



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	10	A1
			<b>47911</b>		
			FECHA DE PRESENTACION		

(CASE FE. 2129)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23396 A/75	16 Mayo 1975	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Int. Cl. <sup>3</sup> 208 F 10/02	
53 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS QUE CONTIENEN, POR LO MENOS, TRES ATOMOS DE CARBONO"		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Umberto SCATA' - LUCIANO LUCIANI - PIER CAMILLO BARBE'		
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

**CONCEDIDA**  
21 FEB. 1977

**POOR  
QUALITY**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas que tienen, por lo menos, tres átomos de carbono, utilizando catalizadores que contienen titanio, magnesio, aluminio y halógenos.

- 5.
- Por la patente italiana nº 932.438, a nombre de la peticionaria, se conocen catalizadores que son aptos para la polimerización estereorregular de alfa-olefinas y propileno en particular, que exhiben una elevada actividad y están constituidos por el producto de reacción de un alquil-aluminio, parcialmente acomplexado con una base Lewis, con un componente catalítico particular constituido por compuestos y/o composiciones que contienen titanio, magnesio y, de preferencia, una base Lewis, obtenidos poniendo en contacto un compuesto de titanio halogenado con un soporte constituido por un haluro de magnesio presente en una forma activada particular. En estos catalizadores el contacto entre el compuesto de titanio y el haluro de magnesio se produce, por lo general, mediante
- 10.
- 15.
- 20.
- comolituración.

Cuando en los catalizadores antes citados se intenta utilizar como componente que contiene haluro de magnesio en forma activada, un producto obtenido haciendo reaccionar un compuesto de titanio (por ejemplo  $TiCl_4$ ) con un alcoholato de magnesio, se obtienen catalizadores que exhiben actividad y estereoespecificidad no del todo satisfactorias.

De modo análogo, cuando el componente catalítico

que contiene un haluro de magnesio en forma activada se prepara haciendo reaccionar  $TiCl_4$  con un compuesto de magnesio de la fórmula  $RMgX$ , en donde R es un radical hidrocarbúrico y X puede ser R o un halógeno, no resulta del todo satisfactoria la actividad y la estereoregularidad del catalizador así obtenido.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible polimerizar alfa-olefinas que tengan, por lo menos, tres átomos de carbono con catalizadores dotados de características mejoradas de actividad y estereoespecificidad, aún partiendo de un componente catalítico, en donde el haluro de magnesio en forma activada se prepare a partir de alcoholatos de Mg o dialquilos de Mg.

Los catalizadores utilizados en el procedimiento según este invento comprenden los productos de reacción de

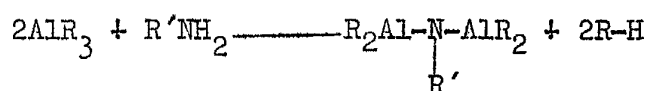
- A) productos de adición y/o sustitución de compuestos donadores de electrones (bases Lewis) con aluminio-alquilos o productos de reacción de bases Lewis con aluminio-alquilos que contienen dos o más átomos de aluminio enlazados por medios de átomos de oxígeno o de nitrógeno, caracterizándose adicionalmente dichos productos A) porque el compuesto orgánico de aluminio presente en forma combinada con las bases Lewis, constituye de 0,01 a menos de 1 mol por mol del compuesto de aluminio de partida, con
- B) productos constituidos por compuestos y/o composiciones que contienen magnesio, titanio, aluminio y halógenos y en donde la relación atómica halógeno/Mg es  $\geq 1$ ,

elegidos entre los siguientes:

- I - productos obtenidos por el contacto de ( $a_1$ ) un compuesto halogenado de titanio con el producto de la reacción entre ( $a_2$ ) compuestos de magnesio, elegidos entre los alcoholatos de la fórmula
5.  $X Mg OR$ , en donde R es un radical de alquilo, cicloalquilo o arilo conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno o es R ó RO, compuestos de dialquilo (o arilo) de Mg de la fórmula  $R MgR$  en donde R tiene el significado antes indicado, sales de Mg de ácidos carboxílicos saturados o insaturados y enolatos de magnesio, y ( $a_3$ ) haluros de aluminio del tipo  $AlR_n X_{3-n}$ , en donde R tiene el significado antes indicado, X es un átomo de halógeno y n es un número inferior a 3, comprendido entre 0 y 3.
10. 15.
- II - Los productos de reacción de ( $b_1$ ) haluros de aluminio del tipo  $AlR_m X_{3-m}$ , en donde R y X tienen el significado antes indicado y m es un número entero comprendido entre 0 y 3, con los productos de reacción entre compuestos de magnesio elegidos entre los del tipo antes indicado con ( $a_2$ ) y haluros de oxihaluros de magnesio ( $b_2$ ), con alcoholatos de titanio ( $b_3$ ), opcionalmente en mezcla con ( $b_4$ ) alcoholatos de aluminio.
20. 25.

La expresión "productos de adición y/o sustitución" de compuestos donadores de electrones con aluminio-alquilo significa productos constituidos por o que incluyen, respectivamente, los complejos de compuestos do-

5. noderos de electrones con aluminio-alquilo y los compuestos resultantes de la reacción de aluminio-trialquilo con compuestos donadores de electrones que contienen átomos de hidrógeno móviles aptos para reaccionar con los aluminio-trialquilo para ofrecer reacciones de sustitución tales como, por ejemplo:



10. Cualquier base Lewis capaz de proporcionar compuestos de adición y/o sustitución con los aluminio-alquilo es apta para formar el componente A de los catalizadores de conformidad con el presente invento.

