

308782

PATENTE DE INVENCION

=====

I.C.I. Case No. P.17315.



## *Memoria Descriptiva*

sobre :

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS"

- - - -

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1,  
Inglaterra.

- - - -

Esta invención se relaciona con copolímeros y con procedimientos para su preparación.

El homopolímero polibuteno-1, obtenido mediante la polimerización de n-buteno-1 empleando catalizadores del tipo Ziegler, por ejemplo tricloruro

5.

308782

-2-

30

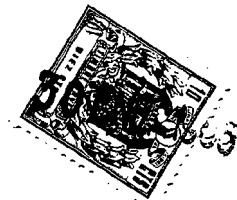


- de titanio activado por un alquilo aluminico, tiene dos formas cristalinas principales. Estas han sido denominadas Tipo I y Tipo II y se describen y examinan por Natta y colaboradores en "Rendiconti del "Accademia Nazionale dei Lincey" 19(8) 1955, páginas 404 y siguientes, y por Zanetti y colaboradores en "La Chimica e l'Industria" 43(7) 1961, páginas 735 y siguientes. A temperatura ambiente, el Tipo I es la forma cristalina estable, pero cuando el polímero se solidifica a partir de la masa fundida, cristaliza inicialmente en la forma del Tipo II metaestable. En el estado sólido y a temperatura ambiente, la forma del Tipo II cambia con gran facilidad a la forma estable del Tipo I, espontáneamente o tras experimentar choque mecánico, por ejemplo cuando la muestra es martilleada o estirada. La forma del tipo I tiene una densidad superior; como consecuencia, el cambio del Tipo II al Tipo I produce contracción de los moldes y formación de vacíos, con consiguiente neblina en la película. Este cambio a la forma cristalina constituye una desventaja en la explotación comercial de polímeros sólidos de buteno-1-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- De acuerdo con la presente invención, proporcionamos un copolímero cristalino sólido de buteno-1, con propileno, que comprende entre el 5 y el 50% y preferiblemente entre el 10 y el 40%, en peso de propileno irregularmente copolimerizado (tal como mas adelante se define). Proporcionamos además un procedimiento para la copolimerización de buteno-1 con propileno, que comprende la polimerización de una mezcla
- 25.
- 30.

308782

-3-



de propileno y buteno-1 en presencia de un catalizador estereoespecífico, tal como mas adelante se define, y la recuperación de un copolímero cristalino de propileno y buteno-1, que comprende del 5 al 50%, y preferiblemente del 10 al 40%, en peso, de propileno irregularmente copolimerizado (tal como mas adelante se define).

Por la expresión "propileno irregularmente copolimerizado", aquí empleada, indicamos unidades monómeras propilénicas que han sido formadas durante la copolimerización de una mezcla de propileno y monómero buteno-1. Bajo tales condiciones, se considerará que la copolimerización no será en general irregular en un sentido estadístico exacto; pues probablemente será más fácil que las unidades monómeras se unan a la cadena polímera en crecimiento próxima a una unidad monómera idéntica, de manera que habrá cierta tendencia a que se formen preferentemente series de unidades monómeras idénticas en la cadena polímera. La magnitud de esta tendencia depende probablemente de la naturaleza del catalizador empleado.

Sorprendentemente, se observa en los copolímeros de nuestra invención que al cristalizarlos por temple a partir de la masa fundida a temperatura ambiente, es decir de 20 a 25°C, el ritmo de conversión de la forma cristalina del Tipo II a la forma del Tipo I es mucho más rápido que en los homopolímeros de buteno-1 cristalizados bajo las mismas condiciones. Además, cuando se halla presente suficiente propileno irregularmente copolimerizado, los copolímeros cris-

