

s/ref. Case "1" Khelghatian,  
Jezi and Hague  
O.G. 10.032

298491



298491

PATENTE DE INVENCION

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre :

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUE  
DE PROPILENO Y ETILENO "

-----

Solicitante: AVISUN CORPORATION, una sociedad organizada  
según las leyes del Estado de Delaware, do-  
miciliada en 1345, Chestnut Street, FILADEL-  
FIA, Pensilvania, Estados Unidos de América.

-----

298491

Este invento se refiere a copolímeros en bloque de etileno y propileno, y más particularmente a copolímeros de etileno y propileno que contienen varios bloques de copolímeros de contenido variable en etileno, que tienen una claridad muy superior al polipropileno o a los polímeros en bloque de etileno y propileno, hasta ahora conocidos.

Los copolímeros en bloque de etileno y propileno que consisten de segmentos alternativos de homopolímeros de etileno y propileno han sido descritos por Natta et al. en el Journal of Polymer Science, 34, 542-3, 1959. Tales polímeros se preparan polimerizando primero un monómero, eliminando el monómero que no ha reaccionado, polimerizando luego el segundo monómero, eliminando el segundo monómero y repitiendo el proceso. Tales polímeros en bloque tienen puntos de fragilidad y resistencia al impacto razonablemente buenos, pero son deficientes en resistencia a la tracción en comparación con el polipropileno. La Patente Belga 612.526 se refiere a polímeros en bloque de dos segmentos en los cuales el primer segmento es un homopolímero de propileno y el segundo segmento es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y propileno. Estos polímeros en bloque son superiores a los polímeros descritos por Natta et al. en que poseen bajos puntos de fragilidad y elevada resistencia al impacto, y tienen además resistencias a la tracción que se aproximan a la del polipropileno. Sin embargo, ambos tipos de polímero en bloque, así como también el mismo polipropileno, son algo deficientes en claridad. En películas delgadas, que tienen un espesor de aproximadamente una milésima de pulgada, la falta de claridad no es un problema, puesto que las películas de este espesor parecen al ojo perfectamente claras. Sin embargo, películas y láminas de mayor

298491



espesor son algo oscuras y es muy difícil distinguir el nivel del líquido en botellas fabricadas de este material.

Es objeto de este invento suministrar un copolímero en bloque de etileno y propileno que tenga un bajo punto de fragilidad, elevada resistencia al impacto y resistencia a la tracción próxima a la del polipropileno y que tenga además mucha mayor claridad que cualquiera de los polímeros de olefina que contienen propileno conocidos anteriormente. Nuestro ensayo de la claridad se realiza como sigue. El polímero, cuya claridad se va a ensayar se moldea en láminas de 1/8 de pulgada de espesor. La lámina se coloca luego sobre y en contacto con una copia de una patente norteamericana que tiene un tamaño tipo, el de las patentes publicadas en 1962. Si el tipo, visto a través de la lámina, no parece ser en absoluto borroso, se da a la lámina la clasificación de claridad de 1. Si el tipo parece ser ligeramente borroso, pero todavía puede leerse fácilmente, la clasificación de claridad es 2. Si el tipo parece ser más borroso que lo que aparece visto a través de una lámina con clasificación de claridad de 2, pero puede leerse todavía sin gran dificultad se da a la lámina una clasificación de claridad de 3. Empleando una lámina con una clasificación de claridad de 4, el tipo es completamente borroso y es difícil de leer. Visto a través de una lámina con clasificación de claridad de 5, el tipo es muy borroso y puede distinguirse sólo con gran dificultad. Con una lámina de clasificación de claridad 6, el tipo no puede distinguirse en absoluto. Los copolímeros en bloque del presente invento tienen en su mayor parte claridades de 1, aunque algunos, particularmente aquellos con un elevado contenido de etileno, pueden tener clasificaciones de claridad de 2. En contraste, el polipropileno tiene una clasificación de claridad de 3 y los polímeros en bloque anteriores tienen clasificaciones de claridad de 4 a 6.

