

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización con alto rendimiento de olefinas, y, más particularmente, para la polimerización de las mono olefinas y diolefinas mediante un sistema catalítico a base de metales de transición.

Todavía más particularmente la presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización y copolimerización del etileno con alfa olefinas superiores, con altos rendimientos de polímero respecto al metal de transición empleado.

El sistema catalítico empleado en el procedimiento según la invención está constituido por un compuesto organometálico de aluminio (cocatalizador) y por un segundo compuesto (catalizador) obtenido por reacción de vapores de metales, que se especificarán más adelante, con compuestos de titanio o de vanadio, eventualmente en presencia de un compuesto halogenado y de un diluyente hidrocarbúrico inerte.

Con el fin de ilustrar mediante ejemplos, a título no limitativo, cuanto antecede:

1) El compuesto organometálico de aluminio presenta la fórmula general AlR_nX_{3-n} , donde R = alquilo, arilo ó H; X = halógeno; n es un número entero de 1 a 3.

2) El vapor de metal, obtenido por calentamiento del metal en alto vacío, se elige preferiblemente entre Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe ó las aleaciones de los mismos.

3) Los compuestos de Ti ó de V están constituidos por sales, compuestos o complejos inorgánicos u orgánicos de los susodichos metales, en los que el metal tiene una

valencia superior a 3.

4) El compuesto halogenado puede ser por tanto orgánico como inorgánico, siempre que sea capaz de ceder halógeno (halógeno móvil) al metal citado en el punto 2) o al compuesto de Ti ó de V citado en el punto 3) en las condiciones operativas adoptadas.

5) El diluyente hidrocarbúrico inerte está constituido por compuestos alifáticos, aromáticos o mixtos, siempre que sean líquidos en las condiciones operativas adoptadas.

10 En las condiciones operativas adoptadas, el metal citado en el punto 2) es vaporizado preferiblemente bajo vacío mediante un apropiado sistema de calentamiento (por resistencia eléctrica, por rayos electrónicos, por inducción e incluso mediante empleo de altas frecuencias, 15 mediante rayos laser, por chispas eléctricas, mediante arco voltáico, etc.). Los vapores que emergen de la superficie del metal son apagados (quenched) en un líquido que contiene los compuestos citados en el punto 3), eventualmente en unión con los compuestos citados en los puntos 20 4) y 5).

Dicho líquido debe estar refrigerado a una temperatura suficientemente baja para limitar la evaporación del mismo y permitir, por consiguiente, el mantenimiento del vacío necesario para una vaporización del metal a temperaturas que 25 puedan alcanzarse mediante el sistema de calentamiento adoptado.

Dicho sistema catalítico es capaz de polimerizar y copolimerizar con óptimos rendimientos etileno y alfaolefinas supe-

riores a polietileno de alta densidad y a polipropileno isotáctico, respectivamente, así como de polimerizar el butadieno a 1,4 trans polibutadieno y el isopreno a 1,4 cis poliisopreno.

5 Por lo que respecta al etileno, y ello constituye una particular aplicación del procedimiento según la presente invención, dicho sistema catalítico es capaz de desplegar una excepcional actividad en operaciones de polimerización.

10 En particular, cuando el catalizador es preparado a partir de vapores de Mg, el compuesto citado en el precedente punto 3) es a base de Ti, y se halla presente el compuesto halogenado citado en el punto 4), se ha descubierto sorprendentemente que pueden obtenerse rendimientos extremadamente elevados cuando se trabaja con una relación atómica Mg/Ti ≥ 4
15 y con una relación atómica X/Mg ≥ 2 , donde X representa halógeno móvil según se ha definido en el punto 4).

20 El catalizador arriba especificado presenta ventajas sustanciales respecto a otros catalizadores aptos para la polimerización del etileno con alto rendimiento y del etileno con otras alfa olefinas superiores. En particular:

- La actividad (expresada en kg de polímero por g de titanio producido en una hora con una atmósfera de etileno, en las condiciones indicadas en los ejemplos) es extremadamente elevada, del orden de 230 kg.

25 - La síntesis del catalizador se sirve de materias primas particularmente sencillas y estandarizables (a diferencia de muchos soportes empleados en otras composiciones catalíticas, difíciles de caracterizar desde un punto de

vista químico-físico) y, por consiguiente, da lugar a catalizadores de actividad homogénea y reproducible. La tecnología de preparación del catalizador es sencilla y rápida.

5 - El catalizador puede ser empleado tal como ha sido preparado, en unión con el cocatalizador, en la polimerización en lodo, del etileno sin sucesivas separaciones, filtraciones o eluciones. En particular, todo el metal de transición puesto a reaccionar es transformado
10 en catalizador activo.

 - El catalizador puede ser empleado, previa dispersión sobre un soporte inerte, que puede estar constituido por la propia poliolefina, en la polimerización del etileno en estado gaseoso y, por tanto, en ausencia de un disper-
15 sante hidrocarbúrico.

 - La regulación del peso molecular con hidrógeno, en una amplia gama de pesos moleculares (MFI 0,1 a MFI 15) no comporta pérdida de rendimiento alguna de polímero respecto al metal de transición.

20 Más detalladamente, el procedimiento según la presente invención, que comprende el empleo de un sistema catalítico con la susodicha composición, permite superar los inconvenientes arriba mencionados y presenta las siguientes ventajas:

- 25 - obtención de altos rendimientos de polímero respecto al metal de transición;
- polímero morfológicamente homogéneo;
 - fácil regulación del peso molecular del polímero;

- empleo en la polimerización en fase gaseosa con obtención de altos rendimientos.

Según se ha expuesto más arriba, dicho sistema catalítico comprende un compuesto organometálico de aluminio y una composición obtenida por reacción entre vapores de magnesio metálico, el compuesto de titanio y un donador de halógeno, seleccionado entre los compuestos halogenados orgánicos e inorgánicos.

