

8 ABR. 1963

P.- 24.194

Case A. Div A 105/K



285183

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 16 de Febrero de 1963 con el nº 285.183

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
E.U.A., por:

• MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS FORMADOS
DE α MONO-OLEFINAS POLIMERIZADAS •

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 a con-



diciones 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 a la tracción, alargamiento, resistencia al impacto, dureza y punto de fragilidad necesario para estos usos. Por ejemplo un polímero cristalino que tiene propiedades de fluides 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 reblandecimiento de Vicat de por lo menos 128°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 muesca) de por lo menos 0.08 metros kilos por cm de profundidad de huella, 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 o 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 profun-



didad 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
 5 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
 10 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,
 15 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.
 20

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

25 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos polímeros cristalinos que tienen propiedades específicas significativamente mejoradas, por ejemplo punto de fragilidad, en comparación con los polímeros cristalinos de la técnica anterior.

30 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar

285183



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 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 alomeriano en la química de los

285183



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".

5 Los polialómeros son polímeros cristalinos sólidos, en los que las cadenas polímeras 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 es-
10 tos 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
15 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 embar-
20 go, 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 exhibe 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
25 polímero exhiba una temperatura de fragilidad inferior 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,
30 los copolímeros casuales del tipo descrito en la patente

285183



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 sustanciales 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 ó 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 polímera o de un copolímero del tipo de la técnica anterior, que no exhiba las excelentes propiedades físicas de un polialómero. Los polialómeros pue-



den 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.

10 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 99,9 % y 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 hasta aproximadamente 5 % en peso de etileno polimerizado. Se puede conseguir una gran variación de propiedades físicas específicas, seleccionando apropiadamente 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, 15 20 25 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.

Como ya se ha indicado, los polialómeros que contienen de aproximadamente 93 hasta aproximadamente 99,9 % en

285183



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, peso molecular

5 res (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

10 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-

15 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

20 límeros cristalinos de la técnica anterior mediante análisis infrarrojo. Estos polialómeros exhiben así una absorban- cia infrarroja a 9,6 micras y otra en el margen de aproxima- damente 13 hasta aproximadamente 14 micras. Otros polímeros cristalinos de que se disponía hasta ahora, no exhiben esta

25 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

30

285183



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, exhibe 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,

$$\text{Densidad} = -0,00354 (\% \text{ en peso de etileno}) + 0,9115$$

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.

33183



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

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-monocolefina 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 "forzada" 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 ó amorfos. Un polímero como este exhibe propiedades físicas significativamente inferiores en comparación con un polialómero de contenido de etileno comparable, según se ilustra en el Ejemplo 4 que sigue. Además, del examen del Ejemplo 4 puede verse que la polimerización "forzada" proporciona un polímero que tiene una temperatura de fragilidad más alta, una resistencia al impacto por tracción más baja y una resistencia más baja al impacto de Izod con muesca, que por ejemplo un polialómero que tiene un contenido de etileno polimerizado comparable.

Otra característica particularmente significativa de un polialómero y que puede ser utilizada para distinguirlo de los polímeros y mezclas de polímeros de la técnica ante-



rior, es su temperatura de fragilidad. Se ha encontrado de nuevo como resultado de una extensa investigación, que la temperatura de fragilidad dentro de $\pm 5^\circ \text{C}$, guarda la siguiente relación lineal con el contenido de etileno polimerizado. Así;

5 Temperatura de fragilidad = $11,75 (\% \text{ en peso de etileno}) \pm 5$. 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 distinguirla de de una muestra fundida. Para fines de ilustración, se efectua
10 el cálculo siguiente para un polialómero que contiene 2,1 % en peso de etileno polimerizado.

Temperatura de fragilidad = $11,75 (\% \text{ en peso de etileno}) \pm 5$

$$= -11,75 (2,1) \pm 5$$

15

$$= -19,7$$

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

20

Otras características significativas de los polialómeros son la cristalinidad y la viscosidad inherente. Estos polialómeros exhiben así, por lo general, por lo menos un 80 % de cristalinidad y preferiblemente una cristalinidad de 90 % o más. Esta cristalinidad se determina en el polímero total
25 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 que los polialómeros difieren notablemente del polipropileno cristalino y del polietileno de alta densidad, cuando se so-
30 meten a ciertos ensayos de solubilidad y capacidad de extrac-



ción. Así, los polialómeros exhiben una solubilidad extramadamente elevada en xileno, en comparación con la del polipropileno cristalino y el polietileno de gran densidad, aunque sus solubilidades en hexano y acetato de etilo son comparables a las del polipropileno. Para ilustrar este punto, se exponen en la tabla siguiente datos de solubilidad de varios tipos polialómeros, polipropileno y polietileno de alta densidad, de peso molecular comparable.

