



331943

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

formulada el 5 de Octubre de 1966, con el nº 331.943

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad  
norteamericana establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Esta-  
dos Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE UNA ALFA-  
OLEFINA Y UNA ALQUENILAMINA"

-----

La presente invención se puede describir breve-  
mente como la copolimerización de una alfa-olefina con una  
alquenilamina, en presencia de un catalizador de organo-me-  
tal/metal de transición (un catalizador tipo Ziegler), para  
5 producir nuevos y útiles copolímeros

Hasta ahora, la polimerización de alfa-olefinas  
con un catalizador tipo Ziegler, para formar polímeros de  
altos pesos moleculares y características de importancia co-  
mercial, se han formado expresamente en ausencia de compuestos  
10 polares, debido al efecto adverso que tales compuestos polá-



res tienen sobre el catalizador.

Un objeto de la presente invención es polimerizar alfa-olefinas con una alquenilamina, en la que el punto amínico polar tiene impedimento estérico.

5 Otro objeto de la presente invención es copolimerizar alfa-olefinas y alquenilaminas que tienen impedimento estérico, empleando un catalizador tipo Ziegler. Las alquenilaminas con impedimento estérico empleadas tienen en el punto amínico un impedimento estérico suficiente para que  
10 no reaccionen el nitrógeno de la amina y el catalizador tipo Ziegler entre sí, desactivando el catalizador.

Todavía otro objeto es producir un copolímero que tiene incorporada en su estructura una cantidad suficiente de alquenilamina con impedimento estérico, de forma que el  
15 copolímero se puede teñir fácilmente con los tintes disponibles, o modificar de otra forma.

Un objeto específico es copolimerizar propileno y una alquenilamina con impedimento estérico, de manera que se forme un copolímero que tiene muchas de las propiedades  
20 físicas del polipropileno, pero que se puede teñir, pintar o modificar, debido a la presencia de la alquenilamina con impedimento estérico, en su estructura.

Otros objetos según la invención serán evidentes por la exposición más detallada que se hace a continuación.

25 Es bien conocido el uso de catalizadores tipo Ziegler en la polimerización de alfa-olefinas, para formar homopolímeros y ciertos copolímeros, tales como de etileno-propileno y etileno-buteno. Para los fines de la presente solicitud de patente, un catalizador de organo-metal/metal de transición (catalizador tipo Ziegler) se define como un  
30



5 compuesto de metal de transición del grupo IV, V, VI ó VIII  
de la tabla periódica, que está al menos parcialmente redu-  
cido y activado con un compuesto organo-metálico de un me-  
tal de los grupos I, II ó III de la tabla periódica, tal  
10 como un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, cinc o  
aluminio. El compuesto de metal de transición se puede re-  
ducir por reacción química, tal como usando el compuesto  
organo-metálico como agente reductor (por ejemplo la Patente  
belga de Ziegler, nº 533.362), o usando radiación. Son  
15 ejemplos de los compuestos de metal de transición los ha-  
luros tales como los haluros de titanio, circonio, hafnio,  
torio, uranio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno,  
wolframio, y mezclas de ellos. El catalizador tipo Ziegler  
se puede preparar reduciendo el compuesto de metal de tran-  
sición, tal como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de  
15 titanio, tetracloruro de circonio, con un agente reductor  
tal como un alcohol-aluminio, u otros compuestos organo-  
metálicos reductores, o partiendo de un compuesto de metal  
de transición pre-reducido, tal como tricloruro de titanio  
o dicloruro de titanio.  
20

El compuesto organo-metálico actúa como compo-  
nente activador del catalizador. Como se ha mencionado an-  
tes, el compuesto organo-metálico se usa a veces tanto co-  
mo agente reductor como en calidad de componente activador  
25 del catalizador. Son ejemplos de compuestos organo-metáli-  
cos los derivados alcohólicos o arílicos de metales de los  
grupos I a III, tal como butil-litio, fenil-sodio, dietil-  
magnesio y dietil-cinc. Se prefieren los alcohol-aluminios  
tales como trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, cloruro  
de dietil-aluminio, dicloruro de etil-aluminio, bromuro de  
30 diisobutil-aluminio, propóxido de etil-aluminio e hidruro .



de dietil-aluminio.