308782

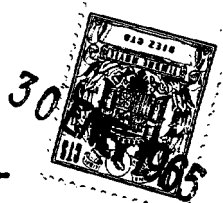
-4-



- talizan directamente en la forma del Tipo I. Al ele-  
varse por encima de 20 a 25°C la temperatura a la  
que tiene lugar la cristalización, disminuye el rit-  
mo de conversión; no obstante, al nivel adecuado (su-  
perior) de propileno irregularmente copolimerizado,  
los copolímeros cristalizarán directamente en la for-  
ma del Tipo I.
- Un porcentaje bajo en peso de propileno  
irregularmente copolimerizado, es suficiente para pro-  
ducir un ritmo marcadamente incrementado de conver-  
sión del tipo II al Tipo I a 20-25°C en comparación  
con el de los homopolímeros de buteno-1. Hasta un  
10% en peso aproximadamente de propileno irregular-  
mente copolimerizado, los ritmos de conversión son  
algo variables, quizás como resultado de la diferen-  
cia en el grado de irregularidad en la distribución  
de las unidades propilénicas en las cadenas copolí-  
meras. A niveles de propileno irregularmente polime-  
rizado superiores al 10% aproximadamente, el temple  
de los copolímeros desde 200 a 20-25°C hace que la  
cristalización tenga lugar de modo substancialmente  
directo a la forma del Tipo I, desarrollándose ini-  
cialmente solo un poco del tipo II, y desarrollándo-  
se a veces pequeñísimas cantidades ocasionales en el  
transcurso de la cristalización. A temperaturas de  
cristalización superiores se requiere progresivamente  
mas propileno irregularmente copolimerizado para pro-  
ducir una cristalización directa a la forma del Tipo  
I; por ejemplo, a una temperatura de cristalización  
de 50°C, se requiere aproximadamente del 20 al 25%

308782

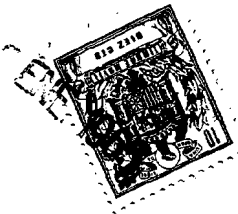
-5-



- en peso de propileno irregularmente copolimerizado para asegurar que solo se produzca inicialmente una pequeña cantidad del Tipo II (inferior al 20% aproximadamente), que rápidamente se convierte al Tipo I, y aproximadamente un 30% para efectuar una cristalización substancialmente directa a la forma del Tipo I.
5. Así, empleando adecuadas condiciones de moldeo y los apropiados niveles de propileno irregularmente copolimerizados, se producen materiales polímeros que cristalizan de la masa fundida directamente en la forma del Tipo I y están exentos de las desventajas asociadas a la conversión del Tipo II al Tipo I, tales como cambios de densidad resultantes en la contracción de moldeos y películas, y la formación de huecos.
10. Los copolímeros producidos por los métodos de polimerización aquí descritos con frecuencia no son completamente homogéneos. Al enfriarlos lentamente a partir de la masa fundida, pueden detectarse dos fases cristalinas por rayos X en la mayoría de las composiciones (es decir, por encima del 10% aproximadamente de propileno irregularmente copolimerizado). La fase principal muestra las típicas formas cristalinas (o una forma) de polibuteno-1, pero con contracción en las dimensiones reticulares debidas a la incorporación de las menores unidades monómeras propilénicas dentro de la red de la retícula del polibuteno-1; la segunda fase cristalina (menor) es la del propileno (la forma alfa normal predominantemente) con expan
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308782

-6-



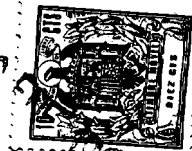
sión de las dimensiones reticulares debido a la incorporación de las mayores unidades de buteno-1 dentro de la redícula del polipropileno. La proporción de esta última forma aumenta en muestras lentamente enfriadas al ascender el contenido de propileno irregularmente copolimerizado, pero esta forma no se desarrolla generalmente en moldes templados.

5. Solo el propileno irregularmente copolimerizado es eficaz para incrementar marcadamente el ritmo de conversión del Tipo II al Tipo I o hacer que la cristalización se produzca directamente a la forma del Tipo I. El propileno que se encuentra presenta como homopolímero mezclado con homopolímero o copolímero de buteno-1 ó que se polimeriza como un bloque en presencia de monómero de buteno-1 tiene solo, en comparación con el propileno irregularmente copolimerizado, un efecto relativamente pequeño sobre la conversión. Esto se muestra en la tabla I.