15. Los compuestos útiles para esta finalidad son aminas, amidas, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, estibinas, arsinas, fosforanidas, tioéteres, aldehidos, alcoholatos, amidas y sales de ácidos orgánicos de metales de los primeros cuatro grupos de la Tabla Periódica.

20. Los resultados más interesantes, con respecto a la actividad y la estereoespecificidad, se obtienen utilizando ésteres o diaminas.

25. Ejemplos típicos de estos compuestos son etilbenzoato, etil-p-metoxibenzoato, dietilcarbonato, etilacetato, dimetilmalato, trietilborato, etil-o-clorobenzoato, etil-naftenato, etil-toluenato, etil-p-butoxibenzoato, etil-ciclohexanoato, etil-pivalato, N,N,N',N'-tetrametildiamina, 1,2,4-trimetilpiperacina, 2,5-dimetilpiperacina y similares.

La relación preferida base Lewis/aluminio-trialquilo es por lo general inferior a 0,8 y, en el caso de

ésteres o diaminas, varía de 0,1 a 0,6.

Por lo general, la actividad y la estereoespecificidad de los catalizadores se ven influenciadas de forma opuesta por la relación molar base Lewis/aluminio-trial-

5. quilo, en el sentido de que contra mayor es dicha relación menor es la actividad y viceversa por lo que respecta a la estereoespecificidad.

Los aluminio-trialquilos que se utilizan según este invento puede elegirse dentro de una amplia gama de

10. compuestos.

Los compuestos particularmente apropiados son aquellos que incluyen alquilos con una cadena lineal o ramificada, conteniendo 20 átomos de carbono a lo sumo, o productos de reacción de éstos con agua, amoníaco o aminas primarias y que contienen, por consiguiente, dos o más

15. átomos de aluminio enlazados entre sí por átomos de oxígeno o de nitrógeno.

Algunos ejemplos típicos de estos compuestos son aluminio-trietilo, aluminio-trinotilo, aluminio-tri-n-butilo, aluminio-tri-n-propilo, aluminio-triisohexilo, aluminio-

20. -trioctilo,  $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-$

$\text{N}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aluminio-isoprenilo y similares.



25.

El componente A) del catalizador según este invento puede prepararse siguiendo varios métodos. Un método preferido consiste en hacer reaccionar en primer lugar, la base Lewis con aluminio-alquilo en una relación molar apropiada y luego hacer reaccionar el compuesto A así obtenido con el componente B.

Otro método consiste en hacer reaccionar aluminio-trialquilo con el componente B) y luego adicionar la base Lewis al producto reaccional así obtenido.

5. Los compuestos de aluminio, magnesio y titanio aptos para formar el componente B) de los catalizadores de conformidad con el presente invento pueden elegirse dentro de una amplia gama de compuestos.

10. Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo (a<sub>1</sub>) son haluros, oxihaluros, alcoxihaluros de titanio y en particular TiCl<sub>4</sub>.

15. Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo (a<sub>2</sub>) son alcoholatos de magnesio y en particular aquellos que tienen grupos alcoxicos lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, de preferencia 1 a 10; halogen-alcoholatos y en particular cloro-alcoholatos de magnesio con un grupo alcoxicos del tipo antes citado; acetilacetato, metilglicoxinato de magnesio, Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Mg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y otros compuestos similares.

20. Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo (a<sub>3</sub>) son los haluros de aluminio de la fórmula AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>, en donde X es cloro y R es un radical alquilo que tiene una cadena lineal o ramificada conteniendo a lo sumo 20 átomos de carbono y de preferencia 1 a 10 y en particular sesquicloruro de aluminio-etilo y dicloruro de aluminio-etilo.
- 25.

Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo (b<sub>1</sub>) son, además de los citados para los compuestos del tipo (a<sub>3</sub>), trihaluros de aluminio y en particular AlCl<sub>3</sub>.

Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo

(b<sub>2</sub>) son haluros de magnesio, anhidros o hidratados, y en particular cloruro y oxiclорuro de magnesio.

Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo (b<sub>3</sub>) son Ti(O-*i*C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(O-*n*C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(O-*i*C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>,  
5. Ti(O-*n*C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> y Ti<sub>2</sub>O(O-*i*C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>6</sub>.

Estos compuestos de titanio pueden utilizarse, opcionalmente, en mezcla con cantidades menores de compuestos de vanadio tales como VOCl<sub>3</sub> y VCl<sub>4</sub>.

Algunos ejemplos típicos de compuestos del tipo (b<sub>4</sub>) son alcoholatos de aluminio, alquil-alcoholatos, y halogen-alcoholatos, en donde el alquilo contiene 10 átomos de carbono a lo sumo y el halógeno es cloro y en particular triisobutilato de aluminio.  
10.

Las relaciones finales entre Ti, Mg y Al en el componente B de los catalizadores de conformidad con el presente invento pueden variar dentro de amplios límites.  
15.