5 Se ha hallado que un catalizador preferido del tipo anterior, y uno de los más activos, es el cloruro de titanio cristalino cocrystalizado con cloruro de aluminio. El material cocrystalizado se usa junto con un alcohol-aluminio, por ejemplo trietil-aluminio. El catalizador preferido se ha preparado por un cierto número de métodos; véanse, por ejemplo, las Patentes EE.UU. nº 3.032.509, 3.032.511, 2.032.513, y 3.128.252. Otro catalizador que es adecuado es el tricloruro de titanio y  
10 trietil-aluminio.

Se entiende que los catalizadores de organo-metal/metal de transición usados en la polimerización de la presente invención pueden estar modificados por un tercer componente. El tercer componente se usa primordialmente para perfeccionar la estereorregularidad del polímero producido. Tales materiales usados como tercer componente pueden ser ciertas bases de Lewis, sales amónicas, o compuestos covalentes de coordinación tales como hexametilfosforamida y cloruro de tetrabutilamonio.  
15  
20

La copolimerización según la presente invención se puede efectuar según amplia variedad de maneras. El procedimiento de copolimerización puede ser una operación discontinua o continua, y se puede efectuar usando o sin usar un diluyente orgánico inerte como medio de reacción. Se prefiere efectuar la copolimerización en un diluyente orgánico líquido inerte, como medio de reacción. El diluyente orgánico líquido inerte puede ser un hidrocarburo alifático, tal como hexano y heptano; un hidrocarburo cicloalifático, tal como ciclohexano; un hidrocarburo aromá-  
25  
30



tico, tal como xileno; un hidrocarburo aromático halo-  
genado, tal como clorobenceno; u otros diluyentes orgá-  
nicos inertes conocidos, o mezclas de tales hidrocarburos.

5 La elección de la temperatura y presión usadas  
para el procedimiento de copolimerización dependerá de la  
actividad del catalizador y de la naturaleza del diluyen-  
te. En general, la copolimerización puede variar en un  
amplio intervalo de temperaturas y presiones. Usando los  
catalizadores preferidos, que se pueden representar como  
10  $TiCl_3 \cdot AlCl_3 + 1/3 AlEt_3$ , y  $TiCl_3 + AlEt_3$ , la temperatura  
puede estar comprendida aproximadamente entre 30 y 150°C,  
preferiblemente entre 50 y 100°C, a una presión de 1 a  
10 atm. Unas condiciones particularmente adecuadas para  
la copolimerización son 70°C. y 1 atm.

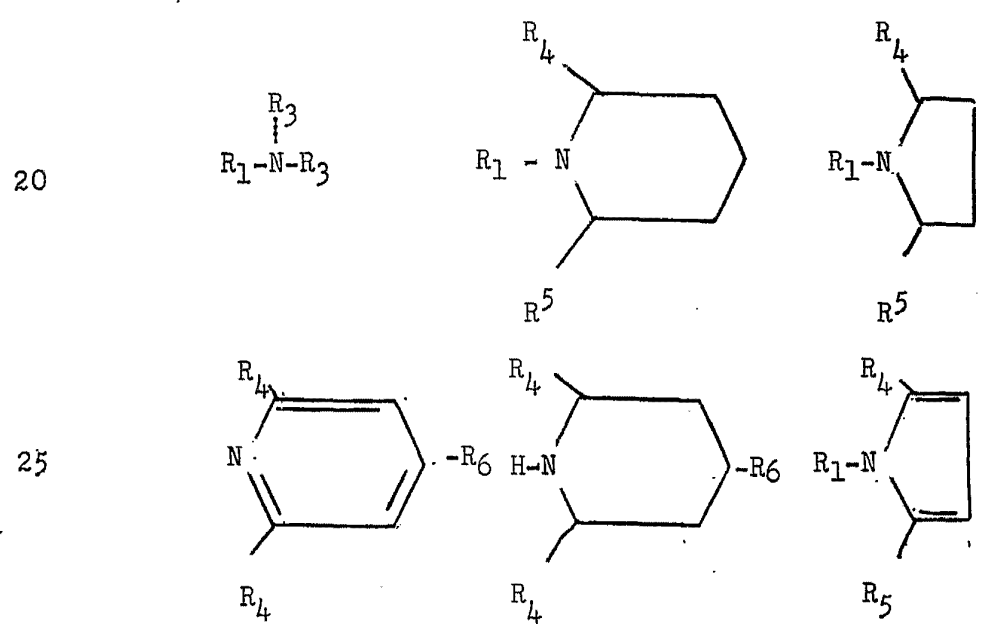
15 Según la técnica anterior, se han usado com-  
puestos polares, tales como alcohol, agua, acetona, etc.,  
en los procedimientos de polimerización en que se usan  
catalizadores tipo Ziegler, para enfriar rápidamente la  
mezcla de polimerización, cuando se ha alcanzado el grado  
20 de polimerización deseado. Los compuestos polares se  
han usado para destruir el catalizador.

