

5

Se conocen numerosos catalizadores denominados "del tipo Ziegler" que están constituido de una parte por un compuesto de un metal de transición y por otro lado, por un alquilmetal o un hidruro metálico, escogiéndose el metal en cuestión entre los pertenecientes a los grupos I, II ó III de la clasificación de Mendeleieff; estos catalizadores permiten polimerizar las alfas-olefinas, y de modo notorio el etileno, en un alto polímero.

10

15

En el procedimiento de polimerización de las alfas-olefinas llamado de baja presión, se utiliza lo más frecuentemente como catalizadores aquellos en los que el compuesto de transición interviene bajo la forma de un halogenuro. Se utilizan igualmente catalizadores en los que el compuesto de metal de transición interviene bajo la forma de un titanato de alquilo por ejemplo, pero utilizado con halogenados-alkilaluminio.

20

25

Los polímeros obtenidos con tales composiciones catalíticas deben ser tratados con el fin de evitar que sean corrosivos. En efecto, los halogenuros de titanio y de aluminio son hidrolizables y desprenden las hidrácidas correspondientes al contacto con la humedad. Su presencia, incluso en forma de trazas o indicios, en el polímero acabado, convierte a este en ácido, corrosivo y sensible a la oxidación.

30

Para remediar tal inconveniente, se ha tratado



301325

ya de utilizar compuestos cataliticos exentos de halogenos, pero tales composiciones solo permiten la obtención de débiles rendimientos en alto polímero y por añadidura lleva a la obtención de una proporción importante de dimeros de olefinas y de polímeros oleosos. Bajo la influencia de tal compuesto catalítico, el etileno especialmente origina una proporción importante de buteno.

Por otra parte se conoce otras composiciones cataliticas que no llevan halogenos y que permiten polimerizar las alfa-olefinas; Tales composiciones contienen oxidos metálicos (cromo, molibdeno o titanio) que pueden ser utilizados con co-catalizadores constituidos por alquilmetales o hidruros metálicos, pero tales composiciones cataliticas conducen a la obtención de un polímero del cual hay que separar el catalizador sólido disolviendo el polímero en un solvente, siendo insolubles los granos de catalizador utilizado.

Esta separación es tanto más necesaria cuando se utilizan oxidos de cromo, dado que este metal es toxico desde el punto de vista alimenticio.

Los residuos de catalizadores en general estan más o menos coloreados y su color depende del estado de oxidación del metal de transición y de los grupos o átomos ligados que lo rodean. Es deseable que dichos residuos de catalizadores esten poco o nada coloreados en el estado en que habrán de encontrarse seguidamente diluidos en el polímero.

La presente invención se refiere a composiciones cataliticas utiles para la polimerización de las alfas-olefinas que permiten poner remedio a los distintos

23 JUN



301325

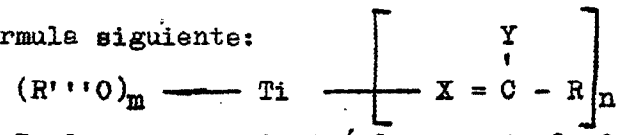
inconvenientes que se acaba de señalar.

Conforme a la invención, los compuestos catalíticos llevan consigo:

65 -) Por una parte un compuesto del titanio que es a la vez soluble en los hidrocarburos y exento de halogeno;

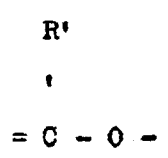
-) Por otra parte un alquil-metal y/o hidruro metálico, escogiéndose el metal en los grupos I, II ó III de la clasificación de Mendeleieff.

70 El compuesto del titanio intervendrá en la composición catalítica según la invención representándose por la fórmula siguiente:

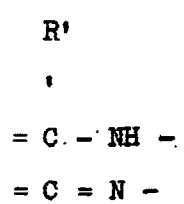


En la que m es 0, 1 ó 2, n es 1, 2, 3 ó 4 y

75 la suma m+n es igual a la valencia bajo la que interviene el titanio. X representa uno de los siguientes grupos:

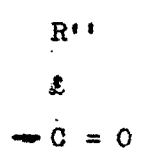


80



85

y representa uno de los grupos siguientes:



90

301325



R''


- C = NH

- C = N

R''

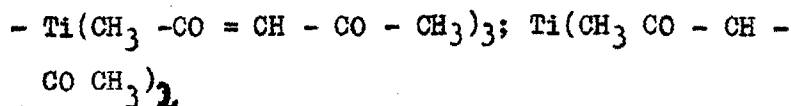
Y

95

y cuando Y es  $-C=O$ , el grupo  $=C-R$  puede ser una estructura quinoniga  ; R, R', R'' que puede representar átomos de hidrogeno, radicales alkil, aril, alkilaril, alkiloxi, ariloxi, alkilamino, arilamino ó heterociclicos y R''' siendo un radical alkil o aril.

