



"Case A"
A 103/K

282326

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 10 de noviembre de 1962, con el nº 282.326

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
Estados Unidos de América. por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO
CRISTALINO SOLIDO A PARTIR DE LAS ALFA-MONO-OLEFINAS
ETILENO Y PROPILENO"

=====

Esta invención se refiere a nuevos polímeros y a métodos para preparar los mismos. La presente invención se refiere, más en particular, a nuevos polímeros cristalinos y sólidos, denominados polialómeros, preparados a partir de propileno y etileno, y al procedimiento para su preparación.

En los últimos años, se han preparado varios polímeros de alto peso molecular que tienen una estructura cristalina, particularmente, a partir de alfa-monocolefinas que contienen de 2 a 3 átomos de carbono, sometiendo los monómeros



16 FEB 1954

a condiciones relativamente suaves de temperatura y de presión, en presencia de catalizadores de polimerización sólidos estereoespecíficos. Estos polímeros han sido utilizados extensamente en varias aplicaciones diferentes, que incluyen, por ejemplo, el uso en fibras y en aplicaciones de moldeo y recubrimiento, según las propiedades específicas del polímero. Sin embargo, los polímeros cristalinos de la técnica anterior son deficientes como polímeros completamente deseables para muchos usos, debido a que no exhiben la combinación de buena rigidez, resistencia y la tracción, alargamiento, resistencia al impacto, dureza y punto de fragilidad necesario para estos usos. Por ejemplo un polímero cristalino que tiene propiedades de fluidez en el margen utilizable, por ejemplo, un índice de fusión en el margen de 2 a 5, debe reunir a fin de ser adecuado para la mayor parte de los usos, un punto de reblandamiento de Vicat de por lo menos 138°C, una rigidez de por lo menos 7000 kg/cm², una resistencia a la tracción de por lo menos 245 kg/cm², un alargamiento de por lo menos un 600%, una resistencia al impacto de Izod (con muestra) de por lo menos 0,08 metros kilos por cm de profundidad de huellas una resistencia de tracción al impacto de por lo menos 1,35 metros kg. por cm², una dureza Rockwell en la escala R de por lo menos 75, y un punto de fragilidad de 0°C a menos. Sin embargo, como ya se ha indicado los polímeros cristalinos de la técnica anterior carecen de la combinación de propiedades anteriormente mencionada. Así, el polietileno cristalino del margen de índice de fusión anteriormente mencionado, exhibe un punto de reblandecimiento de Vicat de sólo 128°C aproximadamente, una rigidez de



unos 5,600 kgs/cm², una resistencia máxima al impacto de Izod (con muesca) de aproximadamente 0,05 metros kilos por cm de profundidad de huella, una resistencia máxima al impacto de tracción de aproximadamente 0,63 metros kilos por cm², un alargamiento de sólo un 300% aproximadamente, y una dureza Rockwell en la escala R de solamente 70 aproximadamente. De una manera similar, el polipropileno cristalino que tiene un índice de fusión de 2 a 5, aunque exhibe varias propiedades físicas buenas, tiene una resistencia al impacto de izod (con muesca) de menos de 0,025 metros kilos por cm de huella, una resistencia máxima al impacto por tracción de unos 2,1 kilos por cm², un alargamiento bajo y un punto de fragilidad de unos 23°C.

Por lo tanto, es evidente que el estado de la técnica será grandemente mejorado obteniendo un polímero cristalino que reúne rigidez, resistencia a la tracción, alargamiento, resistencia al impacto, dureza, punto de reblandecimiento de Vicat y punto de fragilidad buenos. De manera semejante, un método para preparar tales polímeros será una notable contribución a la técnica.

Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar nuevos polímeros cristalinos.

Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos polímeros cristalinos que exhiben una combinación de propiedades inalcanzable hasta ahora con los polímeros cristalinos.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos polímeros cristalinos que tienen propiedades específicas significativamente mejoradas, por ejemplo puntos

320



de fragilidad, en comparación con los polímeros cristalinos de la técnica anterior.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos polímeros cristalinos que en virtud de su combinación de propiedades mejoradas, son particularmente utilizables para aplicaciones de moldeo en las que exhiben una moldeabilidad superior, una baja contracción en el molde, densidades más bajas, mejor acabado por moldeo y propiedades de formación de película óptimas, en comparación con la mayor parte de los polímeros cristalinos de la técnica anterior.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos polímeros cristalinos preparados a partir de propileno y etileno, cuyos polímeros reúnen muchas de las buenas propiedades físicas del polipropileno cristalino y polietileno cristalino, sin exhibir las indeseables propiedades físicas generalmente características de estos polímeros, como por ejemplo elevada temperatura de fragilidad en el caso del polipropileno cristalino.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar un nuevo procedimiento para preparar los polímeros cristalinos nuevos anteriormente mencionados.

Otros objetos se harán evidentes de un examen de la descripción y reivindicaciones que siguen.

Con el fin de conseguir estos objetos, fué necesario preparar polímeros cristalinos enteramente nuevos a partir de alfa-monocolefinas que contenían de 2 a 3 átomos de carbono, cuyos polímeros difieren notablemente de los polímeros cristalinos de la técnica anterior en composición química y combinación de propiedades físicas. Como estos

22326



nuevos polímeros son cristalinos pero difieren de los polímeros cristalinos de la técnica anterior en su composición química y en una combinación superior de propiedades físicas, se considera que son ejemplos de alomerismo en la química de los polímeros. El alomerismo se define como "una constancia de la forma cristalina con una variación de la composición química". Por esta razón, se ha escogido para estos nuevos polímeros cristalinos la denominación de "polialómeros".

Los polialómeros son polímeros cristalinos sólidos, en los que las cadenas poliméricas comprenden segmentos unidos de propileno homopolimerizado y etileno homopolimerizado. Los polialómeros no deben ser confundidos con los copolímeros de la técnica anterior amorfos o cristalinos, ya que estos copolímeros de la técnica anterior no exhiben la excelente combinación de propiedades o la estructura química que exhiben los polialómeros. Así, como se ilustra por la patente U.S.A. número 2.918.457, se puede preparar un copolímero cristalino en fase de suspensión en un medio de reacción inerte, mediante el simple expediente de someter una mezcla de propileno y uno o más de otros monómeros, a condiciones de polimerización en presencia de un catalizador de polimerización sólido estereoespecífico. Sin embargo, este tipo de procedimiento da como resultado un copolímero que tiene una distribución casual de cada uno de los monómeros polimerizados en la cadena de polímero, y que no exhiben la estructura estereorregular característica de los polialómeros. Como resultado de esto, este copolímero casual debe contener por lo menos 7% de buteno-1 antes de que el polímero exhiba una temperatura de fragilidad in-

282326



ferior a los 0°C. Además, los copolímeros casuales preparados a partir de mezclas de propileno y etileno, tienen puntos de fragilidad superiores a 7°C, como se demuestra en la columna 4, líneas 8 a 14 de la patente anteriormente mencionada. Además, los copolímeros casuales del tipo descrito en la patente U.S.A. número 2.918.457, tienen cadenas polímeras que pueden ser representadas como AABABBA, donde A y B son unidades monómeras polimerizadas exhibiendo dichos copolímeros pérdidas substanciales de rigidez que acompañan a cualquier disminución de la temperatura de fragilidad. Por el contrario, los monómeros están presentes en las cadenas polímeras de los polialómeros, en forma substancialmente homopolimerizada. Esta disposición precisa de los monómeros polimerizados en las cadenas polímeras de los polialómeros, es lo que hace posible que exhiban la excelente combinación de propiedades físicas que los distinguen, de los polímeros cristalinos preparados hasta ahora.

