

347209 15



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 et 4, Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL-MAL-
MAISON (Hauts-de-Seine) FRANCIA.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE DIMERIZACION Y DE CODIMERIZA
CION DE MONOCOLEFINAS".

Prioridad: de las solicitudes de patentes francesas No.
P.V. 83.739 del 15 Noviembre 1.966, No. P.V.
83.740 del 15 Noviembre de 1.966 y No. P.V.
99.721 del 21 de Marzo de 1.967.

tm

**POOR
QUALITY**



La presente invención se refiere a un procedimiento de dimerización y de codimerización de monoolefinas, que presenta condiciones operatorias más favorables que las anteriormente empleadas, tales como: temperatura de reacción, velocidad, rendimiento y, en ciertos casos, recuperación del catalizador. La invención según una forma de realización preferida se refiere más particularmente a un procedimiento de dimerización del propileno en una mezcla de hidrocarburos monoolefínicos contentiva de seis átomos de carbono por molécula, de codimerización del propileno y de n-butenos en una mezcla de monoolefinas que contiene 7 átomos de carbono y de codimerización de propileno y de etileno en una mezcla de monoolefinas que contiene 5 átomos de carbono.

El metil-4-penteno-1 y las mezclas de los metil-4-penteno-2 obtenidos presentan un particular interés para la polimerización, en particular según el procedimiento descrito en la patente británica nº 1.027.758 del 20 de noviembre de 1.964, o en las solicitudes de patentes francesas nº 76.410 del 14 de septiembre de 1.966 y nº 76.556 del 15 de septiembre de 1.966 depositadas por el solicitante.

El dimetil-2,3-buteno puede ser utilizado como materia inicial para diversas síntesis y como aditivo para las esencias.

Los isoheptenos procedentes de la codimerización propileno-butenos pueden utilizarse en síntesis "oxo".

Los dimetilbutenos constituyen el producto de partida de la síntesis del isopreno.

Se ha propuesto ya dimerizar y codimerizar las monoolefinas por medio de diversos catalizadores, y en particular, mediante el catalizador resultante de la mezcla de un compuesto del níquel con un halogenuro de hidrocarbílaluminio. El compuesto de aluminio es, habitualmente un dihalogenomonohidrocarbílaluminio o un sesquihalogenuro (mezcla a partes iguales de monohalogenodihidrocarbílalu-



15

minio y de dihalogenomonohidrocarbilaraluminio). No parece, por el contrario, que se hayan obtenido realmente resultados satisfactorios con los monohalógenodihidrocarbilaraluminios, y los propios trabajos del solicitante han confirmado que operando en las condiciones habituales (reactivos sensiblemente puros y anhídridos, atmósfera inerte), las velocidades de reacción con los monohalógenodihidrocarbilaraluminios eran débiles o nulas.

Se ha descubierto ahora que la adición de agua en cantidad catalítica, a la mezcla de por lo menos un monohalógenodihidrocarbilaraluminio con níquel metálico o con un compuesto del níquel, permite realizar la dimerización y codimerización de las monoolefinas de manera más regular, más selectiva y sobre todo más rápida que cuando se hacía uso de catalizadores conocidos de los tipos arriba descritos. Por cantidad catalítica de agua, se entiende una proporción suficiente para acrecentar de manera perceptible la actividad de la mezcla que se ha descrito, tomada en el estado anhidro.

Esta acción favorable del agua constituye un fenómeno inesperado, dado que los autores anteriores habían comprobado una acción desfavorable del agua sobre los derivados organoaluminicos.

La proporción de agua será inferior a dos moles por mol de monohalógenodihidrocarbilaraluminio, y de preferencia inferior a 0,5 mol por mol del compuesto de aluminio. La proporción mínima será aquella a partir de la cual se observe un efecto positivo sobre la velocidad de reacción, debido al agua. Una proporción comprendida entre 0,01 y 1 mol de agua por mol del compuesto de aluminio constituye generalmente un óptimo.

Se puede utilizar el níquel en forma de metal o en forma de compuesto soluble o insoluble; si los compuestos solubles permiten en general una velocidad de reacción ligeramente superior, los compuestos insolubles y el níquel metal, utilizados de preferencia bajo

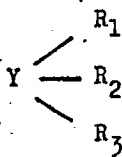


la forma de un polvo fino, presentan la no despreciable ventaja de ser fácilmente recuperables.