10. En la polimerización según nuestra invención se emplea un catalizador estereoespecífico. Por la expresión "catalizador estereoespecífico", queremos indicar uno que bajo condiciones equivalentes polimerizará propileno en ausencia de otros monómeros a polipropileno, que es por lo menos insoluble en un 70% en eptano hirviente. Catalizadores capaces de realizar esto comprenden un compuesto metálico de transición y un activador organometálico; son bien conocidos en el arte (véase por ejemplo "Linear and Stereoregular Addition Polymers" por Gaylord y Mark, publicado por Interscience, 1959). Compuestos particularmente útiles

308782

-7-



- de este tipo son los compuestos titánicos trivalentes activados con compuestos alquílicos aluminicos. Nosotros preferimos emplear tricloruro de titanio obtenido por reducción de tetracloruro de titanio con compuestos alquílicos aluminicos o con metal aluminico, con un haluro alquílico aluminico como activador. Se obtiene un catalizador elevadamente estereoespecífico y particularmente util reduciendo tetracloruro de titanio en un diluente hidrocarburo inerte a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  con sesquicloruro de alquil-aluminio, preferiblemente añadiendo gradualmente el sesquicloruro al tetracloruro de titanio disuelto con el hidrocarburo, recuperándose el material de tricloruro de titanio así obtenido, que se lavará discrecionalmente o se calentará una o más veces entre  $40$  y  $150^{\circ}\text{C}$  ó se realizarán ambas cosas, empleándose como catalizador en presencia de cloruro dialquil-aluminico como activador.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los componentes catalizadores pueden introducirse en la zona de polimerización como soluciones o suspensiones en diluente hidrocarburo. La polimerización se efectúa convenientemente a temperaturas de  $20$  a  $60^{\circ}\text{C}$ . El diluente para la polimerización puede ser convenientemente un hidrocarburo inerte, el propio buteno-1 ó una mezcla de éste con hidrocarburo inerte.
- 20.
- 25.

- Puede emplearse una gama de presiones de polimerización, pero es necesario controlar la relación entre las presiones parciales del propileno y el buteno-1 en el recipiente de reacción a fin de
- 30.

308782

-8-

30 ENE



- producir un copolímero de la composición requerida. La polimerización se lleva a cabo en ausencia de cantidades sustanciales de aire y agua, pues estos materiales inhiben a los catalizadores empleados. Cuando se completa la polimerización, puede interrumpirse la reacción, por ejemplo añadiendo un alcohol, tal como isopropanol, y suprimir las cenizas mediante lavado con un adecuado reactivo, por ejemplo agua o mas isopropanol o mezclas de acetilacetona y alcoholes inferiores.
- 5.
10. Es deseable, para facilitar la manipulación y retirada de residuos de catalizador, que el copolímero se obtenga en forma de suspensión libremente fluida en diluyente en lugar de como solución viscosa, o gel adherente. Observamos que cuando se emplean nuestros
15. preferidos catalizadores elevadamente estereoespecíficos, la copolimerización de buteno-1 y propileno conduce con frecuencia a la formación de mezclas de reacción viscosas que son difíciles de manejar, y esta tendencia es muy pronunciada incluso a moderadas temperaturas de polimerización (por ejemplo, 30°C). Observamos que esta dificultad puede reducirse homopolimerizando inicialmente una 1-olefina (por ejemplo propileno, buteno-1 ó 3-metilbuteno-1) bajo condiciones en las que formará aquella una suspensión libremente fluida, preferiblemente hasta que se haya formado por lo
20. menos un 1% en peso de la producción de polímero final. Esta operación parece "sembrar" la suspensión y permite la obtención de una suspensión libremente fluida con mayor facilidad en una subsiguiente polimerización irregular. Las condiciones de polimerización en
- 25.
- 30.