Por lo demás es también conocido que los tricloruros de titanio pueden ser preparados por reducción del $TiCl_4$ con las siguientes técnicas:

a) con hidrógeno en condiciones severas (500 - 700°C). Los productos obtenidos, debido a la elevada temperatura empleada, son escasamente activos en la polimerización de olefinas.

b) con metales tales como el aluminio, el antimonio, etc., a temperaturas iguales o superiores a 200°C. En este caso, no todos los metales son adecuados, por cuanto para muchos de ellos la reacción se produce solamente de forma limitada o no tiene lugar en absoluto. Es verdad que este inconveniente puede ser eliminado mediante empleo de disolventes polares, tales como DMF, THF, dimetoxi-heptano, pero en este caso el titanio tricloruro final forma un complejo con el disolvente polar y no interesa desde el punto de vista catalítico. También el empleo de una amalgama líquida puede evitar este inconveniente (Patente norteamericana No 3.658.723 a nombre de la entidad Dow Chem.), pero todos los metales tienen una solubilidad muy limitada en mercurio,

por lo que este método requiere un gran empleo de este metal, difícilmente separable del tricloruro de titanio. Además, estos productos no son excesivamente activos en la polimerización.

5 c) con metaloalquilos, método este que permite utilizar temperaturas moderadas, pero que utiliza materiales relativamente costosos, extremadamente reactivos y peligrosos. Con este sistema no es posible utilizar metales de transición, los alquilos de los cuales no presentan suficiente
10 estabilidad para ser empleados prácticamente.

 d) con carbonilos de metales de transición de baja valencia, según se ha descrito en la Patente belga Nº 827.983 del 15-5-1975 a nombre de la misma entidad solicitante. Se consigue la ventaja de obtener la reduc-
15 ción con metales que no reaccionarían como tales, pero este método está limitado a los metales de transición y, de entre éstos, solamente a aquéllos que dan carbonilos estables. Los cloruros de titanio obtenidos presentan una actividad catalítica buena en la polimerización de
20 hidrocarburos insaturados, ya sea solos o en mezcla.

 Una característica adicional del procedimiento de la presente invención estriba por tanto en que permite obtener tricloruros de titanio que no adolezcan de ninguno de los inconvenientes arriba citados.

25 A tal fin son proporcionados átomos solubles de metal mediante una técnica de vaporización en alto vacío y condensación en MCl_4 (siendo M Ti ó V) puro o diluido en disolventes inertes mantenidos a baja temperatura.

La ventaja principal de esta técnica consiste en que puede aplicarse de forma general, es decir que puede utilizarse cualquier metal, ya sea un metal de transición u otro metal.

5 Además, presenta la ventaja de proporcionar productos con un historial térmico controlado y, por consiguiente, con propiedades físicas diferenciadas y en su consecuencia con diferentes actividades catalíticas, pudiéndose covaporizar varios metales simultáneamente de modo controlado.

10 Los productos así obtenidos pueden emplearse como catalizadores de polimerización y copolimerización de olefinas, utilizándose los aluminoalquilos como cocatalizadores.

 Según la invención, los tricloruros de Ti ó V son
15 obtenidos haciendo reaccionar MCl_4 con un metal, preferiblemente seleccionado de entre Al, Mg, Cr, Mn, Fe, V, Ti.

 La vaporización se lleva a cabo en un muy elevado vacío, preferiblemente de 10^{-3} a 10^{-6} Torr, a temperaturas variables en dependencia del metal utilizado, normalmente de $800^{\circ}C$ a
20 $2500^{\circ}C$, según se ha descrito por P.L. Timms, *Angewandte Chemie*, 14, 273 (1975).

 Los vapores metálicos se hacen reaccionar con MCl_4 a una temperatura comprendida entre -80 y $+20^{\circ}C$, preferiblemente entre -60 y $-20^{\circ}C$.

25 La reacción puede efectuarse con MCl_4 puro o diluido en disolventes inertes seleccionados de entre hidrocarburos alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, e hidrocarburos halogenados, tales como clorohexano y fluorobenceno..

La elección del disolvente o de la mezcla depende de las condiciones de empleo (temperaturas de solidificación y de vaporización a la presión adoptada).

5 Se ha descubierto, además, que si en la susodicha preparación se respeta una elevada relación Mg/Ti y se lleva a cabo la reacción en presencia de un donador de halógeno, es posible la obtención de una composición que, en unión con un compuesto organometálico de aluminio, proporciona óptimos resultados en la polimerización con alto rendimiento de
10 alfa-olefinas, particularmente del etileno, como tal o en mezcla con uno o varios de sus homólogos superiores. Más particularmente, dicha composición se obtiene vaporizando el magnesio o una aleación del mismo, y luego condensándolo en un diluyente inerte que contenga el compuesto de titanio
15 y el donador de halógeno.

La vaporización del magnesio se efectúa preferiblemente bajo vacío, de 10^{-1} a 10^{-4} Torr, a una temperatura variable en dependencia de la presión empleada, entre 500 y 1200°C.

20 Los vapores metálicos son condensados en una solución, mantenida bajo agitación, del compuesto de titanio y del donador de halógeno, a una temperatura superior a la de congelación e inferior a la de ebullición de la solución.

Según se ha dicho más arriba, resultados útiles a los fines de una polimerización con alto rendimiento de las
25 alfa-olefinas se obtienen si se respeta una elevada relación Mg/Ti, particularmente si esta relación es igual o superior a 4.

Simultáneamente es necesaria la presencia de un donador

de halógeno, seleccionado entre los compuestos halogenados orgánicos o inorgánicos, el cual es empleado en exceso respecto al magnesio: se utilizan preferiblemente relaciones entre el compuesto halogenado y el magnesio iguales o superiores a 2.

La condensación de los vapores de magnesio se efectúa en un diluyente inerte, seleccionado de entre los hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

A su vez, el compuesto de titanio es seleccionado de entre los compuestos del titanio tetravalente (trivalente o metalorgánicos), preferiblemente solubles en el diluyente seleccionado, mientras que el compuesto halogenado, arriba citado, puede ser seleccionado de entre los halogenuros orgánicos o inorgánicos; una atención particular puede darse a los halogenuros alquílicos o arílicos. Al final de la reacción se obtiene una suspensión muy fina, la cual puede ser utilizada como tal en la polimerización.

La reacción de polimerización, arriba citada, se efectúa en presencia de un sistema catalítico constituido por la suspensión previamente obtenida en unión con un compuesto organometálico de aluminio, en un disolvente hidrocarbúrico, que puede ser el mismo empleado en la preparación arriba descrita.