Mencionaremos, por ejemplo, los óxidos de níquel y las sales de níquel con los ácidos orgánicos o minerales, por ejemplo, el dicloruro de níquel, el diyoduro de níquel, el sulfato de níquel, el diacetato de níquel, el divalerato de níquel, los naftenatos de níquel, los sulfonatos de níquel, el dibutilditiocarbamato de níquel.

Se podrán también emplear complejos orgánicos de níquel, por ejemplo el acetilacetonato de níquel, el níquel carbonilo, el bis-ciclopentadienil-níquel, el cloruro de níquel-alilo.

Los complejos preferidos, particularmente activos, son los descritos en la solicitud de patente francesa nº 99.721 del 21 de marzo de 1.967, hechos por las sales minerales del níquel con los compuestos orgánicos trivalentes del fósforo, del arsénico o del antimonio. Entre las sales minerales del níquel, se utilizarán, de preferencia, los halogenuros, fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, el nitrato, el cianuro, el sulfocianuro. Los compuestos orgánicos que forman con las sales de níquel los complejos utilizables para la preparación de los sistemas catalíticos de dimerización y codimerización son los que responden a la fórmula general

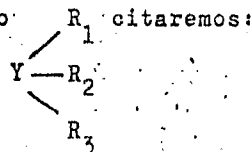


en la cual Y representa el fósforo, el arsénico o el antimonio; R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, representan un radical monovalente de hidrocarburo contentivo de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo (primario, secundario o terciario), alqueniilo, cicloalquilo, cicloalqueniilo, arilo, aralquilo, un halógeno o hidrógeno. Uno por lo menos de los tres radicales R₁, R₂ y R₃ será un radical de hidrocarburo tal como queda definido más arriba. Dos o las tres valencias de Y

15 NOV.



pueden estar ligadas al mismo radical hidrocarbonado, como en los fosfoles, fosfolinas, fosfolanos o fosforinanos. A título de ejemplos no limitativos de compuestos del tipo



5

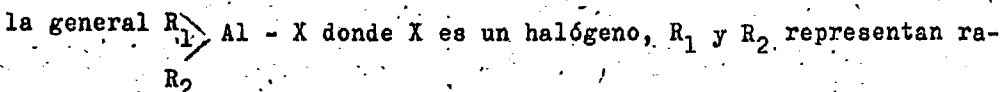
la fenildiciclopentilfosfina, la fenildiisopropilfosfina, la fenildiisobutilfosfina, la triciclohexilfosfina, la diclorofenilfosfina, la triisopropilfosfina, la triciclopentilfosfina, la tritercio - Butilfosfina.

10

Puede emplearse asimismo el níquel obtenido ya sea por ataque parcial al menos de aleaciones de níquel con otros metales (mencionaremos en particular las aleaciones Ni-Al, Ni-Si, Ni-Zn atacables por los hidróxidos de metales alcalinos con disolución del segundo metal de la aleación), ya por reducción de su óxido u otro compuesto reductible utilizado, en su estado, o bien depositado sobre un soporte sólido como, por ejemplo, el kieselguhr, la alúmina, la sílice, la sepiolita, la piedra pómez, el carbón, y análogos.

15

El monohalógenodihidrocarbilaraluminio responde a la fórmula



20

generales monovalentes de hidrocarburos, por ejemplo un radical alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, arilalquilo, arilalqueno, alcarilo, alquilarilo o un radical correspondiente donde el arilo se reemplaza por un radical monovalente de heterociclo.

25

A título de ejemplos no limitativos, citaremos los radicales siguientes: metilo, etilo, n-propilo, isobutilo, n-pentilo, n-dodecilo, eicosilo, fenilo, naftilo, tolilo (orto, meta o para), xililo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclodecilo, alilo, ciclohexenilo, cinamilo.

30

De preferencia, los radicales alquilo y alqueno con-

75 NOV 1955



5 tienen de 1 a 20 átomos de carbono, los radicales cicloalquilo y cicloalqueno de 5 a 20 átomos de carbono, los radicales arilo de 6 a 20 átomos de carbono, los radicales arilalquilo, arilalqueno, alcarilo y alquénilarilo de 7 a 20 átomos de carbono, y los radicales heterocíclicos de naturaleza aromática contendrán de 2 a 12 átomos de carbono y de 1 a 3 heteroátomos pertenecientes al grupo formado por = N-, -S- y -O-.