308782

-9-



- la operación de siembra han de ser tales que den lugar a una buena suspensión libremente fluida, y así, si se polimeriza buteno-1 en esta etapa, la temperatura no ha de ser superior a 30°C aproximadamente. El
5. peso de polímero formado en esta etapa de siembra será convenientemente del 1 al 5% en peso del polímero total recuperado.
- No es necesario que la copolimerización irregular se efectúe inmediatamente después de la operación de siembra de homopolimerización; un método conveniente de operación consiste en formar un catalizador que incluya una adecuada cantidad, por ejemplo de polipropileno, por milimol de compuesto metálico de transición. Esto puede hacerse mediante la adición
10. dosificada de la cantidad calculada de propileno a una concentración conocida de suspensión concentrada de catalizador, por ejemplo tricloruro de titanio, activado con alquilo aluminico, por ejemplo. Puede utilizarse el aislamiento del polímero de una parte alícuota para confirmar la cantidad de polipropileno formada en el catalizador. El catalizador pretratado puede almacenarse luego hasta que se desee emplearlo directamente en la copolimerización.
15. Un copolímero producido de acuerdo con nuestra invención empleando tal catalizador que ha sido previamente tratado con polipropileno, contendrá un bloque de polipropilénico, es decir una proporción de las unidades propilénicas que contiene no será propileno irregularmente copolimerizado. Sin embargo, la
20. cantidad del polipropileno en el bloque puede calcu-
- 25.
- 30.



- larse a partir de un conocimiento de la cantidad de polipropileno preformado en el catalizador; la cantidad de polipropileno irregularmente copolimerizado puede determinarse pues mediante sustracción de la cantidad del bloque del total, que viene dada por mediciones infrarrojas.
5. Los copolímeros de nuestra invención son útiles como materiales de moldeo y pueden configurarse en muchas clases diferentes de artículos útiles mediante procedimientos de configuración de una masa fundida, por ejemplo moldeo por inyección, moldéo por insuflado o extrusión. También pueden transformarse en filamentos y películas. Sorprendentemente, algunos de los copolímeros de nuestra invención poseen una mejorada transparencia. En los copolímeros el ritmo global de cristalización es retardado y por consiguiente al templar los materiales a partir de la masa fundida a temperatura ambiente o inferior, se obtiene un producto que tiene un pequeño tamaño de esferolitas y una fina textura cristalina. La mejorada transparencia así obtenida es retenida por el producto cuando la cristalización de la fase rica en polibuteno ocurre directamente a la forma del Tipo I; como no hay ninguna transformación Tipo II/Tipo I para generar vacíos, se han obtenido transmisiones de luz superiores al 60% con moldeos por compresión de 1/16 de pulgada de grosor. Se ha observado, que un enfriamiento mas lento, por ejemplo cuando los moldeos por compresión se enfrían en la prensa invirtiendo por ejemplo unos 20 minutos en enfriarse desde la masa fundida a 50°C, tiene por
10. 15. 20. 25. 30.

308782

-11-



5. resultado una transparencia mas deficiente, debido a las mayores esferolitas desarrolladas y, a las concentraciones inferiores de propileno irregularmente copolimerizado, debido al hecho de que la cristalización se produce por lo menos parcialmente en la forma del Tipo II que subsiguientemente se convierte al Tipo I. Así, algunos de nuestros copolímeros son muy adecuados para la producción de artículos transparentes de sección delgada, tales como moldeos por inyección o insuflado.
- 10.

El buteno-1 es fácilmente obtenible como subproducto de refinado de petróleo, y es económico.

Los siguientes ejemplos ilustran nuestra invención, pero no la limitan en modo alguno.

15. Los moldeos por compresión a que se ha hecho referencia se efectuaron prensando en frío en una forma previa de 2 x 2 x 1/16 pulgadas, moldeando por compresión a la temperatura de fusión especificada durante 5 minutos, bajo una presión de 20 toneladas por pulgada cuadrada. Luego se enfriaron en la prensa o se retiraron y templaron mediante inmersión en agua helada.
- 20.