298491

De acuerdo con el presente invento, polimerizamos primero una alimentación rica en propileno que contiene de alrededor de 1,5 % a alrededor de 5 % de etileno durante un tiempo determinado. Esta alimentación se interrumpe luego, y una segunda alimentación, que es más rica en etileno se pasa al reactor y se polimeriza en la misma extensión que el primer copolímero formado. Este procedimiento puede repetirse varias veces para obtener un polímero, que tenga un cierto número de segmentos en el cual los segmentos numerados como impares constan de un copolímero al azar rico en propileno y los segmentos numerados como pares constan de un copolímero al azar más rico en etileno que los segmentos numerados como impares. La segunda alimentación puede contener de 20 % a 100 % de etileno, siendo el resto propileno, pero incluso cuando la alimentación es 100 % de etileno, los segmentos de numeración par serán copolímeros, puesto que el reactor contendrá propileno, que no ha reaccionado, durante los periodos en que la alimentación es etileno. La cantidad total de etileno introducida será suficiente para obtener de alrededor de 4 % a alrededor de 20 % de etileno en el producto total.

El catalizador empleado en la copolimerización no es crítico, y puede ser cualquier catalizador conocido para polimerizar el propileno en un polímero isotáctico. Tales catalizadores incluyen haluros de los metales de transición en combinación con compuestos organometálicos de los metales de los Grupos I-III, tales como la combinación del tricloruro de titanio y monocloruro de trietil-aluminio o dietil-aluminio. Muchos ejemplos de tales catalizadores se dan en las páginas 350-367 de "Polímeros de adición Lineales y Estereoregulares" de Gaylord y Mark, Interscience Publisher, 1959, cuyo contenido se incorpora aquí para referencia. Preferimos, sin embargo, emplear catalizadores que contengan como tercer componente un compuesto de coordinación como un éter,



298491

9 APR

una amina, un compuesto de amonio cuaternario o un alcoxi silano, en combinación con tricloruro de titanio y un dihaluro de alquil-aluminio o un monohaluro de dialquil-aluminio, puesto que estos sistemas de catalizador producen un porcentaje más pequeño del sub-  
5 producto de polímero soluble en pentano que los sistemas de catalizador no coordinados. Ejemplos de tales sistemas de catalizador de tres componentes son el tricloruro de titanio, cloruro de dietil-aluminio y éter dimetílico de dietilenglicol; tricloruro de titanio, dicloruro de etil-aluminio y trietilendiamina; tricloruro de titanio,  
10 cloruro de dietil-aluminio y trietilamina; tricloruro de titanio, dicloruro de etil-aluminio y metil tetrahidrofurano; o tricloruro de titanio, dicloruro de etil-aluminio y ortosilicato de etilo. En estos sistemas la relación atómica de aluminio a titanio deberá ser de alrededor de 0,2:1 a 10:1, y, si un ulterior compuesto de coordi-  
15 nación se emplea como un componente del catalizador, la relación molar del compuesto de aluminio al compuesto de coordinación deberá ser de alrededor de 5:4 a alrededor de 6:1, excepto en el caso de diéteres de glicol, en cuyo caso la relación molar del compuesto de aluminio al éter de glicol estará en el intervalo de 200:1 a alrededor de  
20 30:1.

Entre los disolventes inertes preferidos para la reacción se incluyen los hidrocarburos saturados tales como hexano, heptano, u octano; aunque pueden emplearse también hidrocarburos saturados de punto de ebullición más elevado, olefinas distintas de las olefinas terminales e hidrocarburos aromáticos. Las condiciones de la reacción inclu-  
25 yen temperaturas que oscilan de la temperatura ambiente a 250° F, con preferencia en la proximidad de 160° F y presiones de la atmosférica a 500 psig, con preferencia de 60 psig a 150 psig. Si se desea, puede añadirse una pequeña cantidad de hidrógeno al reactor para controlar la

298491

velocidad del flujo. Para que aquellos peritos en la materia puedan comprender más completamente la naturaleza de nuestro invento y la manera de realizarlo, se dan los siguientes ejemplos.

5 Las propiedades físicas de los polímeros de los ejemplos se determinaron como sigue: velocidad de flujo por el procedimiento señalado para determinar el índice de fusión de polietileno en ASTM D 1238-57T, excepto que se empleó temperatura de 230°C; resistencia a la tracción por ASTM D 1822-61T; punto de fragilidad por ASTM D746-57T; impacto Izod por ASTM D256-56; resistencia a la tracción, límite de fluencia, módulo de tracción y % de alargamiento por ASTM 10 D638-58T; y módulo de flexión por ASTM D790-59T.