Los cloruros y bromuros de dihidrocarbilaruminio se preferirán a los demás halogenuros.

10 Los autores de la invención reconocen como conocidas las diferentes formas de níquel o de compuestos del níquel, así como especies que responden a su definición del compuesto de aluminio. No se proponen, pues, limitar su invención a las formas específicamente mencionadas en la presente descripción. Para un estado de la técnica, a esta respecto, nos podremos referir, por ejemplo, a la patente de los
15 Estados Unidos de América nº 2.969.408, del 30 de diciembre de 1.955 y a la patente francesa nº 1.385.503, del 28 de noviembre de 1.963.

20 Para la realización del invento, aparte de lo que se refiere al empleo del agua, se podrán utilizar las condiciones conocidas para este tipo de reacciones.

Se podrá, por ejemplo, operar con o sin disolvente de tipo ordinario, a una temperatura habitualmente comprendida entre -40 y +60°C (habida cuenta de la alta actividad del catalizador, se preferirán las temperaturas relativamente bajas, comprendidas por ejemplo entre -20 y +20°C), bajo una presión suficiente para mantener una
25 fase líquida, por ejemplo, entre 0,5 y 50 atmósferas.

30 Las proporciones de compuesto del níquel y de compuesto de aluminio podrán variar ampliamente como es bien conocido. A título de ejemplo, no limitativo, mencionaremos concentraciones de 0,02 a 50 miliatómos de níquel por litro de fase líquida. La proporción atómica



Al/Ni podrá variar, por ejemplo, entre 0,02 y 500 y de preferencia entre 0,02 y 50, sin que estos límites sean imperativos.

5 El procedimiento puede ser aplicado a monoolefinas conten-
tivas de 2 a 12 átomos de carbono por molécula, tales como el etileno,
el propileno, el buteno-1, el buteno-2 y sus homólogos de doble enlace
interno o terminal, puros o en mezcla. Es, sin embargo, con el propileno
con lo que se logran mejor los resultados inesperados y ventajosos de
la invención.

10 El aislamiento de los productos se hará de manera conocida,
por ejemplo, por inactivación del catalizador, destilación del mono-
mero no convertido, destilación fraccionada de los productos, etc...

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la in-
vención. Los ejemplos 5a y 5b se dan a título de comparación, pero no
entran en el marco de la presente invención.

15

Ejemplo 1 a 3

Se cargan autoclaves con -en este orden-, el níquel o el
compuesto de níquel seco, 170 cm³ de propileno seco, el agua y el com-
puesto de aluminio anhidro. La presión inicial es la presión autógena
(5 kg/cm² a 0°C). Al final de la reacción, se inactiva el catalizador
20 por adición de agua en exceso, se separa por destilación el propileno
que no ha reaccionado y se analiza el resto de la mezcla obtenida. Los
rendimientos se expresan en peso.

Las condiciones fueron las siguientes:

Ejemplo 1

25

- 8 mg de acetilacetato de níquel
- 0,25 cm³ de clorodietilaluminio
- 10 microlitros de agua

Ejemplo 2

30

- 56 mg de dibutilditiocarbamato de níquel
- 0,3 cm³ de clorodietilaluminio



12 microlitros de agua

Ejemplo 3

1,1 g. de óxido de níquel sobre soporte (contentivo de un 33% en peso de níquel)

5 0,25 cm³ de clorodietilaluminio

10 microlitros de agua.

Se han agrupado los resultados en la tabla siguiente (en el ejemplo 1, la reacción ha sido tan rápida que la temperatura no pudo mantenerse constante):

condiciones	Nº de ejemplos		
	1	2	3
Temperatura °C	0-50	0	0
15 Duración (minutos)	5	23	200
Rendimiento en oligómeros (g)	60	74	65
Relación dímeros/oligómeros (%)	93	95	94
Análisis de los dímeros (%)			
20 metil-4-penteno-1	1,61	1,97	2,80
metil-4-penteno-2 cis	9,67	8,90	9,21
metil-4-penteno-2 trans	46,45	44,19	44,13
dimetil-2, 3-butenó-1	3,73	2,48	3,23
metil-2-penteno-1	4,57	4,66	4,52
metil-2-penteno-2	24,54	27,99	26,81
25 + hexeno-2 trans			
hexeno-2 cis	5,27	5,41	5,56
hexeno-3	4,10	4,40	3,48
dimetil-2, 3-butenó-2	indicios	-	0,26