Se opera a temperaturas variables entre 20 y 200°C, preferiblemente entre 50 y 200°C, a una presión comprendida entre 1 y 20 atmósferas.

En alternativa, cuando se desee llevar a cabo la reacción de polimerización en estado gaseoso, es suficiente dispersar

el catalizador en un disolvente de bajo punto de ebullición, de modo que este último pueda ser fácilmente separado. En este caso, el catalizador puede también estar disperso sobre un soporte sólido inerte, el cual puede estar constituido por la propia poliolefina.

Las condiciones que pueden ser adoptadas para la polimerización en fase gaseosa comprenden una gama de temperaturas que se mantiene por debajo de la temperatura de fusión de la poliolefina, y en el caso particular de la polimerización de etileno la gama de temperaturas preferida está comprendida entre 40 y 90°C.

Las presiones se seleccionan preferentemente de entre 1 y 40 atmósferas.

El hidrógeno puede emplearse como regulador del peso molecular.

EJEMPLO 1

Preparación de la mezcla $3 \text{ TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$.

Se emplea un matraz giratorio, en el centro del cual está dispuesto un filamento de tungsteno conectado a una fuente de energía eléctrica. Por debajo del matraz se dispone horizontalmente un baño de enfriamiento.

En la porción superior del aparato están dispuestas sendas tomas para nitrógeno y para vacío.

En el interior del filamento de tungsteno enrollado en espiral se colocan 160 mg de aluminio metálico puro en laminillas.

En el matraz se introducen, bajo nitrógeno, 250 ml de decano anhidro conteniendo TiCl_4 en una cantidad equiva-

lente al 30 % del disolvente.

Se enfría el matraz giratorio mediante el baño a -40°C y luego se hace el vacío con una bomba de difusión hasta 10^{-4} Torr. Una vez alcanzadas estas condiciones se

5 calienta el filamento hasta la vaporización del metal.

El metal vaporizado reacciona instantáneamente con el TiCl_4 , dando un precipitado muy fino marrón oscuro.

Una vez terminada la vaporización vuelven a restablecerse en el matraz condiciones de presión y temperatura ambiente mediante alimentación de nitrógeno, y luego la
10 suspensión es llevada a 150°C durante 3 horas.

Se filtra, se seca y luego se analiza el producto violeta obtenido:

15 a) $\text{Ti} = 24,01 \%$ $\text{Al} = 4,90 \%$ $\text{Cl} = 69,80 \%$
b) $\text{Ti} = 24,12 \%$ $\text{Al} = 4,52 \%$ $\text{Cl} = 71,36 \%$

a) = obtenido

b) = calculado para $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{TiCl}_3$.

EJEMPLO 2

20 Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descritos en el Ejemplo 1.

Se cargan 190 mg de Mg metálico puro en forma de alambre y 250 ml de octano conteniendo un 2 % de TiCl_4 .

Se enfría a -60°C y se establece un vacío de 10^{-4} Torr, iniciándose entonces la vaporización del metal, que finaliza al cabo de 5 minutos.
25

Se obtiene la formación de un precipitado fino marrón-violeta.

Vuelven a restablecerse en el matraz condiciones de

presión y temperatura ambiente. Una muestra es llevada a 125°C durante 4 horas, luego se filtra la suspensión, se lava el precipitado de color violeta con n-heptano hasta la eliminación completa del $TiCl_4$, y finalmente se efectúa el análisis del producto sólido después de secado bajo vacío (2 g):

a) Ti = 22,97 % Mg = 5,8 % Cl = 67,1 %

para $MgCl_2 \cdot 2 TiCl_3$ se tiene

b) Ti = 23,76 % Mg = 5,94 % Cl = 70,28 %

10 a) = obtenido b) = calculado

Las dos muestras, es decir la muestra tal cual y la muestra tratada en caliente, presentan, en el análisis de rayos X, una forma γ .

EJEMPLO 3

15 Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descritos en el Ejemplo 2, utilizando una concentración de $TiCl_4$ en n-octano del 14 %.

Se obtiene un producto marrón-violeta, el cual es filtrado, lavado con n-heptano hasta la desaparición del $TiCl_4$, luego vuelto a disolver en suspensión en n-heptano y analizado.

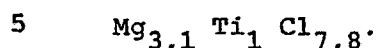
Del análisis resulta $Mg_1 Ti_{1,84} Cl_4$.

EJEMPLO 4

25 Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descritos en el Ejemplo 1. Se cargan 0,240 g de magnesio metálico en forma de alambre y 300 ml de n-octano conteniendo 0,07 % de $TiCl_4$ y 12 % de n-clorohexano. Se enfría a -60°C, se establece un vacío de 10^{-4} Torr, y luego se vaporiza el

magnesio en 7 minutos. Se forma un producto sólido marrón claro, el cual es filtrado, lavado con n-heptano y mantenido a 100°C en este disolvente durante dos horas.

El análisis demuestra la siguiente composición molar:



EJEMPLO 5

Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descritos en el Ejemplo 1.

10 Se cargan 0,180 g de Mn metálico en laminillas y 250 ml de octano conteniendo un 2 % de $TiCl_4$.

Se enfría a -60°C, luego se establece un vacío de 10^{-4} Torr y se inicia la vaporización del metal que tiene lugar en 3 minutos.

15 Se obtiene la formación de un precipitado marrón-violeta. Entonces vuelven a restablecerse en el matraz las condiciones de presión y temperatura ambiente, luego se filtra la suspensión y se la lava con n-hexano hasta la eliminación completa del $TiCl_4$, después de lo cual se seca el producto bajo vacío y se analiza. Se obtienen los
20 siguientes resultados:

Ti = 22,0 %	Cl = 63,4 %	Mn = 14,4 %
calculado para $2 TiCl_3 \cdot Mn Cl_2$:		
Ti = 22,0 %	Cl = 65,30 %	Mn = 12,63 %

EJEMPLO 6

25 Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descritos en el Ejemplo 1. Se cargan 0,25 g de Fe metálico en virutas y 250 ml de n-octano anhidro conteniendo el 5 % de $TiCl_4$. Después de enfriamiento a -50°C se establece un

vacío de 10^{-3} Torr y se inicia la vaporización del metal que tiene lugar en 5 minutos. Se obtiene la formación de un producto sólido rojo-marrón, el cual es filtrado, lavado con hexano anhidro y secado bajo vacío. Se obtienen 1,87 g
 5 de producto que responde al siguiente análisis:

Ti = 21,73 % Fe = 12,70 % Cl = 66,90 %
 para $\text{Fe Cl}_2 \cdot 2\text{TiCl}_3$: Ti = 21,99 % Fe = 12,81 % Cl = 65,19 %.