En los polímeros de la técnica anterior preparados a partir de 2 o más monómeros polimerizables, se ha encontrado también con frecuencia que el polímero es una mezcla que contiene grandes cantidades de mezclas de homopolímeros preparados a partir de cada uno de los monómeros. Como es natural, estas mezclas son muy distintas de los polialómeros, ya que estos últimos están substancialmente exentos de homopolímero de cualquiera de los monómeros utilizados en su preparación, y contienen los componentes polimerizados en las cadenas polímeras. En la preparación de polialómeros, no se utiliza en el procedimiento más monómero polimerizable que el que puede ser incorporado a las cadenas polímeras del polímero, determinándose las cantidades



exactas mediante el polialómero que está siendo producido y mediante las condiciones de polimerización empleadas. Operando de esta manera, es posible evitar la producción de una mezcla polimera o de un copolímero del tipo de la técnica anterior, que no exhiba las excelentes propiedades físicas de un polialómero. Los polialómeros pueden ser preparados así, polimerizando segmentos cristalinos de una alfa-monocolefina polimerizable que contiene de 2 a 3 átomos de carbono sobre segmentos cristalinos preformados de las cadenas polímeras formadas a partir de una alfa-monocolefina polimerizable diferente que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, utilizando un catalizador de polimerización estereoespecífico sólido que es eficaz a temperaturas altas de, por ejemplo, 130°C, para formar un polímero que tiene por lo menos un 80% de cristalinidad.

Los polialómeros pueden contener cantidades diversas de propileno y etileno en forma polimerizada. Sin embargo, los polialómeros contienen, por lo general, de aproximadamente 93 hasta aproximadamente 99, preferiblemente de aproximadamente 95% hasta aproximadamente 99,5% en peso de propileno polimerizado, y de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 7% y preferiblemente de aproximadamente 0,5 partes hasta aproximadamente 5% en peso de etileno polimerizado. Se puede conseguir una gran variación de propiedades físicas específicas, seleccionando aproximadamente las cantidades de cada monómero empleadas en la preparación del polialómero, las condiciones de polimerización y la proporción de componentes del catalizador, utilizadas para formar el polialómero. Por ejemplo, un polialómero en el cual solamente hay presente un 0,7% en peso de etileno



polimerizado, tiene un punto de fragilidad de -7°C aproximadamente, mientras que un polialómero de índice de fusión comparable que contiene 4,1% en peso de etileno polimerizado, tiene una temperatura de fragilidad de -40°C aproximadamente.

5 Como ya se ha indicado, los polialómeros que contienen de aproximadamente 93 hasta aproximadamente 99,9% en peso de propileno polimerizado, y de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 7% en peso de etileno polimerizado, exhiben una excelente combinación de propiedades físicas. Estos polialómeros exhibirán, por lo general, pesos moleculares (Staudinger) de por lo menos 10.000 y preferiblemente pesos moleculares en el margen de aproximadamente 15.000 hasta aproximadamente 100.000. Los pesos moleculares de estos polialómeros pueden ser fácilmente determinados a partir de su viscosidad inherente en tetralina a 145°C , utilizando la ecuación de Staudinger. Las viscosidades inherentes de estos polialómeros en tetralina a 145°C , son así no mayores de aproximadamente 2,4, siendo por lo general de por lo menos 0,4, pero preferiblemente de por lo menos 0,55. Además, estos polialómeros exhiben densidades (ASTM D1505-57T) de por lo menos 0,87, prefiriéndose densidades en el margen de aproximadamente 0,90 hasta aproximadamente 0,92, cristalinidades de por lo menos 80% y generalmente por encima de 90% y puntos de fragilidad de menos de 0°C . Estos polialómeros pueden ser distinguidos generalmente de los polímeros cristalinos de la técnica anterior mediante análisis infrarrojo. Estos polialómeros exhiben así una absorbancia infrarroja a 9,6 micras y otras en el margen de aproximadamente 13 hasta aproximadamente 14 micras. Otros



polímeros cristalinos de que se disponía hasta ahora, no exhiben esta combinación de bandas de absorban-
cia.

Como ya se ha indicado, los polialómeros de esta invención exhiben densidades de 0,87 por lo menos y preferiblemente en el margen de 0,90 aproximadamente hasta 0,92 aproximadamente. La densidad de un polialómero es una característica particularmente significativa en cuanto que puede ser utilizada para distinguir este polímero de los copolímeros de propileno con etileno y de las mezclas de polipropileno cristalino con polietileno cristalino de la técnica anterior. Así, la densidad de un polialómero que tiene un contenido en etileno polimerizado dado, será superior a la densidad del copolímero de la técnica anterior, pero inferior a la densidad de una mezcla de homopolímeros que contienen el mismo porcentaje en peso de etileno polimerizado. Se ha encontrado por ejemplo que una mezcla de polipropileno cristalino con polietileno cristalino que tiene un contenido de etileno polimerizado de 5% aproximadamente, exhiben una densidad de 0,913, mientras que un copolímero de propileno con etileno que tiene el mismo contenido de etileno polimerizado, tiene una densidad de 0,85 aproximadamente. En contraste, un polialómero que contiene 5% en peso de etileno polimerizado exhibe una densidad de 0,892.

Como resultado de una extensa investigación, se ha encontrado que la densidad de un polialómero dado dentro de $\pm 0,002$, guarda la siguiente relación lineal con el contenido de etileno polimerizado. Así,

Densidad = $-0,00354$ (% en peso de etileno) + 0,9115
Al determinar el porcentaje en peso de etileno polimerizado



en el polialómero para la finalidad de esta ecuación, se utiliza una muestra sólida mejor que una muestra fundida. Utilizando una muestra como ésta, se puede determinar el contenido de etileno polimerizado mediante cualesquiera métodos adecuados, como por ejemplo análisis infrarrojo, conocidos de los expertos en la técnica. Para fines de ilustración, se efectúa el siguiente cálculo para un polialómero que contiene 0,7 por ciento en peso de etileno polimerizado.

$$\begin{aligned} \text{Densidad} &= 0.00354 (\% \text{ en peso de etileno}) + 0,9115 \\ &= 0,00354 (0,7) + 0,9115 \\ &= 0,9090 \end{aligned}$$

De un examen del Ejemplo 1 puede verse que la densidad calculada coincide muy exactamente con la densidad medida de 0,9086 del polialómero que contiene 0,7% en peso de etileno polimerizado.