30 En las condiciones de los ejemplos 1,2 y 3, pero en ausencia de agua, sólo se han obtenido trazas de oligómeros.



75

Ejemplo 4

Se cargan en un autoclave, previamente desembarazado de aire y de humedad, 200 mg. de acetilacetato de níquel, 75 cm³ de buteno-2 (mezcla al 63 % de isómero cis), el agua y 0,47 cm³ de cloruro de dietilaluminio.

Se agita 24 horas á 40°C. Se logran los resultados siguientes, en función de las cantidades de agua añadidas:

Agua	Sin	7 microlitros	34 microlitros
Oligómeros líquidos	indicios	15 g.	32 g.
% de olefinas en			
C ₈ en los oligómeros		90 %	88 %

Los porcentajes citados en este ejemplo, así como en los ejemplos siguientes se refieren a pesos.

Ejemplo 5

Se introducen en un autoclave:

1 g. de níquel de Raney, previamente secado bajo hidrógeno

170 cm³ de propileno líquido

10 microlitros de agua

0,25 cm³ de clorodietilaluminio.

Se opera a 0°C durante 80 minutos. Se obtienen 65 g. de oligómeros líquidos que contienen 93 % de dímeros.

Ejemplo 5a

Se repite el ejemplo 5 con:

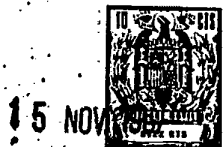
1 g. de níquel de Raney seco

170 cm³ de propileno.

0,75 cm³ de una solución heptánica de dicloroetilaluminio,

(0,25 milimole).

Se mantiene la temperatura a 15°C. La presión autógena pasa de 7,8 kg/cm² a 4,4 kg/cm² en 1 hora 15 minutos.



Se recogen 29 g. de oligómeros líquidos, 20 g. de los cuales (69 %) están constituidos por dímeros.

Ejemplo 5b

5 Se repite el ejemplo 5a añadiendo esta vez 10 μ l de agua a la mezcla reaccional.:

Con condiciones operatorias idénticas, hallamos 26 g. de oligómeros, 17 g. de los cuales (65 %) están constituidos por dímeros.

Esto muestra que con los dihalógenohidrocarbilaruminios el agua tiene una acción desfavorable.

10 Ejemplo 6

Se repite el ejemplo 5 con:

1 g. de níquel de Raney

170 cm^3 de propileno

10 microlitros de agua

15 0,35 cm^3 de yododietilaluminio.

Se opera a 0°C durante 5 horas. Se obtienen 20 g. de oligómeros líquidos contentivos de más de un 98 % de dímeros.

Ejemplo 7

20 En un autoclave de doble envoltura provisto de un agitador, se introducen:

5 mg. del complejo cloruro de níquel-2 [tribencilfosfina]

70 g. de propileno

0,3 cm^3 de bromodietilaluminio

20 microlitros de agua.

25 Se mantiene la temperatura a 0°C.

Al cabo de 4 horas se han obtenido 52 g. de una mezcla de isohexenos.

Ejemplo 8

30 En las condiciones de la prueba precedente, pero reemplazando el bromodietilaluminio por cloruro de diisohexilaluminio, se obtuvie-

15 NO



ron en 3 horas 58 g. de una mezcla de isohexenos.

Ejemplo 9

Se introducen en un autoclave con agitación, provisto de una doble envoltura:

- 5 50 mg. de acetilacetato de níquel
- 70 g. de buteno-2 anhidro
- 0,4 cm³ de clorodisohexilaluminio
- 30 microlitros de agua

Se mantiene la temperatura a 30°C.

10 Se introduce entonces propileno de modo que la concentración en la fase líquida sea de un 4% aproximadamente. A medida que avanza la reacción se reduce la presión, manteniéndose en la fase líquida una relación ponderal propileno/buteno constante.