EJEMPLO 7

Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descri-
 10 tos en el Ejemplo 1. Se cargan 0,120 g de Mg en forma de alambre y 250 ml de n-octano conteniendo 3 ml de VCl_4 . Después de enfriamiento a -60°C se establece un vacío de 10^{-3} Torr y se inicia la vaporización del metal que tiene lugar en 5 minutos. Se obtiene la formación de un producto
 15 sólido marrón oscuro, el cual es lavado con heptano para eliminar el VCl_4 en exceso y es vuelto a disolver en n-heptano para formar un lodo. El análisis da $\text{Mg}_1 \text{V}_{2,1} \text{Cl}_{3,80}$.

EJEMPLO 8

20 Se emplean el mismo aparato y la misma técnica descritos en el Ejemplo 1. Se cargan 1 g de cromo metálico en fragmentos y 250 ml de n-heptano conteniendo 10 ml de TiCl_4 . Después de enfriamiento a -80°C se establece un vacío de aproximadamente 10^{-4} Torr. Se inicia la vaporización del metal que tiene lugar en 20 minutos. Se obtiene
 25 la formación de un producto sólido marrón verdoso, el cual es filtrado y lavado con heptano para eliminar el exceso de TiCl_4 y es vuelto a disolver en heptano formando una

suspensión. El análisis da los siguientes resultados:

Ti = 23,40 % Cr = 8,20 % Cl = 67,60 %

para $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{TiCl}_3$: Ti = 23,19 % Cr = 8,37 % Cl = 68,44 %

EJEMPLO 9

5 En un autoclave de 5 litros se cargan 2 litros de n-heptano anhidro conteniendo el catalizador preparado según el Ejemplo 3 en la concentración de 0,03 mg átomos/l de titanio y 4 mg átomos/l de $\text{Al}(\text{iso Bu})_3$.

10 Se lleva la mezcla a 85°C, y luego se cargan 5 kg/cm² de hidrógeno y otro tanto de etileno. La polimerización se efectúa durante 4 horas, manteniéndose la presión total constante mediante etileno. Al término de la polimerización se centrifuga la suspensión y el polímero es secado bajo vacío a 50°C durante 4 horas y luego pesado.

15 Se obtienen 400 g de polímero blanco, correspondientes a un rendimiento específico de 6,440 g de polímero por g de Ti por hora y por atmósfera de C_2 , con un MFI = 0,60.

EJEMPLO 10

20 Se procede como en el Ejemplo 9, utilizando como catalizador la muestra descrita en el Ejemplo 1, en la concentración de 0,06 mg átomos/l de titanio, y como cocatalizador $\text{Al}(\text{iso Bu})_3$ en la concentración de 4 mg átomos/l.

25 Se cargan 5 kg/cm² de hidrógeno y 5 kg/cm² de etileno; se polimeriza a presión constante alimentando etileno durante 4 horas y se obtienen 120 g de polímero blanco, lo cual corresponde a un rendimiento específico de 1030 g polímero/g Ti x hora x atm C_2 con un $\text{MFI}_{2,16} = 1,5$ ($\text{MFI}_{21,6}/\text{MFI}_{2,16} = 49,4$).

EJEMPLO 11

En un autoclave de dos litros se carga 1 litro de n-hexano anhidro y desaireado, conteniendo 20,8 mg de un catalizador según el Ejemplo 6, equivalente a 0,0941 mg
 5 átomos/l de titanio y 4 mg átomos/l de Al(iso Bu)₃. Luego se cargan 20 kg/cm² de hidrógeno y otro tanto de etileno. Se lleva la temperatura a 85°C y se mantiene constante la presión mediante alimentación continua de etileno. Después de 2 horas de polimerización se enfría la reacción, se
 10 ventila el autoclave y el polímero es centrifugado, secado bajo vacío a 50°C y pesado.

Se obtienen 320 g de polímero con un $MFI_{2,16} = 0,12$
 ($MFI_{21,6}/MFI_{2,16} = 44,7$)

Rendimiento = 1.750 g/g Ti x h x atm. C₂-.

15 EJEMPLO 12

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 9, utilizando como catalizador el producto descrito en el Ejemplo 5, en la concentración de 0,10 mg átomos/l de titanio.

20 Como cocatalizador se emplea Al(iso Bu)₃, en la concentración de 4 mg átomos/l. La polimerización se lleva a cabo durante 3 horas con 5 kg/cm² de hidrógeno y 5 kg/cm² de etileno. Se obtienen 390 g de polímero con un $MFI_{2,16} = 0,35$ y una relación $MFI_{21,6}/MFI_{2,16} = 35$. Rendimiento:
 25 2.700 g/g Ti x h x atm C₂.

EJEMPLO 13

Se procede de la manera descrita en el Ejemplo 9, utilizando como catalizador la muestra descrita en el

Ejemplo 8, en la concentración de 0,026 mg átomos/l de titanio y 2 mg átomos/l de Al (iso Bu)₃. Se cargan 5 kg/cm² de hidrógeno y 5,5 kg/cm² de etileno. Se lleva la temperatura a 85°C y se mantiene constante la presión mediante alimentación continua de etileno. Después de dos horas de polimerización se enfría la reacción, se ventila el autoclave, y el polímero es filtrado, secado bajo vacío a 50°C y pesado.

Se obtienen 108 g de polímero con un MFI = 0,11, lo cual corresponde a un rendimiento de 3.900 g de polímero/g Ti x h x atm etileno.

En la Tabla 1 se indican las actividades específicas obtenidas en la polimerización del etileno con las muestras de TiCl₃ preparadas según los Ejemplos 1....8.