TABLA

Polialómeros	Solubilidad	% Extraíbles en	
		Hexano	Acetato de etilo
% de C ₂ H ₄	Xileno		
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	-	-
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>			
	6,1	1,6	0,4
	6,6	1,5	0,6
<u>Polietileno de alta densidad</u>			
	0,7	-	-
	0,9	-	-

Las viscosidades inherentes exhibidas por los polialómeros son de un interés particular para aplicaciones de moldeo. Así, los polialómeros tienen buenas propiedades de fluencia.



cia 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
5 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
10 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
15 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
20 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 solo reactor que tiene zonas de reacción separadas,
25 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 separados dispuestos en serie, pudiéndose realizar alternativamente todo el proceso en un reactor
30 tubular alargado. Los polialómeros pueden ser producidos



tambien 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 polialómeros se prefiere que el propileno sea empleado como monómero en la primera etapa. La cantidad exacta de monómero alimentado después de la primera etapa de la reacción, está 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 molecular deseado del polialómero resultante, y factores similares. Por consiguiente, la cantidad de monómero alimentado en una situación específica, dependerá de la correlación 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" 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, por ejemplo densidad, punto de fragilidad y rigidez, características de un polialómero.

Los catalizadores de polimerización a temperatura elevada estereoespecíficos y sólidos que se emplean en la práctica de esta invención, son una característica importante 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 forman polímeros sólidos de alfa-monocolefinas que exhiben una 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 (1.952), publicada por Handbook Publishers, Inc. en las páginas 56 y 57, por ejemplo.

Los metales de transición incluidos en los Grupos IV-B a VI-B de la tabla periódica, 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 forma 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.

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 catali-

285183



zador de polimerización a temperatura elevada estereoespecífico 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 Periódica, 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 componente a halogenuro metálico de 0,1 : 1 a 12 : 1. En el proceso se en-

205180



plean relaciones molares de halogenuro metálico a tercer
componente en el margen de 0,25 : 0 aproximadamente hasta
1 : 1 aproximadamente, siendo generalmente satisfactorias
relaciones molares en el margen de 0,25 : 1 aproximadamen-
5 te. La concentración del catalizador en el medio de reac-
ción puede ser variada a lo largo de un amplio margen. Por
ejemplo, pueden utilizarse concentraciones de catalizador
de 0,1 por ciento o menos hasta 3 % o más.

La temperatura del procedimiento de polimerización en
10 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 formado
por encima de su punto de fusión, es decir en un procedimien-
to de polimerización en fusión o en solución. Así, la reac-
15 ción de polimerización se realiza generalmente a temperatu-
ras 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° C aproximadamente, aunque son
adecuadas temperaturas de hasta unos 300° C. En la polimeri-
20 zación en solución o en fusión a estas temperaturas elevadas,
se regula fácilmente la viscosidad inherente del polialómero
mediante el rígido control de la temperatura de reacción y,
en una extensión menor, controlando la presión. Sin embargo,
es posible también controlar la viscosidad inherente y el
25 peso molecular, utilizando hidrógeno. Cuando se emplea hi-
drógeno, se pueden utilizar cantidades de hasta 10 % en peso
aproximadamente, basadas en el peso del monomero polimeriza-
ble. Sin embargo, proporcionan generalmente buenos resulta-
dos cantidades en el margen de aproximadamente 500 partes por
30 millón hasta aproximadamente 2 por ciento en peso basadas

285183

en la cantidad de monómero cargado al reactor de polimerización. En la práctica de esta invención se pueden utilizar cantidades de hidrogeno 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 varias 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 y 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 sujeta 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 naftaleno, n-pentano, n-octano, isooctano, metil
5 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
10 simplemente para fines de ilustración y no tratan de limi-
tar el alcance de la invención a menos que se indique de
otro modo de una manera específica.