Según la presente invención, una alquenilamina  
con impedimento estérico (es decir, una alquenilamina  
en la que el punto amínico polar tiene impedimento es-  
25 térico), se copolimeriza con una alfa-olefina, en pre-  
sencia de un catalizador tipo Ziegler, sin destruir el  
catalizador. Se ha hallado, según la presente invención,  
que los catalizadores tipo Ziegler no se destruyen si  
el punto amínico tiene un impedimento estérico suficien-  
30 te.



Por tanto, según la presente invención, se proporciona un copolímero de una alfa-olefina y una alquencilamina con impedimento estérico, donde la alquencilamina tiene al menos una ramificación de carbonos en el átomo de carbono en alfa y/o beta respecto al átomo de nitrógeno, y al menos una ramificación de carbonos en el átomo de carbono en alfa prima y/o beta prima respecto al átomo de nitrógeno. Tal como se usa en toda esta Memoria descriptiva, "alquencilo" significa un radical, de cadena rectilínea o ramificada, de fórmula  $CH_2=CH-(C_nH_{2n})-$ , donde  $n$  es cero o un número entero. Así, la alquencilamina solo tiene insaturación del tipo I.

Entre las alquencilaminas con impedimento estérico que se pueden usar en el procedimiento de copolimerización de la presente invención se encuentran las siguientes:



donde  $R_1$  es un radical alquencilo que contiene de 4 a 12



átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno o un grupo  
alcohilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, pero  
siendo menor de 13 la suma de los átomos de carbono de  
 $R_2$  y  $R_3$ ;  $R_4$  es un grupo alcohilo que contiene de 1 a  
5 4 átomos de carbono;  $R_5$  es un hidrógeno o un grupo al-  
cohilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;  $R_6$  es  
un radical alquenilo que contiene de 2 a 12 átomos de  
carbono; con tal de que al menos dos de los grupos  $R_1$ ,  
 $R_2$  y  $R_3$  tengan una ramificación de carbonos en las  
10 posiciones alfa y/o beta respecto al átomo de nitróge-  
no, y que el grupo  $R_5$  sólo pueda ser hidrógeno si el  
grupo  $R_1$  tiene una ramificación de carbonos en la  
posición alfa y/o beta respecto al átomo denitrógeno.

Son ejemplos de aminas con impedimento esté-  
rico adecuado, que se pueden usar como monómeros según  
15 la presente invención, la N,N-diisobutil-3-butenilami-  
na, N,N-diisopropil-7-octenilamina, N,N-di-sec-butil-  
4-pentenil-amina, N,N-diisopropil-1-metil-6-heptenilami-  
na, N-terc-butil-1-metil-6-heptenilamina, N-(2-etil-  
20 hexil)-2-etil-4-pentenilamina, N-4-(4-pentenil)-2,6-  
dimetilpiperidina, 2,6-di-terc-butil-4-vinilpiperidina,  
N-(5-hexenil)-2,5-dimetilpirrolidina, N-(7-octenil)-2,5-  
dimetilpirrol, N-(7-octenil)-2,5-dimetilpirrolina, N-(1-  
metil-6-heptenil)-2-metilpirrolidina, y 2,6-diisopro-  
25 pil-4-vinilpiridina.