15

TABLA 1

Catalizador	Ejemplo Nº cat.pol.	actividad específica g/pol/g Ti x h x atm C ₂	MFI _{2,1} g/10'	$\frac{\text{MFI}_{21}}{\text{MFI}_{2,1}}$
-------------	---------------------------	---	-----------------------------	--

20

3TiCl ₃ .AlCl ₃	1 - 10	1.030	0,62	49
2TiCl ₃ .MgCl ₂	3 - 9	6.440	0,60	36
2TiCl ₃ .MnCl ₂	5 - 12	2.700	0,35	35
2TiCl ₃ .FeCl ₂	6 - 11	1.750	0,12	35
3TiCl ₃ .CrCl ₃	8 - 13	3.900	0,11	47

25

EJEMPLO 14

En un matraz de dos cuellos, con una capacidad de 100 cm³, por el cual se ha hecho pasar previamente un gas inerte, se introducen en atmósfera inerte 30 cm³ de n-hexano anhidro y después 0,1 mmoles de Ti según el

Ejemplo 3, 0,1 mmoles de Al (iso C₄H₉)₃ y sucesivamente 7 g de isopreno anhidro destilado dos veces sobre LiH.

La mezcla contenida en el matraz es agitada durante dos horas a la temperatura de 20°C y luego vertida en 300 cm³ de alcohol metílico conteniendo 1% de antioxidante.

El polímero coagulado es secado bajo vacío a temperatura ambiente durante una noche. En estas condiciones, el rendimiento de polímero sólido es de 6,3 g, correspondiendo al 90 % del monómero introducido.

El análisis NMR muestra la presencia predominante de una estructura de tipo 1,4 cis.

EJEMPLO 15

En una botella de bebida con una capacidad de 200 cm³, por la cual se ha hecho pasar previamente un gas inerte, se introducen, en atmósfera inerte, 90 cm³ de n-hexano anhidro y después 0,5 mmoles de V según el Ejemplo 7 y 1 mmol de AlEt₃. La botella es cerrada con un tapón de neopreno y con un tapón metálico de corona perforada a fin de poder introducir una aguja hipodérmica. En este punto, mediante una aguja hipodérmica soldada directamente a una bombona conteniendo butadieno, se introducen 14 g de monómero en forma líquida. La botella es colocada en un baño giratorio mantenido termostáticamente a la temperatura de 20°C durante una hora y media.

Al término, la botella es destapada y el contenido es descargado en medio litro de alcohol metílico conteniendo un 1 % de ionol.

El polímero coagulado es secado bajo vacío a 50°C durante 16 horas.

En estas condiciones, el rendimiento de polímero sólido es de 1,8 g, correspondiendo al 13 % del monómero introducido.

El examen IR ha mostrado una estructura sustancialmente toda ella de tipo 1,4 trans.

EJEMPLO 16

En un autoclave de 2 litros se carga un litro de n-hexano anhidro y desaireado, conteniendo 340 mg de catalizador preparado según el Ejemplo 8, correspondiendo a 1,66 mg átomos de titanio y 7 mg átomos de $AlEt_3$. Se cargan 8 kg/cm² de propileno. Se lleva la temperatura a 65°C y se mantiene constante la presión alimentando propileno durante 6 horas. Se enfría el autoclave, y el polímero es filtrado y secado bajo vacío a 50°C. Se obtienen 135 g de polímero con una cristalinidad (RX) de 42 % y un residuo del 85 % después de extracción con heptano.

EJEMPLO 17

Preparación de un catalizador con una relación

$$\frac{Mg}{Ti} > 0,5.$$

Ti

Se emplea el mismo aparato descrito en el Ejemplo 1.

En la espiral de tungsteno se cargan 800 mg de Mg en forma de barritas.

En el matraz de 500 ml se cargan bajo nitrógeno 130 ml de n-heptano anhidro y desaireado, 20 ml de 1-clorohexano, equivalentes a 146 mmoles, y 0,15 ml de $TiCl_4$, equivalentes a 1,35 mmoles.

Se enfría el matraz a -70°C , se hace el vacío a 10^{-3} Torr, y luego se calienta la espiral a fin de vaporizar el metal.

5 Se forma un precipitado muy fino gris-marrón. Al término de la vaporización (aproximadamente 15 minutos) se introduce nitrógeno en el aparato y se lleva el matraz de nuevo a temperatura ambiente, manteniendo la agitación.

El análisis de la suspensión ha dado las siguientes relaciones molares:

10
$$- \frac{\text{Mg}}{\text{Ti}} = 24$$

$$- \frac{\text{Cl}}{\text{Ti}} = 45$$

Polimerización

15 En un autoclave de 5 litros dotado de agitador de áncora se cargan 2 litros de n-heptano anhidro y desaireado, 4 mmoles de $\text{Al}(\text{iso Bu})_3$ y una cantidad de catalizador preparado según el ejemplo precedente, correspondiente a 0,01 mg átomos de titanio metálico. Se lleva la temperatura a 85°C , luego se cargan 5 kg/cm^2 de hidrógeno y 20 $3,5 \text{ kg/cm}^2$ de etileno. Se continúa la alimentación de etileno a fin de mantener constante la presión total durante una hora.

Se obtienen 350 g de polietileno con un MFI = $9,8 \text{ g/10'}$ 25 $y \cdot d = 0,9690 \text{ g/cm}^3$.

La actividad específica es de $200.000 \text{ g de polímero/gTi}$ $\times h \times \text{atm etileno}$.

EJEMPLO 18

Se emplea el mismo método de síntesis del Ejemplo 17,

utilizándose como halógeno alquilo el bromohexano.

Se obtiene una suspensión con el siguiente análisis:

$$- \frac{\text{Mg}}{\text{Ti}} = 16,5$$

$$5 \quad - \frac{\text{Br} + \text{Cl}}{\text{Ti}} = 33$$

En la polimerización de etileno, bajo las condiciones del Ejemplo 17, se han obtenido 165 g de polímero con un MFI = 4,18 g/10', correspondiendo a una actividad específica de 98.000 g/gTi x h x atm etileno.