Ejemplo 1

15 Como se ha indicado previamente, se pueden preparar
polialómeros que exhiben una única combinación de propieda-
des, polimerizando segmentos cristalinos de alfa-monolefinas
de 2 a 3 átomos de carbono, con segmentos cristalinos prefor-
mados de un hidrocarburo alfa-monoclefínico diferente que
20 contiene de 2 a 3 átomos de carbono, utilizando un cataliza-
dor de polimerización estereoespecífico sólido de gran den-
sidad. Como ilustración, se efectuaron tres ensayos como si-
gue:

Se purga con propileno un autoclave provisto de medios
25 de agitación, de 310 litros de capacidad, y se carga con 150
litros de esencias minerales. Se cargan en el reactor 20 gra-
mos de hidruro de litio y aluminio, 22 gramos de fluoruro
sódico y 80 gramos de tricloruro de titanio, y se añade pro-
pileno hasta llevar la presión a 7 kilos/cm². El recipiente
30 se calienta hasta 150° C y se introduce propileno para la-

285180



var 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 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 la polimerización hasta que se alcanza el deseado contenido en etileno.

La solución de polímero se concentra y se extrae el polímero sólido en cordones que se cortan en píldoras. Las píldoras se extraen con hexano durante 12 horas a 60° C. 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 exponen en la tabla siguiente.



TABLA

Ensayo N°	1	2	3
% en peso de etileno	0,7	4,1	2,1
5 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
10 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
15 Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1622-61T)	4,2	8,75	6,1
Resistencia al impacto de Isod a 23° C (ASTM D256-54T)	0,06	0,5	0,13
Con muestra	Se dobla	Se dobla	Se dobla
Sin muestra			
20 Cristalinidad del polímero bruto	85	80	82
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 a 25 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 30 en solución a alta temperatura en un sistema reactor continuo

285183



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>
15 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, kg/cm ²			
Primer reactor	70	70	70
Segundo reactor	70	70	70
20 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
25 Polialómero producido, kilos/día.	1766	680	1280

La solución procedente del segundo reactor se concentra y se extrae 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 sólida, es de-

285183



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

TABLA

Ensayo No	1	2	3
% en peso de etileno	0,66	0,46	0,55
Caudal a 230° C, utilizando 2.160 g de carga; (ASTM D1238)	34,05	7,7	9,8
Densidad (ASTM D1505-57T)	0,9077	0,9084	0,9115
10 Temperatura de fragilidad, °C	-3	-4	-6
Viscosidad inherente en tetra- lina, 0,25 concentración, a 145° C.	1,58	1,93	1,92
Resistencia elástica a la trac- ción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	271,6	277,2	319,2
15 Rigidez a la flexión, kg/cm ²	7378	8631	9660
Dureza Rockwell Escala R	90	92	89
Resistencia al impacto por trac- ción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	4,7	4,9	4,5
Resistencia al impacto; Isod a 23° C (ASTM D256-54T)			
20 Con muesca	0,03	0,05	0,03
Sin muesca	Se dobla	Se dobla	Se dobla
Contenido en cenizas, % en peso	0,007	0,003	0,002

Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, utilizando
 25 un catalizador que comprende 0,35 partes en peso de metal li-
 tio, 0,5 partes en peso de hidruro de litio y aluminio, 4 par-
 tes 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:

285132



TABLA

	<u>Ensayo 1</u>	<u>Ensayo 2</u>	<u>Ensayo 3</u>
5 Alimentación del catalizador, kilos/hora.	0,11	0,09	0,11
Temperatura, °C			
Primer reactor	165	163	166
Segundo reactor	171	168	174
Presión en el reactor, kilos/cm ²			
Primer reactor	70	70	70
Segundo reactor	70	70	70
10 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
15 Polialómero producido, kilos/día.	1453	1332,5	1305,3

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

20

233183



TABLA

Ensayo N°	1	2	3
% en peso de etileno	1,50	1,93	2,37
5 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
10 Resistencia elástica a la tracción, 5 cm/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
15 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

Ejemplo 4

20

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 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

25

30 1 y 2) utilizando las condiciones del reactor expuestas en el

285183



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, kg/cm ²	261,8	227,3	215,6
Regidez 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
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 dobla

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

435183



ausencia de homopolímero de etileno que puede ser demostrada, por ejemplo, mediante técnicas de fraccionamiento conocidas para los expertos en la técnica.