La densidad de un polialómero es particularmente interesante todavía por otra razón. Así, se ha señalado ya que no se debe utilizar en la polimerización más alfa-monoclefina polimerizable que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, de la que puede ser incorporada a las cadenas de polímero preformadas. Si se utiliza más monómero, da como resultado una polimerización "formada" y proporciona un polímero que tiene una densidad que no entra en la fórmula anterior para la densidad del polialómero; probablemente como resultado de una formación simultánea de segmentos homopolímeros o amorgos. Un polímero como éste exhibe propiedades físicas significativamente inferiores en comparación con un polialómero de contenido de etileno comparable, según

22326



se ilustra en el ejemplo 4 sigue. Además, del examen del
Ejemplo 4 puede verse que la polimerización "forzada"
proporciona un polímero que tiene una temperatura de fra-
gilidad más alta, una resistencia al impacto por tracción
5 más baja y una resistencia más baja al impacto de Izof con
muesca, que por ejemplo un polialómero que tiene un conte-
nido de etileno polimerizado comparable.

Otra característica particularmente significativa
de un polialómero y que puede ser utilizada para distin-
10 guirlo de los polímeros y mezclas de polímeros de la téc-
nica anterior, es su temperatura de fragilidad. Se ha
encontrado de nuevo como resultado de una extensa inves-
tigación, que la temperatura de fragilidad dentro de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.
guarda la siguiente relación lineal con el contenido de
15 etileno polimerizado. Así,

Temperatura de fragilidad = $11,75$ (% en peso de eti-
leno) ± 5 justamente como en la ecuación para la densidad,
el contenido de etileno polimerizado del polialómero es
el que se determina utilizando una muestra sólida para
20 distinguirla de una muestra fundida. Para fines de ilus-
tración, se efectúa el cálculo siguiente para un polialó-
mero que contiene 2,1% en peso de etileno polimerizado.

$$\begin{aligned} \text{Temperatura de fragilidad} &= 11,75 (\% \text{ en peso de eti-} \\ &\text{leno}) \pm 5 \\ 25 \qquad \qquad \qquad &= 11,75 (2,1) \pm 5 \\ &= -19,7 \end{aligned}$$

Del examen del ejemplo 1 puede verse que la temperatura
de fragilidad calculada coinciden dentro del margen de $\pm 5^{\circ}\text{C}$,
con la temperatura de fragilidad medida de -24 para un
30 polialómero que contiene 2,1% en peso de etileno polimeriza-

282326



do.

Otras características significativas de los polialó-
meros son la cristalinidad y la viscosidad inherente. Estos
polialómeros exhiben así, por lo general, por lo menos un
5 80% de cristalinidad y preferiblemente una cristalinidad de
90% o más. Esta cristalinidad se determina en el polímero
total después de la concentración para eliminar disolvente,
y se mide mediante la insolubilidad en hexano a ebullición
o mediante difracción de rayos X. Se ha encontrado también
10 que los polialómeros difieren notablemente del polipropi-
leno cristalino y del polietileno de alta densidad, cuando
se someten a ciertos ensayos de solubilidad y capacidad
de extracción. Así, los polialómeros exhiben una solubi-
lidad extremadamente elevada en xileno, en comparación
15 con la del polipropileno cristalino y el polietileno de
gran densidad, aunque sus solubilidad de hexano y acetato
de etilo son comparables a la del polipropileno. Para ilus-
trar este punto, se exponen en la tabla siguiente datos
de solubilidad de varios típicos polialómeros, polipro-
20 pileno y polietileno de alta densidad, de peso molecular
comparable.

25



Tabla

	<u>Polialómeros</u>	<u>Solubilidad</u>	<u>% Extraíbles en</u>	
	<u>% de C₂H₄</u>	<u>Xibeno</u>	<u>Hexano</u>	<u>Acetato de etilo</u>
5	0,9	12,4	1,9	1,0
	1,4	18,8	5,4	1,0
	1,8	20,8	-	-
	2,1	20,5	3,1	1,1
	2,1	20,8	-	-
10	2,9	26,1	2,3	0,8
	3,1	24,3	4,2	1,0
	4,4	33,3	3,5	0,4
<u>Polipropileno</u>				
15		6,1	1,6	0,4
		6,6	1,5	0,6
<u>Polietileno de alta densidad</u>				
20		0,7	-	-
		0,9	-	-

Las viscosidades hasta aquí inherentes exhibidas por los polialómeros son de un interés particular para aplicaciones de moldeo. Así, los polialómeros tienen buenas propiedades de fluencia con viscosidades inherentes de hasta 2,4 aproximadamente, pudiendo ser moldeados sin deterioro. En contraste, los polímeros cristalinos que tienen viscosidades inherentes de más de 2,4, no pueden ser moldeados sin deterioro, lo que afecta perjudicialmente a sus propiedades físicas.



Como ya se ha indicado, se preparan polialómeros en un procedimiento de polimerización de varias etapas que comprende polimerizar inicialmente una alfa-monocolefina polimerizable que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, por ejemplo propileno y polimerizar seguidamente una alfa-monocolefina diferente que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, por ejemplo etileno, en presencia de la cadena polímera del primer monómero, utilizando un catalizador de polimerización a temperatura elevada sólido y estereoespecífico. Así, se pone en contacto propileno o etileno con el catalizador de polimerización a temperatura elevada estereoespecífico y sólido para formar una cadena de polímero cristalino, polimerizando seguidamente el segundo monómero sobre esta cadena preformada. Para preparar los polialómeros, se continua la reacción de polimerización hasta que el polímero resultante contiene por lo menos 93% en peso de propileno polimerizado y cantidades no substanciales de homopolímero, tanto de etileno como de propileno. Este procedimiento en varias etapas puede ser conducido en un reactor que tiene zonas de reacción separadas, preferiblemente separadas por un deflector, por otros medios de separación. Sin embargo, las reacciones de polimerización separadas que forman el proceso, pueden ser conducidas también en reactores separadores dispuestos en serie, pudiendose realizar alternativamente todo el proceso en un reactor tubular alargado. Los polialómeros pueden ser producidos también de modo discontinuo, realizando la primera etapa de la polimerización con propileno o etileno, y añadiendo el segundo monómero después de que se ha polimerizado una parte del primer monómero, por ejemplo,



de 20 a 30%. Sin embargo, en la preparación de los polialó-
meros se prefiere que el propileno sea empleado como monó-
mero en la primera etapa. La cantidad exacta de monómero ali-
mentado después de la primera etapa de la reacción, está
5 sujeta a una gran variación que depende de variables tales
como las condiciones de reacción empleadas, el porcentaje
de monómero convertido en la primera etapa, el peso mole-
cular deseado del polialómero resultante, y factores simi-
lares. por consiguiente, la cantidad de monómero alimenta-
do en una situación específica, dependerá de la correlación
10 de los varios factores variables. Sin embargo, la cantidad
de monómero será tal que el polialómero resultante tenga
por lo menos 0,1% y no más de aproximadamente 7% en peso
de etileno en forma polimerizada. Los intentos para "forzar"
15 en el polialómero más etileno del que puede ser incorporado
a las cadenas polímeras preformadas en las condiciones de
reacción, por ejemplo cantidades en exceso del 7% en peso,
o menos bajo ciertas condiciones, dan como resultado un
polímero que no muestra las excelentes propiedades físicas,
20 por ejemplo densidad, punto de fragilidad y rigidez, carac-
terísticas de un polialómero.