Se midieron los índices de flujo de masa fundida mediante ensayo ASTM D1238-62T empleando un peso de 10 kilos a 190°C. Se midieron las transmisiones de luz mediante ensayo ASTM D1746-62T. Se midieron tamaños medios de esferolitas tomando fotografías de la muestra de polímero a través de un microscopio polarizante con una ampliación conocida. Se marcó un área típica de la fotografía obtenida que contenía aproximadamente 100 esferolitas, se midió el diámetro de ca-

25.

30.

308782

-12-30 EN



da esferolita incluida en dicho área y se calculó el promedio aplicando el factor adecuado por ampliación.

5. Se midieron los porcentajes en peso totales de unidades propilénicas en los copolímeros empleando un espectrofotómetro infrarrojo de doble haz. Se determinaron las potencias de absorción a las longitudes de onda requeridas en los homopolímeros mediante el método de densidad de líneas básicas.

10. La absorción debida al polibuteno se midió a 13,1 micras y a 8,57 micras.

La absorción debida al polipropileno se midió a 8,57 micras y a 13,1 micras.

Para el espectrómetro empleado:

15. El poder absorbente por centímetro a 13,1 micras para el polibuteno se consideró como 100.

El poder absorbente por centímetro a 8,57 micras para el polipropileno se consideró como 90.

El poder absorbente por centímetro a 8,57 micras para el polibuteno se consideró como 1,2.

20. El poder absorbente por centímetros a 13,1 micras para el polipropileno, se consideró como 0,0.

El poder absorbente de la banda de 13,1 micras y el poder absorbente de las 8,57 micras se determinó en el sistema copolímero objeto de investigación.

25. El porcentaje de la composición se determinó como sigue:

Para poder absorbente X a 13,1 micras.

30. Poder absorbente a 8,57 micras debido al polibuteno-1 
$$= \frac{X \cdot 1,2}{100} \cdot Y$$

308782

-13-



Poder absorbente a 8,57 micras debido al

polipropileno = Poder absorbente - Y = Z.

$$\% \text{ propileno en peso igual } \frac{\frac{Z}{90}}{\frac{Z}{90} + \frac{X}{100}} \cdot 100$$

5. EJEMPLO 1.- Se trató en un equipo de vidrio convencional, bajo condiciones exentas de aire y de agua, una solución de buteno-1 líquido (250 ml) y propileno líquido (10 ml) en una fracción de parafina de elevada ebullición (1000 ml) a 30°C con cloruro aluminico-dietílico (48 milimoles) y tricloruro de titanio (12 milimoles, preparado como se especifica mas adelante y pretratado como en el ejemplo 4, conteniendo 0,4 gramos de polipropileno prepolimerizado por milimol). Se introdujo a través de rotámetros una mezcla monómera
10. consistente en una relación volumétrica gaseosa 10:1 (o en peso 13,3:1) de buteno-1 a propileno, en la mezcla de reacción agitada y mantenida a 30°C, durante
15. 6 horas, a un ritmo tal que se mantuvo la presión positiva total original de 240-260 mm Hg. La suspensión
20. de polimerización obtenida fué ventilada, tratada en ausencia de aire con una solución en seco al 10% de acetilacetona en isopropanol (200 ml) a 30°C durante una hora, filtrada en un sinter bajo nitrógeno y se agitó la masa en isopropanol seco fresco (500 ml) a
25. 76°C durante una hora. Esta operación de lavado se repitió tres veces y produjo un polímero blando libre de residuos de catalizador. El secado en un horno al vacío a 60°C durante toda la noche produjo 200 gramos
30. de polímero de índice de flujo de masa fundida inferior a 1, conteniendo un 8% en peso (por medición in-

308782

-14-



frarroja) de unidades propilénicas, de las cuales un 2,5% aproximadamente se calculó que se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado en ausencia de monómero de buteno-1. En la tabla I se muestran las propiedades de los moldeos por compresión efectuados a partir del polímero.