#### Ejemplo I

15 La copolimerización se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Por un reactor a presión provisto de dispositivos de agitación se hizo pasar nitrógeno y se llenó parcialmente con hexano. El catalizador, que constaba de cloruro de dietil-aluminio, tricloruro de titanio y éster dimetílico del dietilenglicol en una relación molar de 2:1:0,3 se añadió luego en una cantidad tal que el 20 hexano contenía 0,035 gramos de tricloruro de titanio por 100 cc. de hexano. El contenido del reactor se llevó a continuación a una temperatura de 160°F, se añadió hidrógeno en una cantidad de 22 partes por millón en peso basado en el peso del hexano, y una mezcla de 3 moles % de etileno y 97% de propileno se sometió a la presión de 75 psig. La 25 polimerización comenzó inmediatamente y se continuó durante 12 minutos, manteniendo la presión constante por adición de la mezcla. Esta alimentación se interrumpió entonces y una segunda alimentación que constaba de etileno solamente se sometió a presión en el reactor durante 1 minuto, después de lo cual se reanudó el flujo de la primera alimen

298491,9



tación al reactor. Esto se repitió varias veces, siendo el ciclo completo de polimerización como sigue:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	12
2ª	1
1ª	25
2ª	3
1ª	47
2ª	3
1ª	52
2ª	4
1ª	20

La reacción se detuvo entonces por la adición de metanol, y se recuperó un polímero sólido cristalino de los productos de reacción por filtración.

Ejemplo II

Se siguió el procedimiento del ejemplo I, excepto que el ciclo de polimerización fué:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	14
2ª	3
1ª	17
2ª	3
1ª	26
2ª	7
1ª	26
2ª	8
1ª	16

Los productos fueron tratados como en el ejemplo I.

# 298491

### Ejemplo III

Se siguió el mismo procedimiento, en el siguiente ciclo. Se emplearon 20 p.p.m. de hidrógeno.

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	20
2ª	8
1ª	27
2ª	15
1ª	45
2ª	19
1ª	56

### Ejemplo IV

Se siguió el mismo procedimiento general que en los ejemplos anteriores, excepto que la segunda alimentación consistía de una mezcla de 26% de etileno y 74 % de propileno. El hidrógeno estaba presente en la cantidad de 18 p.p.m. El ciclo de polimerización fué como sigue:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	13
2ª	9
1ª	12
2ª	7
1ª	16
2ª	18
1ª	25
2ª	24
1ª	30

298491



Ejemplo V

Las alimentaciones y concentraciones de hidrógeno fueron las mismas que en el ejemplo IV, pero se empleó la siguiente polimerización

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	31
2ª	18
1ª	5
2ª	13
1ª	3
2ª	13
1ª	6
2ª	23
1ª	1

Ejemplo VI

Se siguió el mismo procedimiento general que en los ejemplos precedentes excepto que la segunda alimentación fue una mezcla de etileno y propileno conteniendo 51 moles por ciento de etileno, y el hidrógeno se añadió inicialmente en la cantidad de 22 p.p.m. Se empleó el siguiente ciclo de polimerización:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	10
2ª	2
1ª	14
2ª	2
1ª	29
2ª	3
1ª	50
2ª	3
1ª	22

2 98491

Ejemplo VII

Se repitió el ejemplo VI, empleando el siguiente ciclo de polimerización:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	7
2ª	4
1ª	4
2ª	3
1ª	9
2ª	3
1ª	8
2ª	4
1ª	4

Ejemplo VIII

Se repitió el ejemplo VI, excepto que se empleó el siguiente ciclo de polimerización, con 18 p.p.m. de hidrógeno:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	11
2ª	6
1ª	5
2ª	3
1ª	5
2ª	4
1ª	5
2ª	4
1ª	3

Ejemplo IX

Se siguió el procedimiento de los ejemplos anteriores, excepto que la segunda alimentación fue una mezcla de etileno-propileno conteniendo 72 moles. % de etileno y se empleó el siguiente

298491



9 APR

ciclo de polimerización, con 20 p.p.m. de hidrógeno:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	17
2ª	31
1ª	50
2ª	96

Ejemplo X.