Los monómeros alfa-olefínicos usados en el  
procedimiento de copolimerización de la presente inven-  
ción son alfa-olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de  
carbono. La alfa-olefina preferida es el propileno.  
30 Otras alfa-olefinas adecuadas que se pueden usar son



el etileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-hexeno y 5-metil-1-hexeno. También se puede usar, según la presente invención, una mezcla de dos o más de los anteriores monómeros. Es decir, se puede preparar un terpolímero de, por ejemplo, etileno, propileno y la alquenilamina con impedimento estérico, por un procedimiento discontinuo o continuo, empleando un solo reactor o una serie de múltiples reactores.

La copolimerización de la presente invención se efectúa preferiblemente dispersando el catalizador tipo Ziegler en un disolvente orgánico inerte, y añadiendo luego al mismo la cantidad deseada de alquenilamina con impedimento estérico. A la mezcla de catalizador y alquenilamina con impedimento estérico se añade una alfa-olefina, o mezclas de alfa-olefinas. Por este método, la cantidad relativa de alquenilamina con impedimento estérico que se copolimeriza es controlada por la concentración relativa de la alquenilamina con impedimento estérico respecto a la alfa-olefina. La relación molar entre alquenilamina con impedimento estérico y alfa-olefina se mantiene entre 1:10 y 10:1, para obtener copolímeros que tienen en el esqueleto de 0,2 a 10% en peso de amina con impedimento estérico. Preferiblemente, la relación molar entre alquenilamina con impedimento estérico, y alfa-olefina es de 1:6 a 3:1. Un copolímero preferido para tinción tendrá de 1 a 5% en peso de amina con impedimento estérico, en el copilímero. Expresado en función de nitrógeno, un copolímero preferido contendría de 0,07 a 0,5% en peso de



nitrógeno.

5 "Copolímero", tal como se usa en esta solicitud, se define como en la pág. 36 del libro de Flory, Principles of Polymer Chemistry (Principios de la química de los polímeros), Cornell University Press (1953), donde se dice: "Por tanto, las sustancias polímeras que contienen dos o más unidades estructurales, combinadas en secuencia más o menos al azar, se distinguen por el término copolímero". Los copolímeros de la presente invención se caracterizan por los monómeros de alquenilamina con impedimento estérico, y por los monómeros de alfa-olefina.

10 Los copolímeros que se pueden teñir de la invención se pueden mezclar con homopolímeros o copolímeros de alfa-olefina, para obtener una variedad de nuevas composiciones. Por ejemplo, con el copolímero de la invención se pueden mezclar homopolímeros de etileno o propileno, o copolímeros de etileno y propileno, siempre que la cantidad mezclada no reduzca indebidamente las propiedades superiores para el uso a que se destine.

20 La invención se ilustrará más mediante los siguientes ejemplos específicos, que se presentan a título de ilustración, y no como limitación del ámbito de la invención.

#### Ejemplo 1

25 En un mezclador de 1 litro se añadieron 500 ml. de xileno, 1,3 mmoles ( milímoles ) de  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ , 3,6 mmoles de trietil-aluminio, 1,8 mmoles de hexametilfosforamida, y 56 mmoles de N,N-diisopropil-7-octenilamina. Se añadió propileno, en cantidad de 3 moles/hora, y la mezcla de reacción se llevó a 70°C y se mantuvo a esa

30



temperatura durante 1 hora. Luego se cortó la reacción, vertiendo la mezcla en 500 ml. de metanol. El polímero precipitado se separó por filtración y se lavó dos veces en un mezclador Waring, con porciones de 200 ml. de metanol. El producto se secó a vacío, y pesó 42,6 g. La extracción del polímero dió los siguientes datos:

Solubles en éter	1,04% en peso
Solubles en heptano	7,70% en peso
Insolubles en heptano	91,26% en peso

El contenido de nitrógeno en el polímero total fué de 0,16%. Las fracciones solubles en éter y en heptano contenían ambas 0,36% de nitrógeno. La fracción insoluble en heptano contenía 0,13% de nitrógeno.