El tricloruro de titanio empleado en el ejemplo 1 se tomó de una carga preparada como sigue.

- Se añadieron 550 ml de tetracloruro de titanio y un litro de diluyente parafínico de elevada ebullición (seco y exento de compuestos aromáticos) a un recipiente purgado de nitrógeno y provisto de un agitador y mantenido a 0°C. Se añadió gradualmente una solución al 25% p/p de etilsesquicloruro aluminico en el diluyente conteniendo 4,0 moles de cloruro aluminico-dietílico, a la agitada solución de tetracloruro de titanio durante un periodo de 14 horas a 0°C. Se continuó la agitación durante otras dos horas. Luego se elevó gradualmente la temperatura a 95°C durante un periodo de 1,5 horas y se mantuvo a esta temperatura durante otras 4 horas. Luego se dejó enfriar la suspensión, se lavó por decantación con diluyente 3 veces y finalmente se volvió a suspender en diluyente.
- EJEMPLO 2.- En un equipo de vidrio convencional, bajo condiciones exentas de aire, se trató una solución de buteno-1 líquido (200 ml) y propileno líquido (20 ml) en una fracción de petróleo de elevada ebullición (1000 ml) a 30°C, con cloruro aluminico-dietílico (48 milimoles) y tricloruro de titanio (12 milimoles, preparado como en el ejemplo 1 y pretratado como en el

308782

-15-



- ejemplo 4, que contenía 0,25 gramos de polipropileno por milimol). Se introdujo a través de rotámetros en la mezcla de reacción agitada y mantenida a 30°C, una mezcla monómera consistente en una relación volumétrica
5. ca de gases de 6:1 ( es decir 8:1 en peso ) de buteno-1 y propileno, durante 6 horas, a un ritmo tal que se mantuvo la presión positiva total originada de 200 ml Hg. La suspensión de polimerización fué ventilada, tratada en ausencia de aire con una solución seca al
10. 20% de acetilacetona en isopropanol (100 ml) a 30°C durante una hora, se filtró en un sinter bajo nitrógeno y se lavó una vez la masa con petróleo ligero de punto de ebullición de 40-60°C, (500 mililitros), antes de agitar en isopropanol seco fresco (500 ml)
15. a 76°C durante una hora. Esta operación de lavado se repitió tres veces y produjo un polímero blanco exento de residuos de catalizador. El secado en un horno al vacío a 60°C durante toda la noche produjo 171 gramos de polímero de índice de flujo de masa fundida inferior a 1, conteniendo un 11% en peso (por medición infrarroja) de unidades propilénicas de las cuales se calculó que un 1,8% se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado.
- 20.

- En la tabla I se muestran las propiedades de moldeos de compresión producidos con el copolímero.
25. EJEMPLO 3.- Se repitió el ejemplo 1, empleando cargas iniciales de 200 ml de buteno-1 líquido y 25 ml de propileno líquido, y una alimentación consistente en una relación volumétrica gaseosa 4:1 (es decir 5,33:1
30. en peso) de buteno-1 y propileno. Esto condujo al

308782

-16-

30



5. aislamiento de 190 gramos de polímero de índice de flujo de masa fundida inferior a 1, conteniendo un 20% en peso (por medición infrarroja) de unidades propilénicas, de las cuales se calculó que un 2,4% aproximadamente se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado.

En la tabla I se muestran las propiedades de moldes de compresión preparados con el copolímero.

10. EJEMPLO 4.- a) Pretratamiento de catalizador para preformar bloque polipropilénico.- En un equipo de vidrio convencional, bajo condiciones exentas de aire, se polimerizó propileno mantenido a una presión total de 960 mm en una mezcla agitada de una fracción parafínica de elevada ebullición (500 ml), activador de cloruro aluminico-dietílico (24 milimoles) y tricloruro de titanio (8 milimoles preparados como en el ejemplo 1) a 20°C durante una hora. En esta etapa se ventiló el aparato y se retiró al volumen del licor madre y activador disuelto en una atmósfera inerte, quedando el catalizador suspendido en unos 50 ml de fracción parafínica habiéndose formado en la misma 0,3 gramos de polipropileno por milimol de tricloruro de titanio.