En el caso I) (producto de reacción de a<sub>1</sub> con (a<sub>2</sub> + a<sub>3</sub>), se obtienen resultados particularmente provechosos con relaciones Mg/Ti comprendidas entre 0,5 y 30, de preferencia entre 1 y 20, y con relaciones Mg/Al comprendidas entre 0,5 y 5, de preferencia 0,8 y 3.  
20.

En el caso II) (productos de reacción de b<sub>1</sub> con (b<sub>2</sub> + b<sub>3</sub> y opcionalmente b<sub>4</sub>), se obtienen resultados particularmente provechosos con relaciones Mg/Ti comprendidas entre 0,5 y 30, de preferencia entre 0,5 y 20, con relaciones Mg/Al comprendidas entre 0,5 y 15, de preferencia entre 0,8 y 10, y con relaciones Ti/Al (como b<sub>4</sub>) comprendidas entre 0,01 y 2, de preferencia entre 0,01 y 0,5.  
25.

Siempre en el caso II) (producto de reacción de

$b_1$  con  $(a_2 + b_3)$ ), se obtienen resultados particularmente provechosos con relaciones Mg/Ti comprendidas entre 0,5 y 50, de preferencia entre 1 y 30, y con relaciones Mg/Al comprendidas entre 0,5 y 15, de preferencia entre 1 y 10.

5. En los catalizadores de conformidad con este invento la relación Al/Ti es superior a 1; se obtienen resultados particularmente ventajosos con relación Al/Ti comprendidas entre 10 y 10000.

10. Estos catalizadores pueden utilizarse para polimerizar alfa-olefinas que contengan, por lo menos, tres átomos de carbono, tales como propileno, buteno-1, 4-metilpenteno-1 y similares; o para copolimerizar propileno, u otras olefinas superiores entre sí y/o con menores cantidades de etileno.

15. Las condiciones de polimerización son bien conocidas para los expertos en el arte y comprenden temperaturas de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ , de preferencia de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , siendo superiores las presiones parciales de las alfa-olefinas a la presión atmosférica. La polimerización puede
20. llevarse a cabo en fase líquida, en presencia o ausencia de un diluyente hidrocarbúrico inerte, o en fase gaseosa.

- En la polimerización de propileno, se obtienen resultados particularmente satisfactorios operando en presencia de un diluyente hidrocarburo inerte alifático o
25. aromático, líquido bajo las condiciones de polimerización u operando en propileno líquido en calidad de medio reaccional.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor las características principales del presente invento

industrial, sin que impliquen limitación del mismo.

5. En los ejemplos que se ofrecen a continuación el índice de fluidez en fusión (MIL se determina según el método ASTM D-1238/73; la rigidez a la flexión se mide según el método ASTM D-747/70, sobre muestras preparadas por moldeo por medio de una prensa de plancha a 200°C y con recocido a 140°C durante 2 horas.

10. La densidad de masa, determina siempre sobre el polímero en polvo, la viscosidad intrínseca y el área superficial se miden, por el contrario, utilizando métodos no estandarizados.

#### EJEMPLO 1.

##### a) Preparación del componente B del catalizador

15. Se trataron 25,4 g de  $Mg(OC_2H_5)_2$  con 140 cc de una solución conteniendo 60 g de  $Al(C_2H_5)_2Cl_2$  en 91 cc de n-hexano (relación atómica Cl/Mg = 1,6), a una temperatura de 25°C durante 2 horas. La reacción es exotérmica, por lo que resulta aconsejable la refrigeración. Al término, el producto de reacción sólido
20. se lavó repetidamente mediante decantación con n-hexano y luego se secó bajo vacío a 45°C. Se sometió el producto sólido recogido (23,9 g) a análisis elemental, lo que dió los resultados siguientes:

25.  $Mg = 20,9 \text{ g/100 g}$   
 $Al = 5 \text{ g/100 g}$   
 $Cl = 44,95 \text{ g/100 g}$

Este producto se trató a continuación con  $TiCl_4$  en exceso durante 1 hora a 136°C, luego se

lavó repetidamente con n-hexano, separando todo vestigio de  $TiCl_4$  libre y por último se secó bajo vacío a  $50^{\circ}C$ .

5. El producto sólido así obtenido, sometido a análisis elemental dió los resultados siguientes:

Mg = 16,95 g/100 g                      Ti = 7,75 g/100 g  
Al = 3,5 g/100 g                        Cl = 65,5 g/100 g.

El área superficial fue de 160  $m^2/g$ .

b) Polimerización de propileno en un disolvente

10. Se introdujeron 310 mg de producto sólido (ejemplo 1a) en una autoclave de 2 litros y medio de acero inoxidable, conteniendo 1 litro de heptano y 1,135 g de  $Al(C_2H_5)_3$ , premezclado con 572 mg de etilatisato.

15. La polimerización se efectuó a  $60^{\circ}C$ , a una presión de 5  $kg/cm^2$ , con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen de la fase gaseosa), durante 5 horas. La presión se mantuvo constante con la alimentación continua de propileno. Al término, una vez separado el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 263 g de polímero seco, siendo el rendimiento de 10.950 g de polipropileno/g de Ti en 5 horas; este polímero ofreció un residuo a la extracción en heptano hirviente igual al 81% y una densidad de masa de 0,33  $kg/l$ .
- 20.
- 25.

c) Polimerización de propileno en monómero líquido

Se alimentó una autoclave de acero inoxidable, de 30 litros, con 10 kg de propileno junto con

- 12,5 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 7,20 g de etilalísato en 120 cc de n-heptano, 900 mg del producto sólido (ejemplo 1a) en 130 cc de n-heptano y 15 NL de hidrógeno. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y se ajustó la presión a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>. Al cabo de 5 horas, después de separar el propileno en exceso, se obtuvieron 2,96 kg de polipropileno con un rendimiento de 42,300 g de polímero/g de Ti, con un residuo a la extracción con heptano hirviente igual al 78,5% y una densidad de masa de 0,32 kg/l.