Se repitió el ejemplo IX excepto que se empleó el siguiente ciclo de polimerización:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	34
2ª	31
1ª	36
2ª	31
1ª	80

Ejemplo XI

Se siguió el procedimiento general de los ejemplos anteriores excepto que la segunda alimentación fué una mezcla de etileno y propileno conteniendo 79 moles % de etileno. Se empleó el siguiente ciclo de polimerización:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	17
2ª	23
1ª	10
2ª	9
1ª	7
2ª	17
1ª	18
2ª	20
1ª	6

298491

Ejemplo XII

En este caso las condiciones de la reacción fueron temperatura 160°F y presión del propileno 75 psig. El catalizador fué un complejo de dicloruro de etil-aluminio, tricloruro de titanio y ortosilicato de etilo en una relación molar de 2:1:0,65. La concentración de tricloruro de titanio en el disolvente hexano fué 0,07 gramos por 100 cc. La primera alimentación fué de 2,5 moles por ciento de etileno y 97,5 moles por ciento de propileno, la segunda alimentación fué 71 moles por ciento de etileno y 29 moles por ciento de propileno. Se emplearon 17 p.p.m. de hidrógeno. El ciclo de polimerización fué como sigue:

<u>Alimentación</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
1ª	104
2ª	16

Las propiedades del producto completo de la polimerización de los ejemplos y de la porción insoluble en pentano a ebullición se dan en la siguiente tabla.

502

TABLA I

Ej.	PT	%PS	VF	Claridad	PF	II	RT	D	RT'	%A	MT	MF
1	5,5	12	3,0	1	+4,5	0,63	29,8	3900	4300	377	137,000	144,000
2	9,1	27	3,1	1	-2,0	0,61	46,7	3600	4100	382	109,000	118,000
3	11,5	30	1,8	2	-9,0	1,30	47,3	3500	4300	376	106,000	120,000
4	4,0	18	2,0	1	-2,0	0,89	52,7	3700	4800	421	87,000	110,000
5	9,1	25	2,1	2	-13,8	1,33	66,6	3200	4100	389	73,000	108,000
6	4,2	10	3,0	1	+6,5	0,51	24,7	4300	4800	471	125,000	SD
7	5,7	26	2,9	1	-9,0	0,95	68,9	3200	4400	438	73,000	90,000
8	15,0	38	1,6	1	-12,0	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
9	7,5	14	2,9	2	-3,0	0,55	21,8	4000	4900	411	116,000	SD
10	15,2	33,6	0,9	2	-7,0	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
11	21,2	62	1,3	2	-15,5	SD	SD	SD	SD	SD	SD	SD
12	5,8	19	1,9	2	-1,8	SD	42	SD	SD	SD	SD	SD

PT - Producto total

PS - Porción de producto soluble en pentano

VF - Velocidad de flujo

PF - Punto de fragilidad

II - Impacto Izod

RT - Resiliencia a la tracción

D - Deformación, psi 1,0"/min.

RT' - Resistencia a la tracción, psi 1,0"/min

A - % de alargamiento 1,0"/min

MT - Módulo de tracción

MF - Módulo de flexión

298491



298491

298491



5. En otro experimento se polimerizaron alternativamente etileno y propileno para obtener un polímero que tiene cuatro bloques cada uno de etileno y propileno, y un contenido de etileno de 14,5 %. El reactor se purgó con nitrógeno después de que cada monómero había sido polimerizado para separar el monómero que no había reaccionado y evitar la presencia de algún copolímero al azar en el producto. El producto tiene un punto de fragilidad de  $-6^{\circ}\text{C}$  y un límite de fluencia de 3290, pero tiene una clasificación de claridad de 6.

10. En todavía otro experimento se obtuvo un copolímero en bloques que terminal polimerizando primero propileno solo en las condiciones de los ejemplos anteriores, durante 85 minutos, seguido de la polimerización de una segunda alimentación de una mezcla de etileno y propileno conteniendo 23% de etileno durante 85 minutos. El producto total que contiene 8,4% de etileno y la porción insoluble en pentano tiene un punto de fragilidad de  $-13,5$  y una resiliencia a la tracción de 94, pero tiene una clasificación de claridad de 5.