25. b).- Copolimerización irregular - Se transfirieron 500 ml de fracción parafínica de elevada ebullición, saturada con buteno-1 a 20°C, (es decir unos 175 ml de buteno-1 líquido) y conteniendo cloruro aluminico-dietílico (20 milimoles) al aparato que contenía la suspensión catalizadora pretratada formada en a), se pasó una cantidad adicional de buteno-1 como gas

30.

308782

-17-



para suturar la mezcla y se aplicó una presión parcial de propileno a 206 mm Hg. Se agitó la reacción durante una hora a 20°C, manteniéndose la presión total mediante introducción de gas propilénico.

5. La elaboración de la mezcla de reacción como en el ejemplo 1 condujo al aislamiento de 22,5 gramos de polímero de índice de flujo de masa fundida inferior a 1, que contenía un total del 31% en peso por medición infrarroja de unidades propilénicas, de las cuales se calculó que un 11% se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado.

En la tabla I se muestran propiedades de moldeos por compresión efectuados con el copolímero.

- EJEMPLO 5.- En un equipo de vidrio convencional, bajo condiciones exentas de aire, se trató una solución de buteno-1 líquido (200 ml) y propileno líquido (20 ml) en una fracción de petróleo de elevada ebullición (1000 ml) a 30°C con cloruro aluminico-dietílico (48 milimoles) y tricloruro de titanio (12 milimoles, preparados como en el ejemplo 1 y pretratados como en el ejemplo 4, de manera que contuviesen 0,68 gramo de polipropileno por molimol). Se introdujo a través de rotámetros una mezcla monómera consistente en una relación volumétrica gaseosa 2,25:1 (es decir 3:1 en peso) de buteno-1 y propileno en la mezcla de reacción agitada y mantenida a 30°C, durante 6 horas, a un ritmo tal que se mantuviese la presión positiva total original de 250 milímetros Hg.

- Una elaboración como en el ejemplo 2 produjo 270 gramos de polímero de índice de flujo de masa

308782

-18-



fundida inferior a 1, conteniendo un 28% en peso de unidades propilénicas (por medición infrarroja), de las cuales se calculó que un 3% aproximadamente se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado.

5. En la tabla I se muestran propiedades de moldeo por compresión del copolímero.

EJEMPLO 6.- La repetición del ejemplo 1, empleando cargas iniciales de 180 ml de buteno-1 líquido y 30 ml de propileno líquido, y una alimentación consistente en una relación volumétrica gaseosa 2:1 (es decir 2,6 :1 en peso) de buteno-1 y propileno, condujo al aislamiento de 220 gramos de polímero de índice de flujo de masa fundida inferior a 1, conteniendo un 33% en peso de unidades propilénicas de acuerdo con medición infrarroja, de las cuales se calculó que un 2% aproximadamente se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado.

15. En la tabla I se muestran propiedades de moldes por compresión producidos con el copolímero.

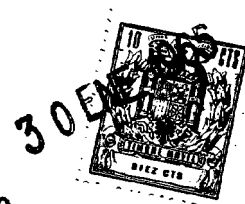
20. EJEMPLO 7.- La repetición del ejemplo 5, empleando 14 milimoles de tricloruro de titanio preparado como en el ejemplo y pretratado como en el ejemplo 5, conteniendo 0,4 gramo de propileno por milimol, y polimerizado durante 4 horas solamente, produjo 119 gramos de polímero de índice de flujo de masa fundida de 0,12 conteniendo un 30% en peso de unidades propilénicas (por medición infrarroja), de las cuales se calculó que un 4,7% se encontraba en el bloque inicial de polipropileno preformado.

25. En la tabla I se muestran propiedades de

30.