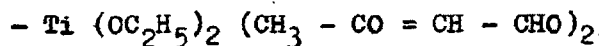
100

Pueden utilizarse en partículas como compuesto del titanio uno de los compuesto siguientes:



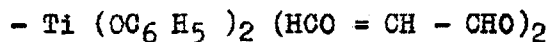
105

(Derivado de la acetilacetona)



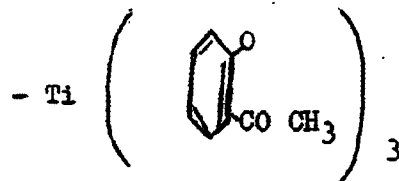
(Derivado de la formilacetona)

110



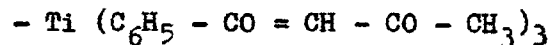
(derivado del malonaldehido)

115



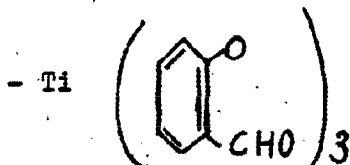
(derivado del o.acetilfenol)

120



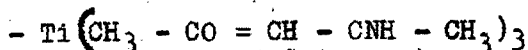
(derivado del bencoilazetona)

301325



(derivado del salicilaldehido)

125



(derivado del acetil-acetonimina)



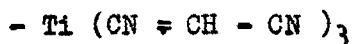
(derivado del acetilacetonitrilo)

130



(derivado del dimero del acetonitrilo)

135



(derivado del malonitrilo)

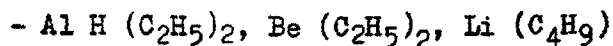
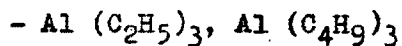
En estos compuestos el titanio puede encontrarse con su valencia máxima o con una valencia inferior.

140

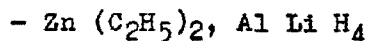
Los compuestos del titanio dan catalizadores de actividad elevada y dejan residuos estables poco coloreados.

En los compuestos cataliticos según la invención, al alkilmetal o hidruro metálico puede ser elegido de preferencia entre los compuestos siguientes:

145



150





301325

Se pueden utilizar igualmente compuestos alquilmetales como  $R_2Al NR_2$  ó  $R_2 Al OR$  y se pueden utilizar también mezclas distintas de alquilmetal y de hidruro metálico.

La composición catalítica de la invención que comprende el compuesto del titanio y el hidruro metálico y/ o el alquilmetal definida anteriormente no lleva consigo halógeno de carácter hidrolizable (cloro, bromo, yodo) es soluble en el medio de polimerización y permite obtener poliolefinas con excelentes rendimientos y una proporción relativamente reducida de dímero y de polímeros oleosos.

Tal resultado es inesperado y que era imposible prever como se comportarían tales composiciones respondiendo a una definición precisa, aun cuando pueda considerarse eventualmente como entrando en las definiciones muy generales que han sido dadas para los catalizadores llamados "del tipo Ziegler".

La solicitante ha descubierto que dichas composiciones aunque exentas de halógeno y aun siendo solubles, eran capaces de polimerizar olefinas, y más especialmente el etileno en altos polímeros muy lineales y con un punto de fusión elevado, (hasta  $140^\circ C$  después de un simple recocido de 24h a  $130^\circ C$ ), estos polímeros tienen una densidad elevada (hasta 0.985 después del recocido) y presentan después del malaxage propiedades mecánicas notables:

- Yield point: 2.5 a 2.6 kg/mm<sup>2</sup>
- Alargamiento a la ruptura: 200 a 455%
- Carga de ruptura: 1.9 a 2.1 kg/mm<sup>2</sup>.

Para emplear las composiciones catalíticas según la invención se puede introducir sus dos constituyentes simultáneamente en el medio y en las condiciones de polimeriza-



301325

185 ción sea en estado puro, o bien en solución en un hidrocarburo anhidro, o también incluso en el monomero líquido o comprimido bajo alta presión.