Una polimerización idéntica, pero en ausencia de N,N-diisopropil-7-octenilamina, produjo 43,2 g. de polímero. Al extraer, 1,0% en peso era soluble en éter, 5,6% en peso era soluble en heptano, y 93,4% en peso era insoluble en heptano.

#### Ejemplo 2

Se polimerizaron buteno-1 y N,N-diisopropil-7-octenilamina como se describe en el Ejemplo 1, salvo en que no se añadió hexametilfosforamida. La polimerización dió 33,0 g. de un polímero con 0,32% de N, cuando se añaden 45 mmoles de la amina a la polimerización.

Una polimerización idéntica, pero en ausencia de la amina, produjo 34,0 g. de polibuteno-1.

Por los ejemplos anteriores, es evidente que se pueden formar copolímeros con los monómeros de alquenilamina con impedimento estérico y una variedad de alfa-olefinas, sin pérdida de la actividad del catalizador.



Ejemplos 3 a 7

5 Se efectuaron polimerizaciones usando el método descrito en el Ejemplo 1, y un catalizador consistente en 1,3 mmoles de  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  y 3,6, mmoles de  $AlEt_3$ , pero variando las concentraciones de alquenilamina, para una amina con impedimento estérico y una amina sin impedimento estérico. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10

Tabla 1

Copolimerización de propileno y alquenilaminas\*; 1,3 mmoles de  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ , 3,6 mmoles de  $AlEt_3$

Monómero polar	Actividad catalítica relativa	%de nitrógeno en el copolimero
-	1,0	-
<u>Con impedimento estérico</u>		
20 N,N-diisopropil-7-octenilamina (56 mmoles)	0,98	0,16
N,N-diisopropil-7-octenilamina (224 mmoles)	1,01	0,46
<u>Sin impedimento estérico</u>		
25 N,N-dietil-4-pentenilamina (3,0 mmoles)	0,99	0,01
N,N-dietil-4-pentenilamina (6,0 mmoles)	0,06	0,04

30

\* Todas las experiencias se hicieron a presión atmosférica



rica durante un período de 1 hora. El caudal de propileno fué igual a 3 moles/hora.

5 Como puede verse por los ejemplos anteriores, cuando la concentración molar de amina sin impedimento estérico es mayor que la concentración molar de  $AlEt_3$ , el sistema catalítico es desactivado (actividad relativa igual a 0,06). Pero cuando la concentración molar de amina con impedimento estérico es mayor que la concentración molar de  $AlEt_3$ , no se observa disminución de la actividad catalítica. Dado que el tanto por ciento de nitrógeno en el copolímero está determinado por la concentración de la alquenilamina, las alquenilaminas con impedimento estérico, de la presente invención, permiten  
10 obtener niveles de nitrógeno que no se pueden obtener con la amina sin impedimento estérico.  
15

#### Ejemplos 8 a 10

También se copolimerizaron con propileno  
20 N,N-diisopropil-3-butenil-amina, N,N-diisopropil-4-pentenilamina y N,N-diisopropil-5-hexenilamina. Los datos de estas polimerizaciones se exponen en la Tabla 2. Las condiciones para estas experiencias son idénticas a las indicadas en el Ejemplo 1. En estas polimerizaciones no  
25 se observó disminución de la eficacia del catalizador.

Tabla 2

<u>Monómero polar</u>	<u>% de nitrógeno en el copolímero</u>
N,N-diisopropil-3-butenilamina (64 mmoles)	0,11



Tabla 2 (cont.)