20. Se repitió el procedimiento excepto en que se emplearon 20 p.p.m. de hidrógeno; la primera alimentación fué 3% de etileno y 97% de propileno y la segunda alimentación fué 26% de etileno y 74% de propileno. El orden de polimerización fué primera alimentación 16 minutos, segunda alimentación 16 minutos, primera alimentación 16 minutos, segunda alimentación 19 minutos, primera alimentación 14 minutos, segunda alimentación 28 minutos, primera alimentación 11 minutos, segunda alimentación 30 minutos, y primera ali-



298491

5. alimentación 12 minutos. El producto copolímero contenía una cantidad calculada de etileno de 5,7%, y la porción insoluble en pentano tenía una velocidad de flujo de 1,5, un punto de fragilidad de  $-5^{\circ}\text{C}$ , una resiliencia a la tracción de 67,4, y una resistencia a la tracción de 4200 psi.

10. Se repitió el ejemplo anterior, excepto en que el ciclo de polimerización fué primera alimentación 12 minutos, segunda alimentación 5 minutos, primera alimentación 3 minutos, segunda alimentación 3 minutos, primera alimentación 5 minutos, segunda alimentación 2 minutos, primera alimentación 6 minutos, segunda alimentación 4 minutos, primera alimentación 3 minutos. El producto contenía una cantidad calculada de etileno de 3,1%, y la porción insoluble en pentano tenía una velocidad de flujo de 7,4 un punto de fragilidad de  $-1^{\circ}\text{C}$ , una resiliencia a la tracción de 32,3, y una resistencia a la tracción de 4500 psi. El polipropileno de esta velocidad de flujo tiene un punto de fragilidad de  $25^{\circ}\text{C}$ , y una resiliencia a la tracción de 15.

20. Se repitió el ejemplo anterior, excepto en que la segunda alimentación consistió en 70% de etileno y 30% de propileno. El ciclo de polimerización fué primera alimentación 8 minutos, segunda alimentación 6 minutos, primera alimentación 7 minutos, segunda alimentación 10 minutos, primera alimentación 10 minutos, segunda alimentación 7 minutos, primera alimentación 9 minutos, segunda alimentación 7 minutos, primera alimentación 4 minutos. El

25. producto contenía una cantidad calculada de etileno de 16,5%, y el polímero insoluble en pentano tenía una velocidad de flujo de



298491

2,1, un punto de fragilidad de  $-15^{\circ}\text{C}$ , y una resiliencia a la tracción de 72,3.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUE DE PROPILENO Y ETILENO", según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

10. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno, que comprende el contacto, en un medio de reacción hidrocarbonado inerte, de una primera alimentación que consiste en una mezcla de etileno y propileno con un catalizador capaz de polimerizar el propileno en un polímero cristalino, interrupción del flujo de la llamada primera alimentación y después de ello, sin purgar los monómeros del sistema que no han reaccionado, contacto del catalizador con una segunda alimentación seleccionada del grupo que consta de etileno y mezclas de etileno-propileno más ricas en etileno que la primera alimentación, y recuperación de un producto copolímero sustancialmente cristalino, que tiene un punto de fragilidad más bajo, una resistencia de impacto bajo tracción más elevada, y mayor claridad que el polipropileno de velocidad de flujo equivalente.
- 15.
20. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno, de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el cual la primera alimentación y la segunda alimentación se alternan más de una vez, con lo cual se obtiene un producto que tiene más de dos bloques de copolímeros.
- 25.
30. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno, de acuerdo con la reivindicación



298491

2ª.-en el cual la última alimentación es igual que la primera alimentación.

4ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno, de acuerdo con la reivindicación

5. 1ª, en el cual el catalizador comprende un haluro de titanio y un compuesto organoaluminico.

5ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno, de acuerdo con la reivindicación

10. 1ª, en el cual el contenido de etileno del polímero total es de 4% a 20% en peso.

6ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUE DE PROPILENO Y ETILENO"

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 de Abril de 1.964

AVISUN CORPORATION

P.P.

FRANCISCO GARCIA  
E. P.