EJEMPLO 2.

- a) Preparación del componente B del catalizador
- Se adicionaron 20,4 g de  $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$  (tetra-normalbutilato de titanio) a 11,4 g de  $\text{MgCl}_2$  anhidro en polvo, manteniendo una temperatura de 165°C durante 3 horas. Se obtuvo un producto semifluido en donde estuvo presente una porción del cloruro de magnesio en forma disuelta. En frío se adicionaron 240 cc de n-hexano al producto reaccional antes citado y se disgregó a fondo por medio de agitación. Se adicionó a la suspensión 38,2 g de  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  (dicloruro de aluminio-etilo) en una solución de n-heptano a una concentración de 478 g/l. Se llevó la temperatura de la mezcla a 70°C y se mantuvo a este valor durante 1 hora. Después del enfriamiento se decantó el precipitado sólido hasta la desaparición del aluminio-alquilo en exceso. El producto sólido se secó bajo vacío a 50°C.
- El análisis elemental dió los resultados si-

guiontes:

Mg = 11,45 g/100 g

Ti = 12,1 g/100 g

Al = 3,45 g/100 g

Cl = 63,75 g/100 g

b) Polimerización de propileno en monómero líquido

5. Se introdujeron en una autoclave de 30 litros y de acero inoxidable 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $Al(C_2H_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 6,36 g de etilnisato en 120 cc de n-heptano, 860 mg del producto sólido (ejemplo 2a) en 130 cc de n-heptano y 15 NI de hidrógeno. Se llevó la temperatura a 65°C y se ajustó la presión a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

15. Después de una polimerización de 5 horas y después de haber separado el propileno en exceso, se obtuvieron 0,6 kg de polipropileno (rendimiento = 5.770 g de polímero/g de Ti), con un residuo a la extracción con heptano hirviente de 68,6% y una densidad de masa de 0,20 kg/l.

EJEMPLO 3.

a) Preparación del componente B del catalizador

20. Se mezclaron 11,65 g de  $MgCl_2$  anhidro en polvo con 29,55 g de  $Al(Osec.Bu)_3$  (sec.tributilato de aluminio) y 4,08 g de  $Ti(O_n.Bu)_4$  (titanio-n-totrabutilato), operando a 165°C durante 6 horas.

25. De este modo se obtuvo una pasta, semisólida en caliente y sólida en frío.

Este producto sólido se disgregó mediante agitación en disolvente (n-hexano : 240 cc) en frío. A una temperatura de 20°C se adicionó a la anterior

- suspensión 38,15 g de  $AlC_2H_5Cl_2$  (dicloruro de aluminio-etilo) en una solución de n-heptano a una concentración de 478 g/l. La temperatura de la mezcla se llevó a 70°C y se mantuvo a este valor durante 1 hora; después del enfriamiento se decantó el producto sólido, se lavó repetidamente con n-hexano mediante decantación para eliminar el aluminio-alquilo en exceso. El producto sólido se secó bajo vacío a 50°C. El análisis elemental dió los resultados siguientes:
- 5.
10. Mg = 16,15 g/100 g                      Ti = 3            g/100 g  
Al = 7,05 g/100 g                        Cl = 57,45 g/100 g.
- El área superficial fué de 46 m<sup>2</sup>/g.

b) Polimerización de propileno en un disolvente

- En una autoclave de acero inoxidable de 2 litros y medio, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de  $Al(C_2H_5)_3$  premezclado con 447 mg de etilatisato, se introdujeron 119 mg del producto sólido (ejemplo 3a).
- 15.

- La polimerización se efectuó a 60°C a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen de la fase gaseosa) durante 5 horas.
- 20.

La presión se mantuvo constante mediante la alimentación continua de propileno.

- Al término, después de separar el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 74 g de polipropileno seco, con un residuo a la extracción con heptano hirviente igual al 77,6%, siendo el rendimiento de 20,700 g de polímero/g de Ti en 5 horas.
- 25.

c) Polimerización de propileno en monómero líquido

5. En una autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 g de propileno, 12,5 g de  $Al(C_2H_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 6,36 g de etilalísato en 120 litros de n-heptano, 856 mg del producto sólido (ejemplo 3a) en 130 cc de n-heptano y 15 NI de hidrógeno.

La temperatura de la polimerización se llevó a 65°C y la presión se ajustó a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10. Al cabo de 5 horas, una vez separado el propileno en exceso, se obtuvo 1,61 kg de polipropileno (rendimiento: 62.600 g de polímero/g de Ti), que mostró un residuo a la extracción con heptano hirviente igual al 78,5%, una densidad de masa de 0,29 kg/l, una viscosidad intrínseca de 2 dl/g, un índice de fluidez en fusión de 3,7 g/10' y una rigidez a la flexión de 10310 kg/cm<sup>2</sup>.