	Monómero polar	% de nitrógeno en el copolímero
5	N,N-diisopropil-4-pentenil- amina (70 mmoles)	0,31
	N,N-diisopropil-5-hexenilamina (64 mmoles)	0,19
10	<u>Ejemplo 11</u>	
15	En un reactor de 3,8 litros se añadieron 1300 ml. de hexano, 158 mmoles de trietil-aluminio, 79,6 mmoles de tricloruro de titanio y 557 mmoles de N,N-diisopropil-7-octenilamina. Se añadieron 100 g.	
20	de propileno, haciendo que la presión se elevase a 2,8 kg/cm <sup>2</sup> . La temperatura aumentó a 74°C., y se mantuvo a 74±3°C. durante 1 hora, tiempo durante el cual se añadieron 150 g. adicionales de propileno. Luego se cortó la reacción, por adición de 1300 ml. de metanol. La suspensión resultante se agitó, filtró y lavó dos veces con metanol, en un mezclador Waring, dando 240 g. de polímero. El polímero resultante tenía 80,1% en peso insoluble en heptano, y contenía 0,37% de nitrógeno. La polimerización bajo condiciones idénticas, salvo por la ausencia de la amina, produjo 242 g. de polímero que tenía el 74% en peso insoluble en heptano.	
25	Los copolímeros de la presente invención son especialmente adecuados para la tinción. Con la tecnología presente, se necesita en el copolímero un nivel de 0,08% de nitrógeno para que la aptitud para la	
30		



tinción sea aceptable. Además, las películas y bloques de los copolímeros, además de ser aptos para tinción, muestran recepción y fijeza en el pintado e impresión. La idoneidad de los copolímeros de la presente invención para la tinción es ilustrada en el siguiente ejemplo.

#### Ejemplo 12

Un copolímero de propileno y N,N-diisopropil-7-octenilamina, que contenía 0,18% de nitrógeno, se hiló en estado fundido y se estiró según relación 4:1, dando una fibra cuya aptitud para la tinción se determinó como sigue:

Se preparó un baño de tinción al 3%, a base de 30 partes en peso de agua por 1 parte de polímero. Cada tinte se emplea siguiendo las instrucciones proporcionadas por el fabricante, y en general se usan todos en un baño de tinción acuoso caliente. Los tintes se emplean en una concentración basada en el peso de la fibra a teñir en tal baño. Se añadió al baño de tinción un detergente, Triton X-100, en proporción de aproximadamente 0,3% en peso, y el baño de tinción se ajustó a un pH igual a 4,0, con ácido acético. El copolímero se puso en el baño de tinción (96°C) durante 1 hora.

Cuando con el copolímero de la presente invención se forman fibras, bloques o películas, y se tiñen bajo las anteriores condiciones, se obtienen colores oscuros con amarillo Irgalan GL (amarillo ácido C.I. 114), Naranja Vialon F (tinte premetalizado de B.A.S.F.), azul brillante de antraceno Erio 2 GL (azul ácido C.I. 40), azul fijo Celanthrene (azul disperso C.I. 7), y



tintes similares. Los colores oscuros se conservaron, incluso después de limpiar durante 15 min. a 71°C., en una solución acuosa que contenía 0,5% en peso de carbonato sódico y 0,5% de Triton X-100.

5 Una fibra de polipropileno sometida al baño de tinción antes descrito quedó solo muy ligeramente manchada, y no conservó ningún color cuando se sometió a limpieza.

10

- N O T A -

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

15 1.- Un procedimiento para preparar copolímeros de una alfa-olefina y una alquenilamina, caracterizado por poner en contacto una alfa-olefina con una alquenilamina que tenga al menos una ramificación de carbonos en el átomo de carbono en alfa y/o beta respecto al átomo de nitrógeno, y al menos una ramificación de carbono en el átomo de carbono alfa prima y/o beta prima respecto al átomo de nitrógeno, bajo condiciones de polimerización, en presencia de un catalizador de organo-metal/metall de transición.

20

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el copolímero contiene de 0,07 a 0,5% en peso de nitrógeno.

25

3.- Procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado porque el copolímero contiene de 0,2 a