EJEMPLO 19

Con el método descrito en el Ejemplo 17 y los mismos reactivos se han preparado diversos catalizadores con distintas relaciones $\frac{\text{Mg}}{\text{Ti}}$, las actividades de los cuales en la polimerización del etileno, realizada bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 17, se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

20	$\frac{\text{Mg}}{\text{Ti}}$	actividad específica g pol/gTi x h x atm C ₂	MFI g/10'	d apar. g/cc	$\frac{\text{MFI}_{21}}{\text{MFI}_{2,1}}$
	5,0	47.000	16,0	0,25	22
	9,0	57.000	6,8	0,23	34
	13,4	90.000	11,4	0,22	35
	16,5	95.000	11,3	0,24	28
25	22,7	125.000	10,3	0,22	36
	25,0	200.000	9,8	0,24	23
	35,0	280.000	10,1	0,20	35

EJEMPLO 20

Se emplea el mismo método de síntesis descrito en el Ejemplo 17 con los siguientes reactivos:

- Mg 1100 mg (46 mg átomos)
- 5 - $\text{TiCl}_2 (\text{C}_i\text{Pr})_2 = 0,2 \text{ ml}$ correspondiendo a 0,68 mmoles, y
- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br} = 20 \text{ ml}$ correspondiendo a 142 mmoles en 200 ml de n-octano.

Después de la reacción, el análisis en suspensión da los siguientes resultados:

- 10 - $\frac{\text{Mg}}{\text{Ti}} = 48$
- $\frac{\text{Br} + \text{Cl}}{\text{Ti}} = 83,5$

En la polimerización de etileno, bajo las condiciones del Ejemplo 17, se han obtenido 265 g de polímero con un MFI = 8,5 g/10', correspondiendo a una actividad específica de 157.000 g de polímero/gTi x h x atm de etileno.

EJEMPLO 21

Se emplea el mismo método de síntesis descrito en el Ejemplo 17 con los siguientes reactivos:

- Mg 1050 mg (43 mg átomos)
 - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl} = 15 \text{ ml}$ (110 mg átomos)
 - $\text{Ti} (\text{O iso Pr})_4 = 0,2 \text{ ml}$ (0,67 mg átomos)
- en 170 ml de n-octano.
- 25 P = 0,05 mm Hg; t = -50°C.

Una vez terminada la vaporización del magnesio se rellena el matraz con nitrógeno y se deja reposar una noche. Al analizar la suspensión se obtienen los siguientes resultados:

$$\frac{\text{Mg}}{\text{Ti}} = 52$$

$$\frac{\text{Cl}}{\text{Ti}} = 90$$

- 5 En la polimerización de etileno, llevada a cabo bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 17, se obtienen 125 g de polímero con un MFI de 6,7 g/10' y una actividad específica de 75.000 g de polímero/gTi x h x atm de etileno.

EJEMPLO 22

- 10 Se emplea un aparato análogo al descrito en el Ejemplo 1. En el filamento de tungsteno se colocan 1,096 g de Mg metálico puro en forma de alambre, mientras que en el matraz con una capacidad de 1 l se introducen 130 cm³ de ligroina anhidra conteniendo 1 mmol de TiCl₄ y 66,7 mmoles
- 15 de SnCl₄.

El Mg es completamente vaporizado en 40' bajo un vacío de 0,09 Torr, manteniéndose el matraz en rotación a -60°C ÷ -70°C.

- 20 Luego vuelven a restablecerse en el matraz las condiciones de temperatura y presión ambiente y se deja agitar durante aproximadamente 1 hora. Durante este tiempo pasa la suspensión de marrón oscuro a gris-blanco. Se filtra sobre un diafragma poroso G3, se lava con heptano anhidro y se vuelve a disolver en heptano formando una suspensión.

- 25 El análisis de la suspensión da los siguientes resultados:

Ti = 5,77 mmoles/l

Mg = 181 mmoles/l

Sn = 170 mmoles/l

Cl = 731 mmoles/l

EJEMPLO 23

En el filamento de tungsteno se colocan 1,0 g de Mg puro en forma de alambre.

5 En el matraz se introducen, en el siguiente orden, 130 cm³ de tolueno anhidro y 1 mmol de TiCl₄, el cual imparte un color amarillo al disolvente.

Después se adicionan, a -78°C, 2 mmoles de dietil-ftalato gota a gota. La solución pasa de amarillo a verde claro. Se adicionan luego 66,7 mmoles de SnCl₄ anhidro, 10 lo cual da lugar a una coloración amarillo-naranja, y una sustancia oleosa naranja se deposita sobre el fondo del matraz. Se vaporiza el Mg en 40' bajo un vacío de 0,06 Torr manteniendo el matraz giratorio a -78°C. En el matraz vuelven a restablecerse condiciones de temperatura 15 y presión ambiente y se prosigue la agitación durante aproximadamente 1 hora. Durante este tiempo, la suspensión pasa de marrón oscuro a amarillo. Dicha suspensión se filtra, se lava con heptano anhidro y vuelve a disolverse en heptano formando una suspensión.

20 El análisis de la suspensión da los siguientes resultados:

Ti = 7,74 mmoles/l

Mg = 235 mmoles/l

Sn = 190 mmoles/l

Cl = 897 mmoles/l

EJEMPLO 24

25 En el filamento de tungsteno se disponen 809,5 mg de Mg puro en forma de alambre, mientras que en el matraz se introducen 100 cm³ de tolueno anhidro y 1 mmol de TiCl₄ que colora de amarillo el disolvente.

Luego se adicionan, a temperatura ambiente y bajo agitación, 2 mmoles de dietilftalato. La solución adopta un color verde claro. Adicionalmente se añaden 43,3 mmoles de SnCl_3 nBut que dan lugar a un color amarillo-naranja así como a la formación de una sustancia oleosa naranja que se deposita sobre el fondo del matraz.

Se vaporiza el Mg en 40' bajo vacío de 0,07 Torr, manteniéndose el matraz giratorio a -78°C .

Luego vuelven a establecerse en el matraz condiciones de temperatura y presión ambiente y se prosigue la agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. La suspensión pasa de marrón oscuro a gris claro durante este período.

La suspensión se filtra, se lava con heptano anhidro y vuelve a disolverse en heptano formando de nuevo una suspensión.

El análisis de la suspensión suministra los siguientes resultados:

Ti = 7,18 mmoles/l

Mg = 66 mmoles/l

Sn = 80 mmoles/l

Cl = 349 mmoles/l

20 EJEMPLO 25

Sobre el filamento de tungsteno se disponen 970 mg de Mg puro en forma de alambre.