Ejemplo 5

5

Los polialómeros se preparan preferiblemente mediante polimerización inicial de propileno, seguida por la polimerización de etileno. Sin embargo, se puede polimerizar inicialmente el 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 extrae el polialómero en cordones, se enfría, se corta en píldoras, y se extrae con hexano durante 12 horas a 65 - 20 69° C. El polialómero exhibe máximos de absorción a 9,6 y 13,9 micras, y posee las siguientes propiedades:



TABLA

Propiedades

	% en peso de etileno	2,2
5	Caudal a 230° C, utilizando una carga de 2160 gramos (ASTM D1238)	11,0
	Densidad (ASTM D1505-57T)	0,9029
	Temperatura de fragilidad, °C	-26° C
	Viscosidad inherente en tetralina 0,25 conc. a 145°C	1,69
10	Resistencia elástica a 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
15	Resistencia al impacto Ixod a 23°C (ASTM D256-54T) Con muesca	0'12
	Sin muesca	Se dobla
	Cristalinidad del polímero total	86

Ejemplo 6

20 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. Además, 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:

25 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

30

235183



polimeriza una mezcla gaseosa de 98 partes de propileno y 2 partes de etileno en volumen, a 31,5 kilos/cm² y 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.

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 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.

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.

285183



Tabla

	<u>Polialómero</u>	<u>Copolímero</u>	<u>Mezcla</u>	
	% de etileno en peso	2.6	2.8	2.5
5	Caudal a 230°C, utilizando una carga de 2160 g. (ASTM D1238)	10'3	9'1	9'5
	Densidad (ASTM D1505-57T)	0.9025	0.8732	0.9115
	Temperatura de fragilidad, °C	-25	-32	+3
10	Viscosidad inherente en tetralina, 0.25 conc. a 145°C	1.80	1.78	1.82
	Resistencia elástica a la tracción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	242'9	147	318'5
	Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	5985	3080	9814
15	Dureza Rockwell, Escala R	65	45	93
	Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1822-61T)	8'75	8'4	2'38
	Resistencia al impacto Izod a 23°C (ASTM D256-54T)			
	Con muesca	0'13	0'48	0'03
20	Sin muesca	Se dobla	Se dobla	

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 moldeo, 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 contiene 30 gramos de hidruro de litio y aluminio, 22 gramos de

285183



fluoruro sódico y 80 gramos de tricoloruro 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 5 3,5 kilos/cm². La polimerización se continua 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 10 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, 15 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, 20 durante 15 minutos. Las propiedades son las siguientes:



Tabla

	% en peso de etileno	3.4
	Caudal a 230°C utilizando una carga de 2160 gramos (ASTM D1238)	1.9
5	Densidad (ASTM D1505-57F)	0.8991
	Temperatura de fragilidad, °C	-43
	Viscosidad inherente en tetralina, 0.25 conc, a 145°C	2.96
	Resistencia elastica a la tracción, 5 cm/minuto, kilos/cm ²	220*5
10	Rigidez a la flexión, kilos/cm ²	4298
	Dureza Rockwell, Escala R	62
	Resistencia al impacto por tracción, kilos/cm ² (ASTM D1622-61T)	No se rompe
	Resistencia al impacto Izod a 23°C (ASTM D256-54F)	
15	Con muesca	5,25
	Sin muesca	Se dobla

De la comparación de las propiedades arriba indicadas con las que exhiben los polialómeros que tienen un contenido 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 aplicaciones, en virtud de su muy excelente combinación de propiedades físicas, que incluyen, por ejemplo, puntos de fragilidad muy bajos. En virtud de estas propiedades mejoradas pueden ser utilizados como substitutos del polipropileno cristalino en aplicaciones en las que son de importancia sus puntos de fragilidad bajos. Los polialómeros poseen muchas ventajas en usos específicos. Por ejemplo, en fibras y monofilamentos los polialómeros son superiores al polipropileno



1 800 7

crystalino en que se estiran menos y suministran filamentos más tenaces que dan como resultado menos roturas cuando se hilan los deniers más finos. Tales fibras y filamentos 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 únicas, característica de los polialómeros. En películas, los polialómeros tienen tenacidad, resistencia al desgarro y resistencia al impacto superiores, mientras que 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 pueden ser alcanzadas cuando los polialómeros se emplean 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 extruidos, 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 mu-



chos 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 alcohol, N,N-difenil-p-fenilenodiaminas, 2-hidroxi benzofenonas o hidroxi toluenos 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, 2,6-butilo diterciario-p-cresol, 2,6-butilo diterciario-4-metil fenol, disalicilal propileno di-imina, N,N-disalicilideno-1,2-diaminopropeno, 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 dioleildietileno triamina, ácido cresílico, diacetona alcohol, isopropanol, tolueno, xilencos mixtos, hidroxianisol butilado, hidroxitolueno butilado, galato de propilo, ácido cítrico, propilen-glicol, aceite vegetal, silicocaluminato sódico, glicéridos mixtos, monooleato de glicerilo, adipato de diisobutilo e sus mezclas. Una mezcla sinérgica particularmente eficaz es una que comprenden tiodipropionato de dilaurilo con 4,4'-butilideno-bis(6-butilo terciario-meta-cresol), o hidroxi tolueno 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 separa-