15 A cabo de 6 horas, se han obtenido 31 g. de una fracción líquida, 26 g. de los cuales están constituidos por una mezcla de olefinas en C₆, C₇, y C₈. La composición de esta fracción es la siguiente:

- . C₆ (dimetilbutenos, metilpentenos, n-hexenos) : 50 %
- . C₇ (dimetilpentenos, metilhexenos, n-heptenos): 48 %
- . C₈ (isooctenos) : 2 %

20 Ejemplos núms. 10 a 14

En condiciones próximas a las del ensayo precedente, reemplazando el disohexilcloroaluminio por el clorodietilaluminio y manteniendo constantes las cantidades de butenos, de clorodietilaluminio y de agua, se hace variar la naturaleza del compuesto del níquel. Los resultados de estas pruebas figuran en el cuadro siguiente:

30



15. NOV. 1958.
Olefinas obtenidas

Ejemplo	Compuesto del Níquel	Propileno introducido	Duración de la reacción	Peso	Composición		
					C ₆	C ₇	C ₈
5	10	NiCl ₂ -2[trifenilfosfina] 100 mg.	42 g.	6 h. 30	63 g	55%	44 1
	11	NiCl ₂ -2[triciclohexilfosfina] 100 mg.	18 g.	5 h. 30	18 g	64	35 1
10	12	NiCl ₂ -2[diethylfosfina] 100 mg.	37 g.	6 h. 30	46 g	43	52 5
	13	NiCl ₂ -2[tributilfosfina] 13 mg.	14 g.	2 h.	39 g	16	51 33
	14	" " 10 mg.	23 g.	6 h.	35 g	35	54 11

15 Ejemplo nº 15.

En un autoclave provisto de una doble envoltura se introducen:

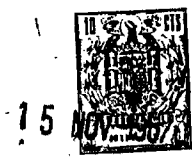
- . 4 mg. del complejo NiCl₂ - 2[triciclohexilfosfina]
- . 40 g. de propileno
- 20 . 10 microlitros de agua
- . 0,15 cm³ de clorodisobutilaluminio
- . 3,14 g. de etileno.

Se mantiene la temperatura a -20°C y se introducen en 202 minutos 31,4/g. de etileno.

25 Se obtuvieron, tras evaporación del exceso de propileno y de etileno, 54 g. de olefinas, de los que 5 g. tienen una condensación en carbono superior a 6.

Los dímeros y codímeros tienen la composición siguiente:

- . Butenos : 21 %
- 30 . Pentenos : 40 %



. Hexenos : 39 %

Que se reparten en:

	<u>Butenos :</u>	<u>Pentenos:</u>	<u>Hexenos :</u>
5	Buteno-1 21 %	Metil-3-buteno-1 5 %	Metil-4-pentenos 20,5 %
	Buteno-2 trans 21 %	Metil-2-buteno-1 83 %	Metil-2-penteno-1 8,5 %
	Buteno-2 cis 58 %	n-pentenos 12 %	Dimetil-buteno 69,0 %
			n-hexènes 2,0 %

Ejemplo nº 16

10 En las condiciones de la prueba precedente, se introdujeron en el autoclave:

- . 10 mg. del complejo $NiCl_2 \cdot 2$ -trifenilfosfina
- . 50 g. de propileno
- . 0,15 cm³ de clorodietilaluminio
- . 10 microlitros de agua
- 15 . 9 g. de etileno.

Se añadieron después, en 62 minutos, 34 g. de etileno. Se obtuvieron 35 g. de dímeros y de codímeros.

La composición del codímero era:

- . metil-2-buteno-1 28 %
- 20 . n-pentenos 62 %
- . metil-2-buteno-2 10 %

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

25

30

15 NOV 1957



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de dimerización y de codimerización de monoolefinas en el cual se ponen la o las monoolefinas en contacto con un catalizador que contiene simultáneamente un monohalógenodihidrocarrilaluminio y un níquel bajo la forma de metal o bajo la forma de compuesto, procedimiento caracterizado por el hecho de que se opera en presencia de agua, utilizada en cantidad catalítica.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que se introduce el agua a razón de menos de dos moles de agua por mol del compuesto de aluminio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la proporción de agua se halla comprendida entre 0,01 y 1 mol de agua por mol del compuesto de aluminio.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la temperatura de reacción está comprendida entre -40 y $+60^{\circ}\text{C}$.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la temperatura de reacción está comprendida entre -20 y $+20^{\circ}\text{C}$.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la presión en el reactor es la suficiente para mantener una fase líquida.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la presión de reacción está comprendida entre 0,5 y 50 atmósferas.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el níquel utilizado se ha obtenido por ataque de aleaciones del níquel con otros elementos, con disolución por lo menos parcial de estos otros elementos.