En el matraz que contiene 100 cm^3 de heptano anhidro y 1 mmol de TiCl_4 se introducen, a temperatura ambiente y bajo agitación, 60 mmoles de SbCl_5 destilado. La solución permanece limpia. Vaporizando el Mg, la suspensión adopta un color amarillo-marrón; luego se forma un polvo blanco que va oscureciéndose gradualmente, pasando a gris y final-

mente a negro.

Se filtra, se lava con heptano anhidro y se vuelve a disolver en el mismo disolvente formando una suspensión.

El análisis de la suspensión suministra los siguientes resultados:

Ti = 4,60 mmoles/l	Mg = 226 mmoles/l
Sb = 95 mmoles/l	Cl = 1058 mmoles/l

EJEMPLO 26

Sobre el filamento de tungsteno se disponen 831,8 mg de Mg puro en forma de alambre.

En el matraz conteniendo 100 cm³ de n-heptano anhidro se introducen, a temperatura ambiente y bajo agitación, 51,3 mmoles de POCl₃ destilado y 1 mmol de TiCl₄. Se forma un precipitado amarillo.

Se vaporiza el Mg, manteniendo el matraz a -78°C. La suspensión presenta un color amarillo-marrón. Luego vuelven a establecerse en el matraz las condiciones de temperatura y presión ambiente y se prosigue la agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. La suspensión se convierte en amarillo pálido. Se filtra, se lava con heptano y vuelve a disolverse en el mismo disolvente formando una suspensión.

El análisis de la suspensión suministra los siguientes resultados:

Ti = 9,62 mmoles/l	Mg = 126 mmoles/l
P = 390 mmoles/l	Cl = 655 mmoles/l

Las pruebas de polimerización de etileno con las mezclas catalíticas preparadas según los Ejemplos 22 a 26 han sido

efectuadas de acuerdo con el Ejemplo 17, con un tiempo de polimerización de 2 horas, con una presión de hidrógeno de 5 kg/cm^2 y con una presión de etileno de 5 kg/cm^2 . Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Catalizador ejemplo Nº	Actividad específica g pol/gTi x h x atm C ₂	MFI ₂₁ g/10'	$\frac{\text{MFI}_{21}}{\text{MFI}_{2,1}}$	d aparente g/cm ³
22	34.700	5,00	36	0,30
23	32.500	5,70	31	no determ.
10 24	13.000	2,90	32	no determ.
25	34.000	6,98	27	0,20
26	8.300	4,32	31	no determ.

EJEMPLO 27

En un matraz de dos cuellos, a través del cual se ha hecho pasar nitrógeno, se cargan 10 g de polietileno en polvo, 50 ml de n-hexano anhidro y desaireado, y 1,5 mg átomos de Al (iso Bu)₃.

Después de homogeneización de la mezcla, la misma se deja reposar durante dos horas, y luego se adicionan, siempre bajo corriente de nitrógeno, 0,0075 mg átomos de un catalizador tal como titanio preparado según se ha descrito en el Ejemplo 17 juntamente con 1,5 mg átomos de Al(iso Bu)₃.

Se elimina completamente el hexano por destilación bajo vacío a 60°C.

El material así preparado es cargado bajo nitrógeno en un autoclave de 2 litros bien seca, desaireada y

mantenida bajo atmósfera de nitrógeno; se hace el vacío en el autoclave para eliminar el nitrógeno, luego se introduce etileno hasta una presión manométrica de $1,5 \text{ kg/cm}^2$ y finalmente se eleva la temperatura a 80°C .

5 Durante el transcurso de la polimerización se alimenta etileno a fin de mantener constante la presión manométrica de $1,5 \text{ kg/cm}^2$.

La absorción de etileno es controlada mediante un rotámetro.

10 La polimerización es interrumpida después de 5 horas. Durante este tiempo, la absorción permanece constante.

Se obtienen 84 g de polietileno, lo cual corresponde a una actividad específica de $16.500 \text{ g de polímero/g Ti} \times \text{h} \times \text{atm de etileno}$.

15 EJEMPLO 28

Se ha procedido de forma idéntica a la descrita en el ejemplo precedente, con 2 kg/cm^2 de hidrógeno como regulador del peso molecular.

20 Después de 3 horas de polimerización se obtienen 56 g de polímero con un MFI = $2;1 \text{ g/10'}$.

EJEMPLO 29

25 Se efectúa la copolimerización de etileno con buteno-1 empleando el catalizador descrito en el Ejemplo 17, la misma técnica, las mismas condiciones de polimerización y las mismas concentraciones de catalizador descritas en dicho ejemplo.

La alimentación del buteno-1 es realizada simultáneamente con la del etileno mediante introducción de una

cantidad de buteno-1 igual al 5 % del etileno, siendo medidos los gases con fluxómetros calibrados.

Después de una hora de polimerización se obtienen 290 g de copolímero con un MFI igual a 10 g/10' y una
5 gravedad específica aparente $d = 0,9580 \text{ g/cm}^3$.

La actividad específica es de 170.000 g de copolímero/
g Ti x h x atm de etileno.

EJEMPLO 30

Se realiza la copolimerización de etileno con hexeno-1
10 utilizando el catalizador descrito en el Ejemplo 17, en las mismas condiciones y concentraciones descritas en dicho ejemplo.

Se procede del siguiente modo:

- se cargan en un autoclave 1,8 litros de n-heptano
15 conteniendo 8 g de hexeno-1 anhidro y desaireado;

- se mantiene termostáticamente la temperatura a 85°C;

- se carga el catalizador (4mmoles de $\text{Al}(\text{iso Bu})_3$),
así como 0,01 mg átomos de catalizador tal como titanio
20 diluido en 200 ml de n-heptano.