15.

EJEMPLO 4.

a) Preparación del componente B del catalizador

20. Se mezclaron 23 g de  $MgCl_2$  anhidro en polvo con 59 g de  $Al(Osec.Bu)_3$  (aluminio-sec.tributilato) y con 4,08 g de  $Ti(O_nBu)_4$  (titanio-n-tetrabutílate), operando a 165°C durante 6 horas. De este modo se obtuvo una pasta semisólida que se dispersó en frío, con agitación, en 180 cc de n-hexano. A una temperatura de 20°C, se adicionaron a la suspensión 76,2 g de  $AlC_2H_5Cl_2$  (dicloruro de aluminio-etilo) en una solución de n-heptano a una concentración de 478 g/l. La temperatura se llevó a 70°C bajo intensa agitación durante

25.

1 hora.

5. Después del enfriamiento se decantó el producto sólido y se lavó repetidamente con n-hexano mediante decantación para eliminar el aluminio-alquilo en exceso. Luego se secó el producto sólido bajo vacío a 50°C.

El análisis elemental dió los resultados siguientes:

10. Mg = 19,5 g/100 g                      Ti = 1,95 g/100 g  
Al = 4,2 g/100 g                         Cl = 65,10 g/100 g.

El área superficial fue de 70 m<sup>2</sup>/g.

b) Polimerización de propileno en disolventes

15. En una autoclave de acero inoxidable y 2,5 litros, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> premezclado con 571 mg de etilaluminio, se introdujeron 234 mg del producto sólido (ejemplo 4a).

20. La polimerización se efectuó a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen en la fase gaseosa) durante 5 horas.

La presión se mantuvo constante alimentando de forma continua propileno.

25. Al final, después de separar el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 95 g de polímero, siendo el rendimiento de 20.800 g de poli-propileno/g de Ti en 5 horas, presentando un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 80,5% y una densidad de masa de 0,355 kg/l.

c) Polimerización de propileno en monómero líquido

5. En una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $Al(C_2H_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 7,75 g de etilalísato en 120 cc de n-heptano, 1,1 g del producto sólido (ejemplo 4a) en 130 cc de n-heptano y 15 Nl de hidrógeno. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y la presión se ajustó a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.
10. Al cabo de 5 horas, después de separarse el propileno en exceso, se obtuvo 1,5 kg de polipropileno, con un residuo a la extracción con heptano hirviente de 81,5%, siendo el rendimiento de 70.000 g de polímero/g de Ti.
15. Además el polímero exhibió las características siguientes:
- |                               |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|
| - densidad de masa            | 0,21 kg/l                   |
| - viscosidad                  | 1,5 dl/g                    |
| - índice de fluidez en fusión | 1,34 g/10'                  |
| 20. - rigidez a la flexión    | 11.830 kg/cm <sup>2</sup> . |

EJEMPLO 5.

a) Preparación del componente B del catalizador

25. Se mezclaron 18,12 g de  $Mg(OC_2H_5)_2$  con 5,4 g de  $Ti(O-n.C_4H_9)_4$  (titanio-tetrabutílate) en 240 cc de n-hexano a unos 70°C, operando durante 45 minutos.

Se adicionó a esta mezcla 90 g de  $Al(C_2H_5)Cl_2$  (dicloruro de aluminio-etilo) en una solución de n-heptano a una concentración de 478 g/l. La temperatura se llevó a 75°C y se mantuvo a este valor durante 1

hora.

5. Después del enfriamiento se decantó el precipitado sólido y se lavó repetidamente con n-hexano mediante decantación para eliminar el aluminio-alquilo en exceso. Se secó el producto sólido bajo vacío a 45°C.

El análisis elemental dió los resultados siguientes:

10. Mg = 12,25 g/100 g                      Ti = 3,6 g/100 g  
Al = 8,0 g/100 g                          Cl = 68,8 g/100 g

El área superficial fue de 179 m<sup>2</sup>/g.

b) Polimerización de propileno en disolvente

15. Se introdujeron 189 mg del producto sólido (ejemplo 5a) en una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 2,5 litros, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, premezclado con 447 mg de otitanisato.

20. La polimerización se efectuó a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen en la fase gaseosa), durante 5 horas.

La presión se mantuvo constante mediante la alimentación continua de propileno.

25. Al final, después de eliminar el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 290 g de polipropileno con un residuo a la extracción con heptano hirviente igual al 71%, siendo el rendimiento de 42.600 g de polímero/g de Ti en 5 horas.

c) Polimerización de propileno en monómero líquido

5. En una autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 6,36 g de etilalano en 120 cc de n-heptano, 790 mg del producto sólido (ejemplo 5a) en 130 cc de n-heptano y 15 Nl de hidrógeno. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y la presión se ajustó a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10. Al cabo de 5 horas, después de separarse el propileno en exceso, se obtuvieron 3,05 kg de polipropileno (rendimiento = 107.000 g de polímero/g de Ti), que exhibió un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 74%, una densidad de masa de 0,29 kg/l, un índice de fluidez en fusión de 2,5 g/10' y una rigidez a la flexión a 8730 kg/cm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 6.

##### a) Preparación del componente B del catalizador

20. Se mezclaron 39,6 g de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  con 5,62 g de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (titanio-n-tetrabutolato) en 240 cc de n-hexano, operando a unos 70°C durante 45 minutos.