Puede ser preferible poner los constituyentes de las composiciones catalíticas en contacto bajo una atmosfera inerte o en presencia de olefina a una presión inferior a la presión de polimerización en estado puro o en  
190 solución en un hidrocarburo y a una temperatura comprendida entre 0 y 250° C durante un tiempo que puede llegar hasta 6h. Los dos constituyentes de la composición reaccionan en ese momento en tales condiciones antes de ser empleados para catalizar la polimerización. Hay que señalar particularmente que la composición catalítica resultante en  
195 tal momento de la reacción de los dos constituyentes es soluble en el medio de polimerización.

En el momento de una reacción tal entre los dos constituyentes de la composición catalítica, el tiempo  
200 y la temperatura que han de utilizarse dependen de la naturaleza de ambos constituyentes y de los resultados que se desee obtener. Si la duración de una reacción tal y la temperatura a la que se verifica son crecientes, se produce por lo general una reducción del compuesto de transición a estados de valencia inferiores. La composición  
205 catalítica entonces formada presenta en general una actividad más importante y proporciona un polímero con un mayor rendimiento (menor cantidad de dímero). Sin embargo no hay que llevar demasiado lejos el estado de reducción  
210 del compuesto de transición ya que entonces decrece la actividad de la composición catalítica.



361325

215 En composiciones catalíticas según la invención la relación molar del constituyente que interviene bajo forma de un alquilmetal o de un hidruro metálico, al compuesto del titanio, está comprendida entre 0'5 y 20 y preferentemente entre 1 y 10.

220 Tal relación influye naturalmente sobre el estado de reducción del compuesto del titanio y para relaciones crecientes, el titanio interviene bajo una forma más reducida.

225 Para la puesta en práctica de las composiciones catalíticas según la invención, se las pone en presencia de la olefina a polimerizar bajo una presión que puede llegar hasta 3.000 Atm. y preferentemente comprendida entre 100 y 1.500 Atm., a una temperatura comprendida entre 50 y 250° C, siendo el tiempo de contacto por ejemplo del orden de 30 segundo a 5 minutos (la polimerización puede sin embargo seguir durante varias horas). Cuando se termina la polimerización, se recupera después de un descanso el polí-  
230 mero que se ha formado al mismo tiempo que los productos gaseosos que se han desprendido. En el caso en que la olefina por polimerizar sea el etileno, el polietileno obtenido según la invención tendrá una densidad comprendida entre 0'95 y 0'975 y su punto de fusión estará compren-  
235 dido entre 132 y 138° C. La viscosidad intrínseca de un polietileno tal decrece cuando crece la temperatura a la que tiene lugar la polimerización.

240 Este polietileno tiene cualidades mecánicas particularmente interesantes debidas a su linearidad ex-



301325

cepcional. Sus calidades son muy netamente superiores a las de los polietilenos denominados "de baja presión" obtenidos hasta el presente.

245 Un polietileno así, puede ser empleado ventajosamente bajo forma de mezclas de polímero con polietileno de alta presión clásico, preparado con catalizadores radicales.

Las distintas composiciones catalíticas de la invención proporcionan resultados distintos como se comprobará a continuación en los ejemplos que se dan.

250 Es bien cierto que la elección que pueda hacerse de una composición dependerá de la calidad que se trate de obtener, a saber: facilidad de puesta en práctica, velocidad de polimerización incrementada, rendimiento mayor en alto polímero.

255 Elementos de las composiciones catalíticas de la invención que reúnen diversas ventajas son por ejemplo:

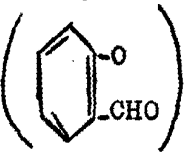
260 Los acetilacetatos, benzoilacetatos, formilacetato de titanio así como los salicilaldehidato, malonitridato, acetilacetoneitrilato de titanio y los dialcoxidiacetilacetatos, diarilosidiacetilacetato de titanio.

265 Es preferible cuando el metal interviene en estado tetravalente hacer reaccionar previamente los dos elementos de composiciones catalíticas de la invención.