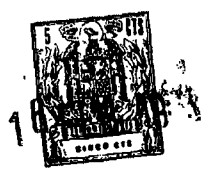
Los catalizadores de polimerización a temperatura ele-
vada estereoespecífica y sólidos que se emplean en la prác-
tica de esta invención, son una característica importante
25 del procedimiento. Se conocen varios de estos catalizadores
estereoespecíficos sólidos a temperatura elevada, y han sido
extensamente descritos en la técnica anterior. Se sabe que
estos catalizadores son eficaces a temperaturas elevadas,
por ejemplo, temperaturas de por lo menos 130°C, y que for-
30 man polímeros sólidos de alfa-monocolefinas que exhiben una



5 cristalinidad de por lo menos 80%. Estos catalizadores son inicialmente mezclas de por lo menos dos componentes, siendo el primer componente por ejemplo un halogenuro de un elemento de transición de los subgrupos cuarto a sexto de la tabla periódica y siendo el segundo componente un metal o hidruro metálico del grupo I-A, o sus mezclas, de la tabla periódica que se encuentra en el "Langes Handbook of Chemistry" edición 8a (1952), publicada por Handbook Publishers, Inc. en las páginas 56 y 57, por ejemplo.

10 Los metales de transición incluidos en los grupos IV-B a VI-B de la tabla periodica, están ilustrados por metales tales como titanio, circonio, vanadio, molibdeno cromo, tungsteno y semejantes. Los componentes del catalizador de halogenuro de metal de transición pueden ser utilizados a su valencia máxima o, si se desea, se puede emplear una de halogenuro de valencia reducida. Se prefiere utilizar los policloruros de titanio que pueden estar en forma de, por ejemplo, tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio. Ejemplos de otros halogenuros de metales de transición que pueden ser empleados en el procedimiento de esta invención, incluyen tetrabromuro de titanio, tribromuro de titanio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio, tricloruro de vanadio, pentacloruro de molibdeno, tricloruro de cromo y semejantes.

25 Como ya se ha señalado, los segundos componentes adecuados que pueden ser utilizados en combinación con los halogenuros de los elementos de transición para formar un catalizador de polimerización a temperatura elevada estereoespecifico y sólido, incluyen metales e hidruros metálicos



de los metales del Grupo I-A. El componente preferido es un compuesto de litio, ilustrado por el metal litio o el hidruro de aluminio y litio o mezclas de estos compuestos especialmente con tricloruro de titanio como segundo componente.

Si se desea, se puede emplear un tercer componente con el fin de aumentar la estereoespecificidad del catalizador. Los terceros componentes adecuados incluyen los halogenuros de metales alcalinos, óxido magnésico, éteres aromáticos, por ejemplo éter difenílico, hidruros de sodio, de potasio y de litio, y alcoholatos u óxidos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, bario, estroncio, aluminio, titanio y circonio.

Para procedimientos de polimerización en fusión o en solución a temperatura elevada, se prefieren catalizadores que emplean hidruro de litio o hidruro de litio y aluminio en combinación con la forma de valencia reducida de los elementos de transición procedentes de los grupos cuarto a sexto de la Tabla Periodica, particularmente tricloruro de titanio. Estos catalizadores son extremadamente eficaces a temperaturas por encima de 130°C siendo posible a estas temperaturas elevadas obtener polialómeros que contienen menos del 7% y preferiblemente menos del 1% en peso de etileno. Tales polialómeros exhiben temperaturas de fragilidad que son completamente inesperadas en vista de las cantidades muy pequeñas de etileno presentes en ellos.

Generalmente, para la práctica del procedimiento es satisfactoria una relación molar de segundo compuesto a halogenuro metálico de 0,1:1 a 12:1. En el proceso se emplean



relaciones molares de halogenuro metálico a tercer compo-
nente en el margen de 0,25:0 aproximadamente hasta 1:1
aproximadamente, siendo generalmente satisfactorias rela-
ciones molares en el margen de 0,25:1 aproximadamente a
5 1:1 aproximadamente. La concentración del catalizador en
el medio de reacción puede ser variada a lo largo de un
amplio margen. Por ejemplo, pueden utilizarse concentra-
ciones de catalizador de 0,1 por ciento menos hasta 3%
o más.

10 La temperatura del procedimiento de polimerización
en varias etapas en el que se forman polialómeros, pueden
ser variadas a lo largo de un amplio margen. Sin embargo,
la temperatura empleada es tal que el polialómero será for-
mado por encima de su punto de fusión, es decir en un pro-
cedimiento de polimerización en fusión o en solución. Así,
15 la reacción de polimerización se realiza generalmente a
temperaturas por encima de 130°C, y con frecuencia, de
por lo menos 140°C, estando las temperaturas preferidas en
el margen de 150° aproximadamente a 250° aproximadamente,
20 aunque son adecuadas temperaturas de hasta unos 300°C. En
la polimerización en solución o en fusión a estas tempera-
turas elevadas, se regula fácilmente la viscosidad inheren-
te del polialómero mediante el rigido control de la tempe-
ratura de reacción y, en una extensión menor, controlando
25 la presión. Sin embargo, es posible también controlar la
viscosidad inherente y el peso molecular, utilizando hidro-
feno. Cuando se emplea hidrogeno, se pueden utilizar canti-
dades de hasta 10% en peso aproximadamente, basadas en el
peso del monómero polimerizable. Sin embargo, proporcionan
30 generalmente buenos resultados cantidades en el margen de

22326



aproximadamente 500 partes por millón hasta aproximadamente 2 por ciento en peso, basadas en la cantidad de monómero descargado al reactor de polimerización. En la práctica de esta invención se pueden utilizar cantidades de hidrógeno en el margen de 10 a 500 p.p.m. aproximadamente, pero, en general, estas cantidades tienen un pequeño efecto sobre el peso molecular del polialómero, aunque si mejoran ciertas propiedades físicas como por ejemplo el impacto a baja temperatura, sin sacrificar otras valiosas propiedades, como por ejemplo rigidez y resistencia a la tracción.

Un margen de presión adecuado para la preparación de polialómeros incluye presiones desde la atmosférica hasta presiones de aproximadamente 2000 atmósferas o más. Generalmente, es conveniente utilizar presiones en exceso de 15 atmósferas, con el fin de obtener velocidades de reacción satisfactorias. Con frecuencia se necesitan presiones elevadas de por ejemplo 2 a 1500 atmósferas, para las reacciones de polimerización efectuadas en ausencia de disolvente.

Los disolventes o vehículos orgánicos que pueden ser empleados como medios de reacción en el procedimiento de esta invención, incluyen alcanos alifáticos o cicloalcanos, tales como propano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano y semejantes, o compuestos aromáticos hidrogenados, tales como tetrahidronaftaleno o decahidronaftaleno o una parafina líquida o mezcla de parafinas, de alto peso molecular que son líquidas a la temperatura de reacción, o un hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno, xileno y semejantes.