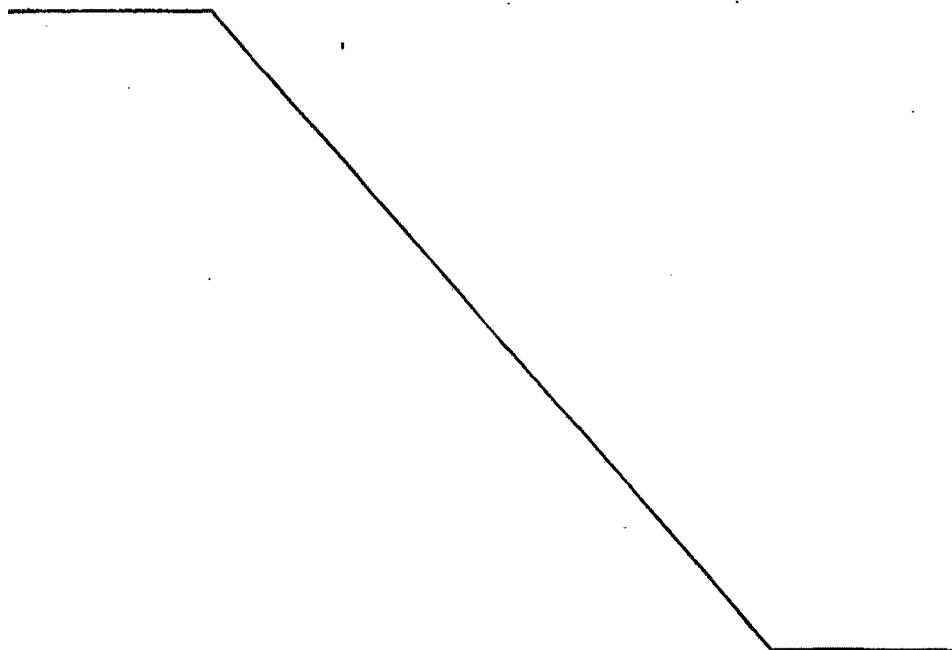
Se cargan 5 kg/cm^2 de hidrógeno y $3,5 \text{ kg/cm}^2$ de etileno.

Durante la alimentación del etileno, que se efectúa de manera continua durante todo el tiempo de polimerización
25 (1 hora) para mantener constante la presión total, se alimentan 8 g de hexeno-1 diluidos en 100 ml de n-heptano mediante una bomba dosificadora. Después de una hora de polimerización se ventilan los gases, se filtra el copolímero

y se lo seca. Se obtienen 230 g de copolímero con un MFI = 8,5 g/10' y $d = 0,9576 \text{ g/cm}^3$.

La actividad específica obtenida es de 136.000 g de copolímero/g Ti x h x atm de etileno.

- 5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde
- 10 a la descrita en las Solicitudes de Patentes Nos. 19748 A/76 y 25257 A/76, depositadas en Italia en 30 de Enero de 1976 y en 13 de Julio de 1976, respectivamente, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita
- 15 Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

- 1^a.- Procedimiento para la polimerización con alto rendimiento de olefinas, solas o en mezcla, y particularmente de alfa-olefinas, caracterizado porque se hacen reaccionar la olefina o las olefinas en presencia de un sistema catalítico constituido por un compuesto obtenido por reacción de vapores de magnesio metálico, un compuesto de titanio o de vanadio y un donador de halógeno, y por un compuesto organometálico del aluminio.
- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como compuesto de titanio o de vanadio se elige un tricloruro de titanio o de vanadio, respectivamente, obtenido vaporizando bajo vacío un metal y haciendo reaccionar los vapores resultantes con MCl_4 , siendo M Ti ó V, a baja temperatura.
- 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque la vaporización del metal se efectúa bajo un vacío comprendido entre 10^{-1} y 10^{-6} Torr.
- 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción entre los vapores metálicos y MCl_4 se efectúa a temperaturas comprendidas entre -80 y $+20^{\circ}C$.
- 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque la reacción se efectúa preferiblemente a temperaturas comprendidas entre -60 y $-20^{\circ}C$.
- 6^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción entre los vapores metálicos y MCl_4 se efectúa en presencia de

un diluyente inerte seleccionado de entre hidrocarburos alifáticos, saturados o insaturados, o de entre los hidrocarburos halogenados.

5 7^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal se selecciona preferiblemente de entre Al, Mg, Cr, Mn, Fe, V y Ti.

10 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el primer componente del sistema catalítico se obtiene haciendo reaccionar magnesio metálico con el compuesto de titanio en una relación Mg/Ti igual o superior a 4.

15 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho primer componente se obtiene cuando la reacción se lleva a cabo a partir de una relación entre el donador de halógeno y el magnesio igual o superior a 2.

20 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho primer componente se obtiene vaporizando el magnesio, o una aleación del mismo, en un diluyente que contiene el compuesto de titanio y el donador de halógeno.

25 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la vaporización del magnesio se efectúa a una presión comprendida entre 760 Torr y 10^{-4} Torr, preferiblemente entre 10^{-1} y 10^{-3} Torr.

12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la vaporización del magnesio

se efectúa a una temperatura comprendida entre 300 y 1200°C.

13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de los vapores de magnesio se efectúa en un diluyente inerte seleccionado de entre los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, clorurados.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de titanio se selecciona de entre los derivados del titanio trivalente, del titanio tetravalente y de los compuestos organometálicos de titanio.

15^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el donador de halógeno se selecciona de entre los halogenuros orgánicos o inorgánicos.

16^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C.

17^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión parcial de etileno comprendida entre 1 y 20 atmósferas.

18^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se efectúa en presencia de un diluyente inerte.

19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a, caracterizado porque el diluyente inerte es el mismo que el empleado para la preparación del primer componente del siste-

ma catalítico según las reivindicaciones 8^a a 13^a.

20^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 17^a,
caracterizado porque la olefina y las olefinas en las que se
está interesado se alimentan al sistema catalítico en estado
5 gaseoso y son polimerizadas en ausencia de disolventes.

21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20^a, carac-
terizado porque la reacción se realiza previa dispersión de
la composición catalítica sobre un soporte inerte.

22^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 20^a y 21^a,
10 caracterizado porque la reacción se efectúa a presiones va-
riables entre 1 y 60 atmósferas.

23^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 20^a a 22^a,
caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas
variables entre la temperatura ambiente y la temperatura in-
15 ferior a la de fusión de la propia polialfaolefina.

24^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION CON ALTO
RENDIMIENTO DE OLEFINAS,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de treinta y cuatro hojas mecanografiadas
20 por una sola cara.

BARCELONA, 28 de Enero de 1977.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. P. Fís.: E. Ferreruela Cordero