25. Se adicionaron a dicha mezcla 183 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (dicloruro de aluminio-etilo), en solución en n-heptano a una concentración de 478 g/l. La temperatura se llevó a 75°C y se mantuvo a este valor durante 1 hora.

Después del enfriamiento se decantó el precipitado sólido y se lavó repetidamente mediante decantación con n-hexano, para separar el aluminio-alquilo en exceso. El producto sólido se secó bajo vacío a 45°C.

El análisis elemental dió el resultado siguiente:

Mg = 19,55 g/100 g                      Ti = 2            g/100 g  
Al = 6,30 g/100 g                        Cl = 68,35 g/100 g.

5.                      El área superficial fue de 79 m<sup>2</sup>/g.

b) Polimerización de propileno en disolvente

10.                    Se introdujeron 173 mg del producto sólido (ejemplo 6a) en una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 2,5 litros, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> premezclado con 571 mg de otitanisato.

La polimerización se efectuó a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno e hidrógeno. (1,5% en volumen en la fase gaseosa) durante 5 horas.

15.                    La presión se mantuvo constante mediante alimentación continua de propileno.

20.                    Al final, después de separación del disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 150 g de polipropileno, con un residuo a la extracción con heptano hirviente de 72,6% y una densidad de masa de 0,353 kg/l, siendo el rendimiento de 43.300 g de polímero/g de Ti, durante 5 horas.

c) Polimerización de propileno en monómero líquido

25.                    En una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en 90 cc de n-heptano, 8,75 g de otitanisato en 120 cc de n-heptano, 1,05 g del producto sólido (ejemplo 6a) en

130 cc de n-heptano y 15 Nl de hidrógeno. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y se ajustó la presión a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

5. Al cabo de 5 horas, una vez separado el propileno en exceso, se obtuvo 1,13 kg de polipropileno, con un residuo a la extracción con heptano hirviendo de 80,5%, siendo el rendimiento de 53.800 g de polímero/g de Ti.

10. Además, el polímero exhibió las propiedades siguientes:

- densidad de masa	0,33 kg/l
- índice de fluidez en fusión	5,1 g/10'
- rigidez a la flexión	11.500 g/cm <sup>2</sup> .

#### EJEMPLO 7.

15. Polimerización de propileno en disolvente

20. En una autoclave de acero inoxidable y 2,5 litros, conteniendo 1 g de n-heptano y 1,135 g de Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> premezclado con 450 mg de etil-paratoluate, se introdujeron 328 mg del producto sólido preparado según el ejemplo 4a).

La polimerización se efectuó a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup>, con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen en la fase gaseosa) durante 5 horas.

25. La presión se mantuvo constante mediante la alimentación continua de propileno. Al final, después de separar el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 296 g de polímero con un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 78,6%, una densidad de masa de 0,38 kg/l y una viscosidad intrínseca de 2 dl/g,

siendo el rendimiento de 46.300 g de polipropileno/g de Ti en 5 horas.

Polimerización de propileno en monómero líquido

5. En una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $Al(C_2H_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 6 g de paratoluenato de etilo en 120 cc de n-heptano, 1,05 g del producto sólido preparado según el ejemplo 4a) en 130 cc de n-heptano y 15 NI de hidrógeno. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y la presión se ajustó a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10. Al cabo de 5 horas, una vez separado el propileno en exceso, se obtuvo 1,9 g de polímero/g de Ti - con un residuo a la extracción con heptano hirviente de 80,5%.

15. El polímero se caracterizó también por las propiedades siguientes:

- densidad de masa	0,21	kg/l
- viscosidad intrínseca	2	dl/g
- índice de fluidez en fusión	3,1	g/10'
20. - rigidez a la flexión	10.750	g/cm <sup>2</sup>

EJEMPLO 8.

Polimerización de propileno en disolvente

25. En una autoclave de acero inoxidable con una capacidad de 2,5 litros, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de  $Al(iC_4H_9)_3$ , premezclado con 329 mg de etilatisato, se introdujeron 240 mg del producto sólido (preparado según el ejemplo 4a).

La polimerización se efectuó a 60°C a una presión

de 5 kg/cm<sup>2</sup>, con propileno o hidrógeno (1,5% en volumen en fase gaseosa), durante 5 horas.

5. La presión se mantuvo constante mediante alimentación continua de propileno. Al final, después de separar el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 137 g de polímero, con un rendimiento de 29.400 g de polipropileno/g de Ti en 5 horas, que exhibieron un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 72,5%.

#### Polimerización de propileno en monómero líquido

10. En una autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $Al(iC_4H_9)_3$  en 90 cc de n-heptano, 4,15 g de etilaluminio en 120 cc de n-heptano, 1 g del producto sólido preparado según el ejemplo 4a) en 130 cc de n-heptano y 15 Nl de hidrógeno.

La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y se ajustó la presión a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

20. Al cabo de 5 horas, después de separarse el propileno en exceso, se obtuvo 1,55 kg de polipropileno, con un rendimiento de 79.500 g de polímero/g de Ti, que exhibió un residuo a la extracción en heptano hirviendo igual al 76%, una densidad de masa de 0,3 kg/l, una viscosidad intrínseca de 2 dl/g y una rigidez a la flexión de 8850 kg/cm<sup>2</sup>.