La naturaleza del vehículo o disolvente está suje-



1963

ta a una considerable variación, pero el disolvente debe estar en forma líquida en las condiciones de reacción y ser relativamente inerte a las sustancias reaccionantes y a los productos de reacción. Otros compuestos que pueden ser empleados con buenos resultados incluyen etil benceno, isopropil benceno, etil tolueno, n-propil benceno, los dietil bencenos, mono y dialcohol naftalenos, n-pentano, n-octano, isooctano, metil ciclohexano, esencias minerales y cualesquiera de los otros hidrocarburos inertes bien conocidos.

Esta invención puede ser todavía ilustrada mediante los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen simplemente para fines de ilustración y no tratan de limitar el alcance de la invención a menos que se indique de otro modo de una manera específica.

Ejemplo 1

Como se ha indicado previamente, se pueden preparar polialómeros

2 82326



que exhiben una única combinación de propiedades, polimerizando segmentos cristalinos de alfa-monoolefinas de 2 a 3 átomos de carbono, con segmentos cristalinos preformados de un hidrocarburo alfa monoolefínico diferente que
5 contiene de 2 a 3 átomos de carbono, utilizando un catalizador de polimerización estereoespecífico sólido de gran densidad. Como ilustración, se efectuaron tres ensayos como sigue:

Se purga con propileno un autoclave provisto de medios de agitación, de 310 litros de capacidad, y se carga
10 con 150 litros de esencias minerales. Se cargan en el reactor 20 gramos de hidruro de litio y aluminio, 22 gramos de fluoruro sódico y 80 gramos de tricloruro de titanio, y se añade propileno hasta llevar la presión a 7 kilos/cm². El
15 recipiente se calienta hasta 150° C y se introduce propileno para llevar la presión hasta 31,5 kilos/cm². Al cabo de 6 horas a 31,5 kilos/cm² y 150° C, se evacua el propileno sin reaccionar y se vuelve a poner a presión el recipiente hasta 3,5 kilos/cm² con nitrógeno seco. El agitador
20 se hace funcionar durante 10 minutos, y se evacua el recipiente hasta la presión atmosférica. Este procedimiento se repite hasta que el recipiente ha sido puesto a presión con nitrógeno un total de tres veces. Se introduce etileno gaseoso hasta una presión de 3,5 kilos/cm² y se continúa
25 la polimerización hasta que se alcanza el deseado contenido en etileno.

La solución de polímero se concentra y se extruye el polímero sólido en cordones que se cortan en píldoras. Las píldoras se extraen con hexano durante 12 horas a 60°C.
30 El espectro infrarrojo de cada uno de los ensayos, muestra



los máximos de absorción característicos a 9,6 y entre 13 y 14 micras. Los rendimientos obtenidos en cada uno de los ensayos, juntamente con las propiedades físicas de los polialómeros, se exponene en la siguiente tabla.

5

TABLA

Ensayo n°	1	2	3
% en peso de etileno	0.7	4.1	2.1
10 Caudal a 230° C, utilizando una carga de 2160 g; (ASTM D1238)	9'5	8'4	10'26
Densidad (ASTM D1505-57T)	0.9086	0.8980	0.9038
Temperatura de fragilidad, °C	-7	-40	-24
15 Viscosidad inherente en tetralina, concentración 0,25, a 145° C	1.78	1.81	1.73
Resistencia elástica a la tracción 5 cm/minuto, kilos/cm ²	276'5	194'6	239
Rigidez a la flexión, kg/cm ²	7210	3850	6090
Dureza Rockwell, Escala R	84	48	66
20 Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	4'2	8'75	6'1
Resistencia al impacto de Izod a 23° C (ASTM D255-54T)			
Con muesca	0'06	0'5	0'13
Sin muesca	Se dobla	Se dobla	Se dobla
Cristalinidad del polímero bruto	85	80	82
25 Rendimiento, kilos	46'3	49'9	43'6

Ejemplo 2

Los polialómeros que comprenden menos de 1% en peso de etileno polimerizado, exhiben propiedades de fragilidad

30



a baja temperatura completamente inesperadas. Para ilustrar esto, se efectúan tres ensayos utilizando el siguiente procedimiento.

Se preparan fácilmente polialómeros que tienen bajo contenido en etileno polimerizado, mediante polimerización en solución a alta temperatura en un sistema reactor continuo en dos etapas. La sección de síntesis del reactor consiste en dos reactores tubulares que funcionan en serie, teniendo cada reactor un volumen de 3040 litros. En el primer reactor se cargan 1 parte en peso de hidruro de litio y aluminio, 4 partes en peso de tricloruro de titanio y 1,1 partes en peso de fluoruro sódico, en 60 partes en peso de esencias minerales. El efluente del primer reactor se introduce en el segundo reactor, en el que se añade etileno a la velocidad requerida para producir el polialómero deseado. Las condiciones del reactor para estos ensayos son las siguientes:

TABLA

	<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2</u>	<u>Ensayo 3</u>
Alimentación de catalizador, kg/hora	0'05	0'08	0'09
Temperatura, °C			
Primer reactor	155	163	151
Segundo reactor	166	162	160
Presión del reactor, kilos/cm ²			
Primer reactor	70	70	70
Segundo reactor	70	70	70
Contenido en sólidos, % en peso			
Primer reactor	31	33	35
Segundo reactor	35	33	36
Alimentación de etileno, kgs/hora			
Primer reactor	0	0	0
Segundo reactor	0'55	0'16	0'32



(continuación de la tabla anterior)

	<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2</u>	<u>Ensayo 3</u>
Polialómero producido, kilos/día	1766	680	1280

5 La solución procedente del segundo reactor se concentra y se extruye el polímero en cordones, se enfría en un baño de agua y se corta en píldoras. Las píldoras se extraen con hexano a 65-69° C, durante 12 horas, y se secan. El contenido en etileno se determina fácilmente sobre una muestra

10 sólida, es decir una película delgada, utilizando el análisis infrarrojo. Los polialómeros producidos de acuerdo con los procedimientos arriba indicados, tienen las siguientes propiedades.