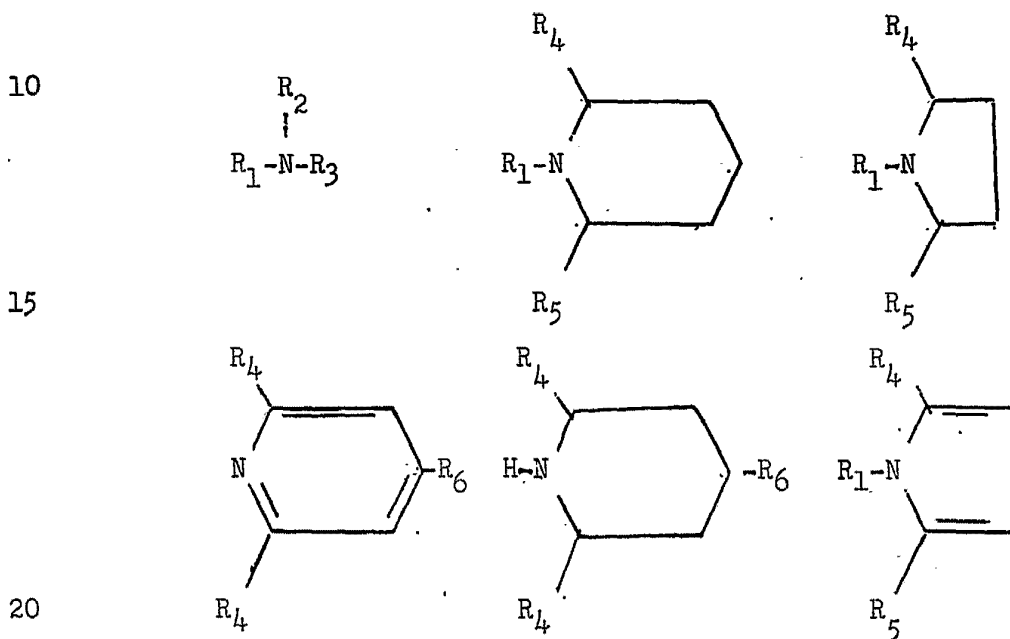
30



10% en peso de la alquenilamina, preferiblemente de 1...  
a 5% en peso.

4.- Procedimiento según el punto 1, 2 ó 3,  
caracterizado porque la alfa-olefina contiene de 2 a 10  
5 átomos de carbono, y preferiblemente es propileno.

5.- Procedimiento según cualquiera de los  
puntos precedentes, caracterizado porque la alquenilami-  
na tiene una de las siguientes fórmulas:



25 donde  $R_1$  es un radical alquenilo que contiene de 4 a 12 átomos de carbono;  $R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes, y pueden ser hidrógeno o un grupo alcoholilo que  
30 contenga de 1 a 8 átomos de carbono, siendo menor que 13 la suma de átomos de carbono de  $R_2$  y  $R_3$ ;  $R_4$  es un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;  $R_5$  es hidrógeno o un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;  $R_6$  es un radical alquenilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono; con tal de que al



5 menos dos de los grupos  $R_1$   $R_2$  y  $R_3$  tengan una ramifi-  
cación de carbonos en las posiciones alfa y/o beta res-  
pecto al átomo de nitrógeno, y de que el grupo  $R_5$  solo  
pueda ser hidrógeno si el grupo  $R_1$  tiene una ramifica-  
ción de carbonos en la posición alfa y/o beta respecto  
al átomo de nitrógeno.

10 6.- Procedimiento según el punto 5, caracte-  
rizado porque la alquenilamina es N,N-diisopropil-7-  
octenilamina, N,N-diisopropil-3-butenilamina, N,N-diiso-  
propil-4-pentenilamina o N,N-diisopropil-5-hexenilamina.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de los  
puntos precedentes, caracterizado porque la alquenilami-  
na está presente en exceso molar respecto al compuesto  
organo-metálico de dicho catalizador de organo-metal/  
metal de transición.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de los  
puntos precedentes, caracterizado porque la alquenilami-  
na y la alfa-olefina se mantienen en relación molar  
comprendida entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre  
1:6 y 3:1.

25 9.- Procedimiento según cualquiera de  
los puntos precedentes, caracterizado porque dicho ca-  
talizador de organo-metal/metal de transición es  
 $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3 + AlEt_3$  ó  $TiCl_3 + AlEt_3$ .

30 10.- Procedimiento según cualquiera de  
los puntos precedentes, caracterizado porque las con-  
diciones de polimerización comprenden una temperatura  
comprendida entre 50 y 100°C., y una presión de 1 a  
10 atm.



11.- Un procedimiento para preparar copolímeros de una alfa-olefina y una alquenilamina.

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

5 Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 NOV. 1966

P.A.

Antonio de Izaburu  
Ene Ene

fb.