270 Desde el punto de vista de la facilidad de empleo de las composiciones catalíticas de la invención, se puede precisar a título de ejemplo los compuesto del titanio que son los más frecuentes interesantes en un orden de interés decreciente:



361325

- Ti (OR)<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CO = CH - CO - CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Ti (OAr)<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CO = CH - CO - CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 275 - Ti (OR)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub> - CO = CH - CO - CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Ti (OAr)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub> - CO = CH - CO - CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Ti (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CO = CH - CO - CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 280 - Ti (CH<sub>3</sub> - CO = CH - CO - CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- Ti (  )<sub>3</sub>
- 285 - Ti (CH<sub>3</sub> - CO = CH - CN)<sub>3</sub>
- Ti (CN = CH - CN)<sub>3</sub>

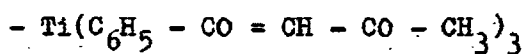
Desde el punto de vista de actividad, es decir de las influencias sobre la velocidad de polimerización, puede darse a título de ejemplo, una clasificación de los compuestos del titanio, con interés decreciente:

- Ti (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CO = CH - CHO)<sub>3</sub>
- 295 - Ti (CH<sub>3</sub> - CO = CH - CO CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- Ti (CN = CH - CN)<sub>3</sub>

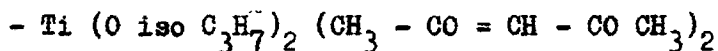
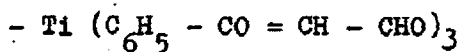


301325

300 Desde el punto de vista de la influencia de los compuestos de metales de transición sobre el rendimiento en alto polímero en el caso de la polimerización del etileno, puede igualmente darse a título de ejemplo una clasificación de determinados compuestos del titanio, cuya influencia benéfica va en sentido decreciente.



305

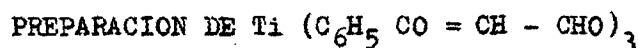


310 Así en función de las condiciones en las que se deseen que tenga lugar la polimerización, puede escogerse el compuesto del titanio y asociarlo al alquilmetal y/o hidruro metálico con vistas a realizar la polimerización en las condiciones deseadas.

315 Se obtendrá en todos los casos, con un rendimiento particularmente interesante, un alto polímero que tendrá una pequeña cantidad de dímero y de polímeros oleosos y que irá siempre desprovisto de halógeno.

320 A continuación se exponen ejemplos de preparación de determinados compuestos de titanio empleados como elementos constituyentes en las composiciones catalíticas de la invención.

EJEMPLO A:





301325

325 Se prepara el benzoinacetilaldehido condensando la acetofenona sobre el formiato de etilo en presencia de etilato de sodio en medio eter. Se hace reaccionar el producto preparado sobre  $TiCl_3$  en el tolueno en presencia de amoniaco, a  $100^\circ C$ , durante 10h. El precipitado de cloruro de amonio es filtrado y la solución es concentrada. El producto amarillo obtenido es cristalizado a partir de una mezcla tolueno-hexano.

330 Su composición en Ti, C y H corresponde a la teoría. Contiene de 0'4% de cloro. Se descompone hacia los  $220^\circ C$  sin fundir.

335 EJEMPLO B:

PREPARACION DE  $Ti(C_6H_5CO=CHCOCH_3)_3$

La benzoinacetona es preparada siguiendo el método de Claisen condensando la acetofenona sobre el acetato de etilo en presencia de etilato de sodio.

340 Se la hace reaccionar con  $TiCl_3$  en el benceno en presencia de amoniaco durante 2h. El precipitado de cloruro de amonio es filtrado y la solución es concentrada. Se cristaliza el benzoinacetato de Ti a partir de una mezcla benceno-pentano.

345 EJEMPLO C:

PREPARACION DE  $Ti(C_6H_4OCHO)_3$

350 El hidroxibenzaldehidato de Ti es obtenido por acción de  $TiCl_3$  sobre el aldehido salicilico a  $70^\circ C$  en medio benceno, en presencia de amoniaco. Como en los ejemplos precedentes se filtra el cloruro de amonio y se concentra la solución. El producto es cristalizado a partir de una mezcla benceno-pentano. Se obtiene un polvo amarillo. La temperatura de fusión es de aproximadamente  $140^\circ C$ .



301325

355 Su composición en Ti, C y H corresponde a la teoría;  
contiene menos de 0'3 % de cloro.

EJEMPLO D:

PREPARACION DE Ti (CH<sub>3</sub> COCH CN)<sub>3</sub>

360 La dimerización del acetonitrilo en el eter en presencia de sodio conduce al iminoacetoacetonitrilo CH<sub>3</sub> C (NH) CH<sub>2</sub> CN. Este hidrolizante con HCl diluido de la cianacetona. El compuesto de titanio es obtenido en iguales condiciones que anteriormente haciendo reaccionar la cianacetona sobre Ti Cl<sub>3</sub> en el benceno en presencia de amoniacó.