15 TABLA

Ensayo n°	1	2	3
% en peso de etileno	0.56	0.46	0.55
Caudal a 230° C, utilizando 2.160 g de carga; (ASTM D1238)	34'05	7'7	9'8
20 Densidad (ASTM D1505-57T)	0.9077	0.9084	0.9115
Temperatura de fragilidad, °C	-3	-4	-6
Viscosidad inherente en tetralina, 0,25 concentración, a 145° C	1.58	1.93	1.92
25 Resistencia elástica a la tracción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	271'6	277'2	319'2
Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	7378	8631	9660
Dureza Rockwell Escala R	90	92	89
Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1822-51T)	4'7	4'9	4'5

30



(continuación de la tabla anterior)

Ensayo nº	1	2	3
Resistencia al impacto, Izod a 23°C (ASTM D256-54T)			
Con muesca	0'03	0'05	0'03
Sin muesca	Se dobla	Se dobla	Se dobla
5 Contenido en cenizas, % en peso	0'007	0'003	0'002

Ejemplo 3

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, utilizando un catalizador que comprende 0,35 partes en peso de metil litio, 0,5 partes en peso de hidruro de litio y aluminio, 4 partes en peso de tricloruro de titanio, 1,1 partes en peso de fluoruro sódico en 60 partes en peso de esencias minerales, y en las siguientes condiciones de reacción:

15

TABLA

	<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2</u>	<u>Ensayo 3</u>
20 Alimentación del catalizador, kilos/hora	0'11	0'09	0'11
Temperatura, °C			
Primer reactor	165	163	156
Segundo reactor	171	168	174
Presión en el reactor, kilos/cm ²			
Primer reactor	70	70	70
Segundo reactor	70	70	70
25 Contenido en sólidos, % en peso			
Primer reactor	28	32	33
Segundo reactor	31	33	35
Alimentación de etileno, kilos/hora			
Primer reactor	0	0	0
Segundo reactor	0'9	1'1	1'4
30 Polialómero producido, kilos/día	1453	1332'5	1305'3



Los polielómeros producidos muestran los máximos de absorción infrarroja característicos a 9,6 y entre 13 y 14 micras, y poseen las siguientes propiedades.

5

T A B L A

Ensayo n°	1	2	3
% en peso de etileno	1.50	1.93	2.37
Caudal a 230° C, utilizando una carga de 2160 g. (ASTM D1238)	10'8	12'7	6'6
Densidad (ASTM D1505-57T)	0.9067	0.9040	0.9048
Temperatura de fragilidad, °C	-12	-16	-22
Viscosidad inherente en tetralina 0,25 conc. a 145° C	1.79	1.72	1.86
Resistencia elástica a la tracción, 5cm/minuto, kilos/cm ²	260'4	242'9	246'4
Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	6734	6587	6237
Dureza Rockwell, Escala R	74	72	69
Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	5'39	6'3	7'7
Resistencia al impacto de Izod a 23° C (ASTM D256-54T)			
Con muesca	0'04	0'04	0'07
Sin muesca	Se dobla	Se dobla	Se dobla
Contenido en cenizas, % en peso	0.001	0.002	0.001

25

Ejemplo 4

Como se ha señalado en lo que antecede, los intentos de "forzar" en un polialómero más etileno del que puede ser incorporado en las cadenas polímeras preformadas, da como resultado un polímero que exhibe propiedades muy pobres en comparación con las de un polialómero que contiene una

30



cantidad correspondiente de etileno polimerizado. Un polímero como éste no exhibe la relación lineal de contenido de etileno a densidad y punto de fragilidad, característica de los polialómeros. Para ilustrar esto, se efectúan dos ensayos (Ensayos 1 y 2) utilizando las condiciones del reactor expuestas en el Ejemplo 3, con la excepción de que la velocidad de alimentación de etileno se aumenta hasta 2'3 kilos por hora para el Ensayo 1 y 2'7 kilos por hora para el Ensayo 2. Se efectúa otro ensayo (Ensayo 3) utilizando el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que se aumenta la velocidad de alimentación de etileno hasta 4,54 kilos por hora. Los polímeros resultantes tienen las propiedades expuestas en la siguiente tabla:

TABLA

Ensayo nº	1	2	3
% en peso de etileno	3	3.4	4.6
Caudal a 230° C, utilizando una carga de 2160 g. (ASTM D1238)	8'7	6'5	35'3
Densidad (ASTM D1505-57T)	0.9081	0.9051	0.9046
Temperatura de fragilidad, °C	-20	-14	-6
Viscosidad inherente en tetralina, 0,25 conc. a 145° C.	1.92	1.91	1.28
Resistencia elástica a la tracción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	261'8	237'3	215'6
Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	7014	5390	5670
Dureza Rockwell, Escala R	76	67	63
Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	4'9	5'46	3'78

28932



(continuación de la tabla anterior)

Ensayo n°	1	2	3
Resistencia al impacto de Izod a 23° C (ASTM D256-54T)			
Con muesca	0'1	0'08	0'04
Sin muesca	Se dobla	Se dobla	Se sobla

5

De un examen de la tabla anterior, se puede ver que la polimerización "forzada" da como resultado un polímero que se distingue fácilmente de un polialómero, basándose en las ecuaciones de la densidad y temperatura de fragilidad expuestas aquí. Además, se pueden distinguir también los polialómeros por la ausencia de homopolímero de etileno que puede ser demostrada, por ejemplo, mediante técnicas de fraccionamiento conocidas para los expertos en la técnica.

10

15

Ejemplo 5

Los polialómeros se preparan preferiblemente mediante polimerización inicial de propileno, seguida por la polimerización de etileno. Sin embargo, se puede polimerizar inicialmente etileno, polimerizando subsiguientemente el propileno. Así se carga un reactor de 310 litros con 150 litros de esencias minerales, que contienen una carga de catalizador de 20 gramos de hidruro de litio y aluminio, 22 gramos de fluoruro sódico y 80 gramos de tricloruro de titanio. Se polimeriza etileno a 3,5 kilos/cm² durante 20 minutos, y se descarga el reactor hasta la presión atmosférica. Se introduce propileno mediante bombeo, hasta una presión de 31,5 kilos/cm², y se polimeriza a 150° C durante 6 horas. Se concentra la solución y se extruye el polial-

20

25

30



ómero en cordones, se enfría, se corta en píldoras, y se extrae con hexano durante 12 horas a 65-69° C. El polialómero exhibe máximos de absorción a 9,6 y 13,9 micras, y posee las siguientes propiedades:

5

TABLA

Propiedades

	% en peso de etileno	2.2
10	Caudal a 23° C, utilizando una carga de 2160 gramos (ASTM D1238)	11'0
	Temperatura de fragilidad, °C	-26
	Densidad (ASTM D1505-57T)	0.9029
	Viscosidad inherente en tetralina, 0,25 conc. a 145° C	1.69
15	Resistencia elástica a la tracción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	240'8
	Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	6244
	Dureza Rockwell, Escala R	64
	Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	5'6
20	Resistencia al impacto Izod a 23° C (ASTM D256-54T)	0'12
	Con muesca	
	Sin muesca	Se dobla
	Cristalinidad del polímero total	86

25

Ejemplo 6

Los polialómeros exhiben una combinación única de propiedades físicas que es claramente superior a la de los copolímeros de propileno y etileno o a la de las mezclas de polipropileno cristalino con polietileno cristalino. Ade-

30



más, los polialómeros se distinguen fácilmente de tales mezclas de copolímeros y homopolímeros, basándose en la densidad y en el punto de fragilidad. Para ilustrar esto:

5 Se carga un autoclave provisto de medios de agitación, de 310 litros de capacidad, con 150 litros de esencias minerales, 20 gramos de hidruro de litio y aluminio, 22 gramos de fluoruro sódico y 80 gramos de tricloruro de titanio. Se polimeriza una mezcla de 98 partes de propileno y 2 partes de etileno en volumen, a 31,5 kilos/cm² y
10 150° C, durante 12 horas. La solución de polímero se filtra y se concentra, y se extrae el copolímero con hexano durante 12 horas a 60° C. El rendimiento es de 53'6 kilos de copolímero de propileno y etileno.