#### 25. EJEMPLO 9.

##### Polimerización de propileno en monómero líquido

En una autoclave de acero inoxidable, con 30 litros de capacidad, se introdujeron 10 kg de propileno jun-

to con 12,5 g de  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$  en 90 cc de n-heptano, 3,45 g de paratolueno de etilo en 120 cc de n-heptano, 1,06 g del producto sólido (preparado según el ejemplo 4a) en 130 cc de n-heptano y 15 Nl de hidrógeno.

5. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y la presión se ajustó a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Al cabo de 5 horas, después de separarse el propileno en exceso, se obtuvo 1,4 kg de polipropileno, con un rendimiento de 67.600 g de polímero/g de Ti, que exhibió un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 80,5%, una densidad de masa de 0,32 kg/l, una viscosidad intrínseca de 2 dl/g y una rigidez a la flexión de 10.200 kg/cm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 10.

15. Polimerización de propileno en disolvente

En una autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 2,5 litros y conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  promezclado con 533 mg de paratolueno de etilo, se introdujeron 287 mg del producto sólido preparado según el ejemplo 6a.

La polimerización se efectuó a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen en la fase gaseosa) durante 5 horas.

La presión se mantuvo constante mediante alimentación continua de propileno. Al final, después de separarse el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 180 g de polímero, con un rendimiento de 31.400 g de polipropileno/g de Ti durante 5 horas, que exhibió un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 80%

25.

y una densidad de masa de 0,253 kg/l.

Polimerización de propileno en monómero líquido

5. En una autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 30 litros, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  en 90 cc de n-heptano, 6,45 g de paratoluoato de etilo en 120 cc de n-heptano, 1 g del producto sólido preparado según el ejemplo 6a), en 130 cc de n-heptano y 15 NI de hidrógeno. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y se ajustó la presión a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

10. Al cabo de 5 horas, después de separarse el propileno en exceso, se obtuvo 1,3 kg de polipropileno, con un rendimiento de 65.000 g de polímero/g de Ti, que exhibió un residuo a la extracción con heptano hirviente del 84%, una densidad de masa de 0,27 kg/l, una viscosidad intrínseca igual a 2,4 dl/g, un índice de fluidez en fusión de 3,2 g/10' y una rigidez a la flexión de 13520 kg/cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 11.

Polimerización de propileno en disolvente

20. En una autoclave de acero inoxidable y de 2,5 litros, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$  premezclado con 215 ng de paratoluoato de etilo, se introdujeron 204 ng del producto sólido preparado según el ejemplo 6a).

25. La polimerización se efectuó a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno e hidrógeno (1,5% en volumen en fase gaseosa) durante 5 horas. La presión se mantuvo constante mediante la alimentación continua de propi-

leno.

5. Al final, después de eliminarse el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 196 g de polímero, con un rendimiento de 19.400 g de polipropileno/g de Ti en 5 horas, que exhibió un residuo a la extracción en heptano hirviente igual al 69,5%.

#### Polimerización de propileno en monómero líquido

10. En una autoclave de acero inoxidable, con 30 litros de capacidad, se introdujeron 10 kg de propileno junto con 12,5 g de  $Al(iC_4H_9)_3$  en 90 cc de n-heptano, 3,45 g de paratoluenato de etilo en 120 cc de n-heptano, 1,04 g del producto sólido preparado según el ejemplo 6a en 90 cc de n-heptano y 15 Nl de hidrógeno.

15. La temperatura de polimerización se llevó a 65°C y se ajustó la presión a 26,5 kg/cm<sup>2</sup>.

20. Al cabo de 5 horas, después de separarse el propileno en exceso, se obtuvo 1,15 kg de polipropileno, con un rendimiento de 55.300 g de polímero/g de Ti, que exhibió un residuo a la extracción en heptano hirviente de 76,5%, una densidad de masa de 0,30 kg/l, una viscosidad intrínseca de 1,8 dl/g, un índice de fluidez en fusión de 4 g/10' y una rigidez a la flexión de 10.460 kg/cm<sup>2</sup>.

#### EJEMPLO 12.

##### Polimerización de propileno en disolvente

25. En una autoclave de acero inoxidable y de 2,5 litros, conteniendo 1 litro de n-heptano y 1,135 g de  $Al(C_2H_5)_3$  premezclado con 329 ng de etilatisato, se introdujeron 246 ng del producto sólido preparado según el ejem-

plo 6a.

La polimerización se llevó a cabo a 60°C, a una presión de 5 kg/cm<sup>2</sup> con propileno o hidrógeno (1,5% en volumen en la fase gaseosa) durante 5 horas.

5. Al final, después de separarse el disolvente mediante destilación con vapor, se obtuvieron 200 g de polímero, con un rendimiento de 41.700 g de polipropileno/g de Ti en 5 horas, que exhibió un residuo a la extracción en heptano hirviendo igual al 71,5%.

10.

= . =

#### N O T A

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda italiana nº 23396 A/75 de fecha 16 de mayo de 1.975.

15.

i. Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas que contienen, por lo menos, tres átomos de carbono, y de mezclas de éstas con etileno, caracterizado por que en su realización, la citada polimerización se verifica en presencia de catalizadores constituidos por los productos de reacción de

20.