9. Procedimiento según la reivindicación 8 en el que las aleaciones se forman entre el níquel y el aluminio, el silicio o el cinc.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 en el que las aleaciones son atacadas por los hidróxidos de metales alcalinos.

15 NOV 1967



11. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el níquel utilizado se obtiene por reducción de uno de sus compuestos.

12. Procedimiento según la reivindicación 11 en el cual el compuesto del níquel es su óxido.

5 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12 en el cual el compuesto de níquel se deposita sobre un soporte sólido.

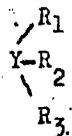
14. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el níquel utilizado se encuentra bajo forma de sal de ácido orgánico o mineral.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 14 en el que la sal utilizada es el dicloruro, el diyoduro, el sulfato, el diacetato, el divalerato, un naftenato, un sulfonato o el dibutiloditiocarbamato de níquel.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el níquel se halla bajo la forma de complejo orgánico.

17. Procedimiento según la reivindicación 16 en el que el complejo del níquel es acetilacetonato de níquel, níquel carbonilo, biciclopentadienil-níquel o cloruro de níquel-alilo.

20 18. Procedimiento según la reivindicación 16 en el cual el complejo del níquel está formado de una sal mineral de níquel y de un compuesto que responde a la fórmula general



25 en la cual Y es el arsénico, el antimonio o el fósforo, y en la que por lo menos uno de los tres radicales R_1 , R_2 y R_3 representa un radical monovalente de hidrocarburo, pudiendo ser el otro o los otros dos un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, y pudiendo estar ligadas dos o las tres valencias de Y al mismo radical hidrocarburo.

30 19. Procedimiento según la reivindicación 18 en el que R_1 , R_2 y R_3 representan los radicales alquilo, alquenilo, cicloalquilo, ci-



cicloalqueno, arilo o arilalquilo.

20. Procedimiento según la reivindicación 18 en el que $\begin{matrix} R_1 \\ Y-R_2 \\ R_2 \end{matrix}$ representa: la fenildiciclopentilfosfina, la fenildiisopropilfosfina, la fenildiisobutilfosfina, la triclohexilfosfina, la diclorofenilfosfina, la ciclopentilfosfina, la tritertio - butilfosfina .

21. Procedimiento según la reivindicación 18 en el cual la sal mineral del níquel es un halogenuro, un nitrato, un cianuro o un sulfocianuro.

22. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 21 en el que la cantidad de níquel utilizado está comprendida entre 0,02 y 500 miliatómos de níquel por litro de fase líquida.

23. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 21 en el que la cantidad de níquel utilizado está comprendida entre 0,02 y 50 miliatómos de níquel por litro de fase líquida.

24. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual el monohalógenodihidrocarbilaraluminio responde a la fórmula general $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} Al - X$ en la que X es un halógeno, R_1 y R_2 son radicales hidrocarburos monovalentes contentivos de 1 a 20 átomos de carbono.

25. Procedimiento según la reivindicación 24 en el que X representa el cloro.

26. Procedimiento según la reivindicación 24 en el que X representa el bromo.

27. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que R_1 y R_2 representan los radicales alquilo, alqueno, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo, arilalquilo, arilalqueno, alcarilo, alquenilarilo o un radical correspondiente en el que el arilo se halla reemplazado por un radical monovalente de heterociclo.

28. Procedimiento según la reivindicación 24 en el que los radicales R_1 y R_2 son los radicales metilo, etilo, n-propilo, isobutilo, n-pentilo, n-dodecilo, eicosilo, fenilo, naftilo, tolilo, xililo, ciclo-

15 NOV



decilo, alilo, ciclohexenilo o cinnamilo.

29. Procedimiento según las reivindicaciones 24 a 28 en el que el monohalógenodihidrocarbilaraluminio se utiliza en cantidad tal que la relación atómica Al/Ni quede comprendida entre 0,02 y 50.

5 30. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE DIMERIZACION Y DE CODIMERIZACION DE MONOLEFINAS".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de diecisiete páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 15 de Noviembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30