15 El mismo reactor de 310 litros de capacidad, se carga con disolvente y catalizador como se ha indicado arriba. Se polimeriza propileno a 31,5 kilos/cm² y 150° C durante 12 horas. Sin descargar el reactor, se introduce etileno hasta una presión de 33'3 kilos/cm², y se continúa la polimerización durante 15 minutos. Se filtra y se concentra
20 la solución de polímero, y se extrae el polialómero con hexano durante 12 horas a 60° C. La cristalinidad del polialómero total es del 86%, y el rendimiento de polialómero extraído con hexano es de 43 kilos.

25 Las propiedades físicas de los polímeros arriba indicados, se exponen en la siguiente tabla. Como comparación, se exponen también las propiedades de una mezcla de 2,5% en peso de polietileno lineal (índice de fusión 0,25 densidad 0,970) y 97,5 por ciento en peso de polipropileno.



TABLA

	<u>Polialómero</u>	<u>Copolímero</u>	<u>Mezcla</u>
	2.6	2.8	2.5
5			
	10'3	9'1	9'5
	0.9025	0.8732	0.9115
	-25	-32	+ 3
10			
	1.80	1.78	1.82
	242'9	147	318'5
	5985	3080	9814
	65	45	93
15			
	8'75	8'4	2'38
	0'13	0'48	0'03
	Se dobla	Sedobla	24.6
20			

Ejemplo 7

Los polialómeros se caracterizan por una viscosidad inherente en tetralina a 145°C, no superior a 2,4. A viscosidades inherentes por encima de este nivel, las propiedades del polímero, especialmente para aplicaciones de moldeado, son seriamente empeoradas. Para ilustrar esto:

Se purga con propileno un autoclave, provisto de medios de agitación, de 310 litros de capacidad, y se carga con 150 litros de esencias minerales y catalizador que con-



tiene 30 gramos de hidruro de litio y aluminio, 22 gramos de fluoro sódico y 80 gramos de tricloruro de titanio. El polipropileno se polimeriza a una presión de 31,5 kilos /cm² y 150° C durante 12 horas. Se descarga el propileno sin reaccionar, y se introduce etileno gaseoso hasta una presión de 3,5 kilos/cm². La polimerización se continúa a 150° C durante 30 minutos. El reactor se descarga en un tanque de mezclado que contiene 150 litros de isobutanol. Se lava cuatro veces el polímero con isobutanol a 100° C. El rendimiento es de 54,5 kilos de polímero con una viscosidad inherente en tetralina a 145° C, de 2,96.

No tienen éxito los intentos para moldear por inyección una muestra incluso a la máxima temperatura del cilindro de 315° C. Así, la muestra humea excesivamente, se decolora gravemente y no es capaz de llenar el molde. Por lo tanto, las características de elaboración de un polímero como éste, lo hacen prácticamente inútil, especialmente para aplicaciones de fibras y películas.

Con el fin de obtener las propiedades físicas del polímero preparado de acuerdo con el procedimiento arriba indicado, es necesario moldear por compresión muestras a 190° C, durante 15 minutos. Las propiedades son las siguientes:

25

TABLA

% en peso de etileno	3.4
Caudal a 230° C utilizando una carga de 2160 gramos (ASTM D1238)	1'9
Densidad (ASTM D1505-57T)	0.8991

30



(continuación de la tabla anterior)

	Temperatura de fragilidad, °C	-43
	Viscosidad inherente en tetralina, 0,25 conc., a 145° C	2.96
5	Resistencia elástica a la tracción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	220'5
	Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	4298
	Dureza Rockwell, Escala R	62
	Resistencia al impacto por trac- ción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	No se rompe
10	Resistencia al impacto Izod a 23° C (ASTM D256-54T)	
	Con muesca	5'25
	Sin muesca	Se dobla

De la comparación de las propiedades arriba indica-
das con las que exhiben los polialómeros que tienen un con-
tenido comparable de etileno polimerizado, puede verse que
este último, además de ser más fácilmente elaborable, exhibe
una combinación de propiedades verdaderamente distinta
y superior.

Se prefieren los polialómeros para muchas aplica-
ciones, en virtud de su muy excelente combinación de pro-
piedades físicas, que incluyen, por ejemplo, puntos de fra-
gilidad muy bajos. En virtud de estas propiedades mejora-
das pueden ser utilizados como substitutos del polipropi-
leno cristalino en aplicaciones en las que son de importan-
cia sus puntos de fragilidad bajos. Los polialómeros poseen
muchas ventajas en usos específicos. Por ejemplo, en fibras
y monofilamentos los polialómeros son superiores al polipropi-
leno cristalino en que se estiran menos y suministran fi-
lamentos más tenaces que dan como resultado menos roturas
cuando se hilan los deniers más finos. Tales fibras y fi-



lamentos pueden ser fabricados en diversos deniers y secciones transversales, y encuentran uso como fibra cortada o mechas e hilados de filamento continuo o de fibra textil, voluminoso o no. Estas fibras, filamentos, estopas e hilados de polialómero, encuentran uso en aplicaciones textiles, alfombras, tejidos industriales, hojas, filtros (incluyendo filtros para cigarrillos) y otras diversas aplicaciones para las que los hacen particularmente útiles la combinación de propiedades única, característica de los polialómeros. En películas, los polialómeros tienen tenacidad al desgarre y resistencia al impacto superiores, mientras exhiben propiedades ópticas excelentes. Estas mismas ventajas se aplican también a la base de cinta magnética y de película fotográfica preparada a partir de polialómeros. En el recubrimiento de conductores y en el encamisado de cables, los polialómeros ofrecen la ventaja de mejores resistencia al impacto, alargamiento, resistencia a la rotura por esfuerzo y tenacidad a baja temperatura. Las mismas ventajas puede ser alcanzadas cuando los polialómeros se empleen para recubrir papel, así como para otros recubrimientos de superficie y laminados, tanto con materiales fibrosos como con no fibrosos, tales como laminados con otras resinas sobre otros polialómeros o con hojas finas o semejantes. Una ventaja muy significativa de los polialómeros en los artículos moldeados y extruídos, es su resistencia al impacto y tenacidad a baja temperatura mejoradas. En todos los usos anteriormente mencionados, la facilidad de elaboración de los polialómeros es una ventaja importante sobre muchos de los polímeros sólidos de alto peso molecular conocidos en la técnica anterior, por ejemplo, polietileno



de gran densidad.