- A) productos de adición y/o sustitución de compuestos donadores de electrones (bases Lewis) con aluminio-alquilos o productos de reacción de bases Lewis con aluminio-alquilos que contienen dos o más átomos de aluminio enlazados por medio de átomos de oxígeno o de nitrógeno, caracterizándose adicionalmente dichos productos A)

25.

porque el compuesto orgánico de aluminio presente en forma combinada con las bases Lewis, constituye de 0,01 a menos de 1 mol por mol del compuesto de aluminio de partida, con

5. B) productos constituidos por compuestos y/o composiciones que contienen magnesio, titanio, aluminio y halógenos y en donde la relación atómica halógeno/Mg es  $\gg 1$ , elegidos entre:

10. I - productos obtenidos por el contacto de ( $a_1$ ) un compuesto halogenado de titanio con el producto de la reacción entre ( $a_2$ ) compuestos de magnesio, elegidos entre los alcoholatos de la fórmula  $X Mg OR$ , en donde R es un radical de alquilo, cicloalquilo o arilo conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono,
15. X es un átomo de halógeno o es R ó RO compuestos de dialquilo (o arilo) de Mg de la fórmula  $R MgR$  en donde R tiene el significado antes indicado, sales de Mg de ácidos carboxílicos saturados o insaturados y enolatos de magnesio, y ( $a_3$ ) haluros de aluminio del tipo  $AlR_n X_{3-n}$ , en donde R tiene el significado antes indicado, X es un átomo de halógeno y  $n$  es un número inferior a 3, comprendido entre 0 y 3,
- y

25. II - productos de reacción de ( $b_1$ ) haluros de aluminio del tipo  $AlR_m X_{3-m}$ , en donde R y X tienen el significado antes indicado y  $m$  es un número entero comprendido entre 0 y 3, con los productos de reacción entre compuestos de magnesio elegidos entre los del tipo antes indicado con ( $a_2$ ) y haluros y oxi-halu-

ros de magnesio ( $b_2$ ), con alcoholatos de titanio ( $b_3$ ), opcionalmente en mezcla con ( $b_4$ ) alcoholatos de aluminio.

5. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente A del catalizador es un producto de adición de aluminio-trialquilos con compuestos donadores de electrones elegidos entre los ésteres y las diaminas.
10. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto ( $a_1$ ) es  $TiCl_4$ , el compuesto ( $a_2$ ) es un dialcoholato de magnesio en donde los grupos alcoxílicos, lineales o ramificados, contienen de 1 a 10 átomos de carbono, y el compuesto ( $a_3$ ) es un dicloruro de aluminio-alquilo en donde el alquilo contiene
15. de 1 a 10 átomos de carbono.
20. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque en el producto de reacción B I) la relación Mg/Ti está comprendida entre 0,5 y 30, de preferencia entre 1 y 20, y la relación Mg/Al está comprendida entre 0,5 y 10, de preferencia entre 0,8 y 3.
25. 5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el compuesto ( $b_1$ ) es un dicloruro de aluminio-alquilo, en donde el alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono, porque el compuesto ( $a_2$ ) se elige entre los dialcoholatos de magnesio, en donde los grupos alcoxílicos lineales o ramificados contienen de 1 a 10 átomos de carbono y entre los haluros de magnesio y, de prefe-

rencia, el cloruro de magnesio, porque el compuesto ( $b_3$ ) es un tetra-alcoholato de titanio y el compuesto ( $b_4$ ) es un tri-alcoholato de aluminio.

5. 6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto ( $b_3$ ) se elige entre  $Ti(o-iC_3H_7)_4$ ,  $Ti(o-nC_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-iC_4H_9)_4$ ,  $Ti(O-nC_4H_9)_4$ ,  $Ti(OC_6H_5)_4$  y  $Ti_2O(O-iC_3H_7)_6$  y el compuesto ( $b_4$ ) es  $Al(O-iC_4H_9)_3$ .

10. 7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque en el producto B II) la relación Mg/Ti está comprendida entre 0,5 y 30, de preferencia entre 0,5 y 20, la relación Mg/Al está comprendida entre 0,5 y 15, de preferencia entre 0,8 y 10 y la relación Ti/Al (como  $b_4$ ) está comprendida entre 0,01 y 2, de preferencia entre 0,01 y 0,5.
- 15.

8. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, anteriores, caracterizado porque el compuesto de Ti del componente B I) adopta la forma de un complejo con una base Lewis.

20. 9. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, anteriores, caracterizado porque la relación A/B, considerada como la relación Al/Ti, está comprendida entre 10 y 1000.

25. 10. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, caracterizado porque se realiza la polimerización a una temperatura comprendida entre  $-80^{\circ}C$  y  $+150^{\circ}C$ , a una presión de las alfa-

-olefinas superior a la presión atmosférica.

5. 11. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque la alfa-olefina es propileno y se opera en presencia de un diluyente hidrocarbúrico inerte.

12. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque la alfa-olefina es propileno y se opera en un monómero líquido.

10. 13. Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas que contienen, por lo menos, tres átomos de carbono.

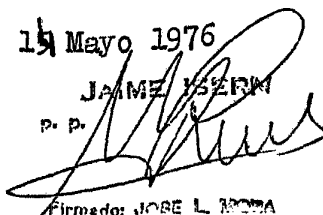
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid a, 15 Mayo 1976

JAMME ISERIN

P. P.



Firmado: JOSE L. ISERIN