365

EJEMPLO E:

PREPARACION DE Ti (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub> COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

370

Se hace reaccionar TiCl<sub>4</sub> con una mezcla correspondiente a las condiciones esteoquímicas de acetilacetona y de butanol en solución en el tolueno a 100° C. Se opera siempre en presencia de amoniaco para fijar el ácido clorhidrico desprendido. El cloruro de amonió es filtrado y el solvente eliminado por destilación.

375

Se dan a continuación a título de ilustración ejemplos no limitativos de puesta en práctica del procedimiento según la invención empleando nuevas composiciones catalíticas.

EJEMPLO 1.

380

Se introduce en un autoclave basculante 0' 3mMole de acetilacetato de titanio en 6 cm<sup>3</sup> de tolueno y 5'4 mMole de trietilaluminio en 6 cm<sup>3</sup> de tolueno bajo átmósfer de etileno. Se pone la presión de etileno a 100 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura a 90° C durante 15 minutos. Se distiende de modo que pueda recuperarse en las trampas de frío el



301325

385 buteno eventualmente formado. Se obtiene 6g, de polímero con 2'4 % de buteno en relación con el polímero. La viscosidad intrínseca del polietileno es de 15'0, su punto de fusión 136'5 C y su densidad 0'9750.

EJEMPLO 2:

390 Se opera en iguales condiciones que precedentemente pero con el hidroxibenzaldehidato de titanio y con relaciones Al/Ti variables.

Al/Ti	Peso de polímero por: mMole de titanio	% buteno/etileno: reaccionado
6	10'3	22
12	13'3	1
18	11	1'2

400 EJEMPLO 3

405 Se pone en contacto durante 3h a 110° C bajo ázoe 1 mMole de acetilacetato de titanio y 18 mMole de trietilaluminio en 15 cm<sup>3</sup> de tolueno. Se obtiene una solución oscura. Se la introduce en autoclave bajo etileno. Se pone la presión del etileno 100 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura a 90°C . Se la mantiene 2h. Se obtienen 28g. de polietileno. No aparecen signos de buteno en las trampas. El polímero tiene las siguientes propiedades.



301325

410

- Viscosidad intrínseca  $[\eta]$  = 11'35
- Temperatura de fusión .... = 135<sup>o</sup> C
- Densidad ..... 0'9840

EJEMPLO 4

415

Se opera en iguales condiciones que en el ejemplo 3 pero a partir de una solución de hidroxibenzaldehidato de titanio con relaciones Al/Ti variables. No hay formación de buteno. Se observan los siguientes resultados:

420

Al / Ti	Peso de polímero / mM. De Ti	$[\eta]$
6	7	19'5
12	10	11'35
18	25	10'3

425

Se obtienen resultados análogos con el benzoilacetato de titanio utilizado en lugar del hidroxibenzaldehidato.

EJEMPLOS 5 a 9

430

En un autoclave de alta presión de 1 litro, el etileno es comprimido a presión y temperatura de polimerización y el catalizador es inyectado en menos de 1 segundo. Después de 15 minutos se deja bajar la temperatura, se destiende luego el etileno y se recupera el producto.

435

El catalizador es obtenido por reacción de triacetilacetato de titanio (30 mM/litro) y de trietilaluminio (300 mM/litro) en dietilbenceno a 100<sup>o</sup>C durante 15 minutos.

Para los distintos ejemplos 5 a 9 se han uti-

301325

440 lizado una composición catalitica conteniendo 0'15mMole de titanio y en los ejemplos 8 y 9 se ha utibizado una composición catalitica que contiene 0'075 mMole de titanio. En el cuadro anejo se han indicado los distintos resultados obtenidos:

Ejemplo Nº	Presión en Atm.	Temperatura en °C	Polimero en G.	Punto de fusión en °C polimero	Densidad g/cm3
5	1250	155	13	118	0'9385
6	1750	175	19	116'5	0'9258
7	1500	200	64	114	0'9294
8	1500	210	13	115	0'9289
9	1500	250	40	112	0'9311

Relación CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> del polúmero
0'7 %
0'4 %
0'8 %
0'8 %
0'9 %