Los polialómeros descritos aquí pueden ser estabilizados con una diversidad de antioxidantes solos o en mezcla. Así, por ejemplo, se pueden emplear con buenos resultados los ditiocarbamatos de N,N-dialcoholo, salicilatos de fenil alcoholo, N,N-difenil-p-fenilenodiaminas, 2-hidroxi benzofenonas o hidroxitoluenos butilados y semejantes. Antioxidantes específicos que pueden ser empleados, incluyen 4,4'-butilideno-bis(6-butilo terciario-meta-cresol), tiodipropionato de 3,3'-dilaurilo, p-aminofenol N-butilado, N,N'-butilo disecundario-p-fenilenodiamina, 2,2-butilo dterciario-p-cresol, 2,6-butilo dterciario-4-metil fenol, disalicilal propileno di-imina, N,N-disalicilideno-1,2-diaminopropano, N,N'-di(1-metil heptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-di-2-octil-p-fenilenodiamina, N,N'-di(1-etil-3-metil pentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-di-3(5-metil heptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-di-3(5-metil heptil)-p-fenilenodiamina, N-1,N-3 dioleoldietileno triamina, ácido cresílico, diacetona alcohol, isopropanol, tolueno, xilenos mixtos, hidroxianisol butilado, hidroxitolueno butilado, galato de propilo, ácido cítrico, propilén-glicol, aceite vegetal, silicoaluminato sódico, glicéridos mixtos, monooleato de glicerilo, adipato de diisobutilo o sus mezclas. Una mezcla sinérgica particularmente eficaz es una que comprende tiodipropionato de dilaurilo con 4,4'-butilideno-bis(6-butilo terciario-meta-cresol), o hidroxitolueno butilado. Se pueden añadir jabones metálicos, tales como estearato cálcico, preferiblemente en concentraciones de 1 por ciento o menos, para aumentar la estabilidad y mejorar las propiedades de separación del molde de los polialómeros. También pueden



añadirse agentes de deslizamiento, tales como oleamidas
o erucilamida o agentes de antibloqueo, tales como síli-
ce coloidal, particularmente cuando los polialómeros han
de ser utilizados para la formación de películas. Además,
5 se pueden añadir a los polialómeros pigmentos, extendedo-
res, resinas, plastificantes o cargas, como por ejemplo
óxidos de titanio, cauchos de butilo, hidróxido cálcico o
silicatos. Además, los polialómeros pueden ser térmicamen-
te degradados a temperaturas por encima de sus temperatu-
ras críticas, para formar productos utilizables. También
10 pueden ser preparados polímeros líquidos y céreos de bajo
peso molecular, que muestran una adaptabilidad excelente
para usos especializados. Los polialómeros se utilizan tam-
bién como materiales para envolver, como recipientes para
15 flúidos, como productos para flúidos o artículos semejantes.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Estados Unidos de América el 13 de Noviembre de 1961, ba-
jo el número 152.001, se acoge a los beneficios del artí-
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
25 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1.- Un procedimiento para la preparación de un po-
límico cristalino sólido a partir de las alfa-monoolefinas
30 etileno y propileno, que comprende polimerizar inicialmente



una de dichas alfa-monocolefinas para obtener un polímero preformado, polimerizar la otra alfa-monocolefina en presencia de dicho polímero preformado hasta que se forme un polímero que contiene 93 a 99,9% en peso, aproximadamente, de propileno polimerizado que está sustancialmente exento de homopolímero y que tiene una viscosidad inherente en tetralina a 145°C, no mayor de 2,4, realizándose dicha polimerización a una temperatura en la gama de 130 a 300°C, aproximadamente, una presión en la gama de 1 a 2.000 atmósferas, aproximadamente, y en presencia de un catalizador sólido de polimerización a alta temperatura y estereoespecífico.

2.- El procedimiento del punto 1 en el cual la polimerización en presencia de polímero preformado se realiza en ausencia sustancial de alfa-monocolefina usada para polimerización inicial.

3.- El procedimiento de los puntos 1 ó 2, en el cual la polimerización de la otra alfa-monocolefina en presencia del polímero preformado se realiza hasta que se obtenga un polímero que contiene 99,9% en peso, aproximadamente, de propileno polimerizado sustancialmente exento de homopolímero y con una viscosidad inherente en tetralina a 145°C, no mayor de 2,4, realizándose dicha polimerización a una temperatura en la gama de 150 a 250°C, aproximadamente, y una presión en la gama de 2 a 1.500 atmósferas aproximadamente.

4.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la alfa-monocolefina que se polimeriza inicialmente para obtener un polímero preformado es propileno.

5.- El procedimiento según el punto 4, en el cual



el etileno se polimeriza en presencia del polímero pre-
formado hasta que se obtenga un polímero que contiene
99,3% en peso, aproximadamente, de propileno polimeriza-
do sustancialmente exento de homopolímero y con una vis-
5 cosidad inherente en tetralina a 145°C no mayor de 2,4
aproximadamente, realizándose dicha polimerización a una
temperatura de unos 150° C, y a presiones que oscilan des-
de unos 3,5 a unos 31,5 kgs/cm². en presencia de un cata-
lizador que comprende hidruro de aluminio y litio, tricloro-
10 ruro de titanio y fluoruro sódico.

6.- El procedimiento del punto 4 en el cual el eti-
leno se polimeriza en presencia del polímero de propileno
preformado hasta que se obtenga un polímero que contiene
97,9% en peso, aproximadamente, de propileno polimerizado
15 sustancialmente exento de homopolímero y con una viscosi-
dad inherente en tetralina a 145° C no mayor de 2,4 reali-
zándose dicha polimerización a una temperatura de unos 150°C
a presiones que fluctúan desde unos 3,5 a unos 31,5 kgs/cm².,
en presencia de un catalizador que comprende hidruro de alu-
20 minio y litio, tricloruro de titanio y fluoruro sódico.

7.- El procedimiento del punto 4 en el cual el eti-
leno se polimeriza en presencia del polímero de propileno
preformado hasta que se forme un polímero que contiene
aproximadamente 95,9% en peso de propileno polimerizado que
25 está sustancialmente exento de homopolímero y que tiene una
viscosidad inherente en tetralina a 145°C no mayor de apro-
ximadamente 2,4, realizándose dicha polimerización a una
temperatura de unos 150° C a presiones que fluctúan desde
aproximadamente 3,5 a aprox. 31,5 kgs/cm² en presencia de
30 un catalizador que comprende hidruro de aluminio y litio,

320



tricloruro de titanio y fluoruro sódico.

5 8.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual el etileno es la alfa-monocolefina que se polimeriza inicialmente para obtener un polímero pre-

10 9.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 8, en el cual el catalizador de polimerización sólido y estereoespecífico, para alta temperatura, comprende (1) litio metálico, hidruro de aluminio y litio o mezclas de los mismos y (2) un cloruro subvalente de titanio, vanadio, cromo, molibdeno o tungsteno.

15 10.- El procedimiento del punto 9 en el cual el catalizador de polimerización a alta temperatura, sólido y estereoespecífico comprende una mezcla de litio e hidruro de aluminio y litio con tricloruro de titanio.

20 11.- El procedimiento del punto 9, en el cual el catalizador de polimerización a alta temperatura, sólido y estereoespecífico comprende litio, tricloruro de titanio y fluoruro sódico.

25 12.- Un procedimiento para la preparación de un polímero cristalino sólido a partir de las alfa-mono-olefinas etileno y propileno.

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

282326