285183



ción del molde de los polialómeros. También pueden añadirse
agentes de deslizamiento, tales como oleamidas o erucilami-
da o agentes de antibloqueo, tales como sílice coloidal, par-
ticularmente cuando los polialómeros han de ser utilizados
5 para la formación de películas. Además, se pueden añadir a los
polialómeros pigmentos, extendedores, resinas, plastificantes
o cargas, como por ejemplo óxidos de titanio, caucho de bu-
tilo, hidróxido cálcico o silicatos. Además, los polialómeros
pueden ser térmicamente degradados a temperaturas por encima
10 de sus temperaturas críticas, para formar productos utiliza-
bles. También pueden ser preparados polímeros líquidos y cé-
reos de bajo peso molecular, que muestran una adaptabilidad
excelente para usos especializados. Los polialómeros se utili-
zan también como materiales para envolver, como recipientes
15 para fluidos, como conductos para fluidos o artículos semejan-
tes.

La presente solicitud que corresponde a la presentada
en E. U. A. el 13 de noviembre de 1.961 con el número 152.001
se acoge a los beneficios del artículo 61 del vigente Estatuto
20 sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de artícu-
los formados de α -mono-olefinas polimerizadas, caracteriza-
30 das porque se usa un polímero cristalino sólido, en el cual



las cadenas polímeras comprenden segmentos unidos de propileno homopolimerizado y etileno homopolimerizado, teniendo dicho polímero una viscosidad inherente en tetralina a 145° C de hasta 2,4, una densidad en la gama definida por la expresión $-0,00354(n) \pm 0,9115 \pm 0,002$ donde n es igual al tanto por ciento en peso de etileno polimerizado en el polímero, una temperatura de fragilidad en grados C en la gama definida por la expresión $-11,75 (n) \pm 5 \pm 5$ donde n es como se ha definido antes, un contenido en propileno polimerizado en la gama de 93 aproximadamente a 99,9 por ciento aproximadamente, en peso, y un contenido en etileno polimerizado en la gama de 7 aproximadamente a 0,1 % aproximadamente en peso.

2ª.- Mejoras según se han definido en el punto 1, según las cuales el polímero tiene una viscosidad inherente en tetralina a 145° C en la gama de 0,4 a 2,4, aproximadamente.

3ª.- Mejoras según los puntos 1 ó 2, según las cuales el polímero tiene un contenido en propileno polimerizado en la gama de 95 a 99,5 %, aproximadamente, en peso, y un contenido en etileno polimerizado en la gama de 5 a 0,5 %, en peso, aproximadamente.

4ª.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 3, según las cuales el polímero tiene un contenido de propileno polimerizado de 99 % aproximadamente, en peso, y un contenido de etileno polimerizado de 1 %, en peso, aproximadamente.

5ª.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 3, según las cuales el polímero tiene un contenido de propileno polimerizado de 98 % aproximadamente, en peso, y un contenido en etileno polimerizado de 2 %, aproximadamente, en peso.

6ª.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 3, según las cuales el polímero tiene un contenido en propileno



18

polimerizado de 95 % aproximadamente, en peso, y un contenido en etileno polimerizado de 5 % en peso, aproximadamente.

5 7a.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el polímero tiene una viscosidad inherente de 1,78 aproximadamente, una densidad de 0,9086 aproximadamente, una temperatura de fragilidad de unos -7° C, un contenido en propileno polimerizado de 99,3 % aproximadamente, en peso, y un contenido en etileno polimerizado de 0,7 %, aproximadamente, en peso.

10 8a.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el polímero tiene una viscosidad inherente de aproximadamente de 1,73, y una densidad de aproximadamente 0,9038, una temperatura de fragilidad de unos -24° C, un contenido de propileno polimerizado de aproximadamente 97,9 % en peso, y un contenido en etileno polimerizado de aproximadamente 2,1 % en peso.

15 9a.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el polímero tiene una viscosidad inherente de 1,81, una densidad de aproximadamente 0,8980, una temperatura de fragilidad de aproximadamente -40° C, un contenido de propileno polimerizado de aproximadamente 95,9 %, en peso, y un contenido de etileno polimerizado de aproximadamente 4,1 % en peso.

20 10a.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos formados de ∞ mono-olefinas polimerizadas.

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

285183



Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ABA. 1963

P.A.

Alberto de Echeburu
D.º de Echeburu

285183