360 Se han dado además las propiedades mecánicas de los distintos polimeros obtenidos en estos ejemplos:



301325

Ejemplo N°	Viscosidad des intrínsecas	Punto de fluencia kg/mm <sup>2</sup>	Ruptura kg/mm <sup>2</sup>	Alargamiento %	Modulo de Young %	
465	5	1'34	1'05	3'00	620	26
	6	1'59	1'20	3'33	600	28
	7	1'36	0'94	2'21	616	22
	8	0'99	0'89	1'78	582	19
470	9	1'14	0'72	1'80	608	15

475 Se ha puesto en evidencia que las composiciones catalíticas de la invención permiten obtener polietilenos de propiedades particularmente interesantes cuando la polimerización es efectuada a alta temperatura baja y alta presión; de modo notorio puede observarse que la carga de ruptura es particularmente elevada.

480 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere sustancialmente sus características fundamentales.

485 Por último se declaran de novedad y propia invención las siguientes:

REIVINDICACIONES

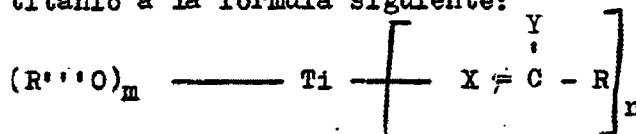
490 1ª) PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS MEDIANTE COMPOSICIONES CATALITICAS, caracterizado esencialmente por comprender un compuesto de titanio, a la vez soluble en los hidrocarburos aromáticos y exento de halogeno, y un alquilmetal y/o un hidruro metálico, siendo escogido el metal en los grupos I, II y III de



301325

la clasificación de Mendeleieff y correspondiendo el compuesto de titanio a la fórmula siguiente:

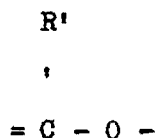
495



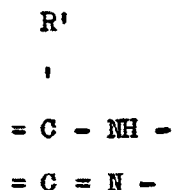
en la que m es 0, 1 ó 2; n es 1, 2, 3 ó 4, y la suma m+n es igual a la valencia con la que interviene el titanio;

X representa uno de los grupos siguientes:

500

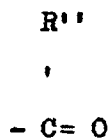


505

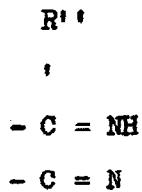


510

y representa uno de los grupos siguientes:



515



520

y cuando Y es  $\begin{array}{c} R'' \\ | \\ - C = O \end{array}$ , el grupo  $\begin{array}{c} Y \\ | \\ = C - R \end{array}$  puede ser una estructura quinónica  $\begin{array}{c} R'' \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  R, R' y R'', pudiendo representar átomos de hidrógeno, radicales alkil, aril, alkilaril



301325

alkiloxi, ariloxi, alkilamino, arilamino o heterocíclicos, y R''' siendo un radical alquil o aril.

525

2ª) PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS MEDIANTE COMPOSICIONES CATALITICAS, según la reivindicación 1ª, caracterizando por utilizarse una presión de 100 a 3.000 kg/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 50 a 250°C.

530

3ª) PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS MEDIANTE COMPOSICIONES CATALITICAS, según la reivindicación 1ª, caracterizado por emplearse una presión del orden de 1.500 kg/cm<sup>2</sup>, a una temperatura comprendida entre 90 y 200° C.

535

4ª) PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS MEDIANTE COMPOSICIONES CATALITICAS, según la reivindicación 1ª, caracterizada porque los dos constituyentes son introducidos simultáneamente en el medio de polimerización, eventualmente en solución en un hidrocarburo anhidro.

540

5ª) PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS MEDIANTE COMPOSICIONES CATALITICAS, según las reivindicación 1ª, caracterizado porque los dos constituyentes se ponen en contacto antes de la puesta en práctica de la polimerización, eventualmente en solución en un hidrocarburo y en presencia de olefina anteriormente polimerizada, a

545

una temperatura comprendida entre 0 y 250° C, reaccionando así ambos constituyentes y permitiendo obtener composiciones en las que el compuesto del metal de transición tiene una valencia inferior a su valencia inicial, siendo tal composición soluble en el medio de polimerización.

550



301325

6a) PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLE  
FINAS MEDIANTE COMPOSICIONES CATALITICAS,

560 Todo ello tal y como queda expuesto en la pre-  
sente Memoria Descriptiva, que consta de veinti una hojas  
foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a  
dos espacios.

MADRID, 22 de Junio 1.964

LUIS M. DE ZUFREÑOS  
SOL PASEO.

Luis M. de Zufreños  
Director Papeles Sábados