308782

-19-



moldeos por compresión producidos con el copolímero.

EJEMPLO 8.- En un autoclave, bajo condiciones exentas

de aire, se trató una solución de buteno-1 líquido (200

ml) y propileno líquido (20 ml) en una fracción parafi-

5. nica de elevada ebullición (1000 ml) a 30°C, con cloruro aluminico-dietílico (48 milimoles) y tricloruro de titanio (14 milimoles) preparado como en el ejemplo 1 y pretratado como en el ejemplo 5, conteniendo 0,4 gramo de polipropileno por 1000 mol. Se introdujo una
10. presión parcial de hidrógeno a 320 mm Hg para dar una presión positiva total de 485 mm Hg. Se introdujo a través de rotámetros una mezcla monómera consistente en una relación volumétrica gaseosa 2,25:1 (es decir 3:1 en peso) de buteno-1 y propileno, en la mezcla de
15. reacción agitada y mantenida a 30°C, durante 6 horas, a un ritmo tal que se mantuviese la presión positiva total original.

La elaboración como en el ejemplo 2 produjo 209 gramos de polímero de índice de flujo de masa fundida de 21,6 conteniendo un 34% en peso de unidades propilénicas por medición infrarroja, de las cuales un 2,6% aproximadamente eran en forma de bloques iniciales de polipropileno.

- 20.
25. En la tabla I se muestran propiedades de moldeos por compresión producidos con el copolímero.

Experimento comparativo A.

30. En un equipo de vidrio convencional, bajo condiciones exentas de aire y agua, se polimerizó una solución saturada de buteno-1 en una fracción parafínica de elevada ebullición (500 ml), empleando cloruro

308782

-20-



- aluminico-dietílico (36 milimoles) y tricloruro de ti  
tanio (9 milimoles, preparados como en el ejemplo 1)  
durante 1,5 horas a 25-30°C y 1,5 horas adicionales  
a 45°C. Al cabo de este tiempo se evacuó el aparato  
5. para retirar todos los vestigios de monómero sin poli  
merizar y se sustituyó el buteno-1 por propileno a  
una presión positiva de 200 mm Hg. a 45°C. Se conti  
nuó la polimerización durante una hora y terminó me  
diante la adición de n-butenol seco (20 ml) y un exce  
10. so de isopropanol seco. El polímero fue filtrado y la  
vado con isopropanol seco a 76°C antes de secar en va  
cío a 60°C. Se obtuvieron 80 gramos de polímero de  
índice de flujo de masa fundida inferior a 1, conte  
niendo, de acuerdo con medición infrarroja, un 30% en  
15. peso de unidades monómeras propilénicas como bloque  
terminal.

En la tabla I se muestran propiedades de mol  
deos por compresión producidos con el copolímero.

Experimento comparativo B

20. Se preparó una muestra de homopolímero  
de buteno-1 por métodos similares a los descritos en  
los ejemplos 1 a 8. Sus propiedades se muestran e la  
siguiente tabla I.



TABLA I

Ejemplo	% en peso de propileno			% Total cristalinidad en la forma del Tipo II presente después de templar a partir de 200°C.				Transparencia y textura de moldes por compresión de 1/16 de pulgada de grosor.								
	Total (ambos)	Copolimerizado en bloque	Copolimerizado irregularmente	a 20-25°C.		a 30°C.		Temperatura de fundición		Templado a 0°C.		Enfriado en la prensa				
				minutos después del temple.	minutos después del temple.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.					
Ejemplo 1	8	2.5	5.5	99	93	84	32	280°C	40	5	2	<1				
Ejemplo 2	11	1.8	9.2	4	1	0		200°C		8	4	<1				
Ejemplo 3	20	2.4	17.6	0	0	0		280°C	91	<1	1	<1	<0.1	30	15	3
Ejemplo 4	31	11	20	0.5	0	0		180°C	>78	<1	1	<1		4	2	<1
Ejemplo 5	28	3	25	0	1	0		180°C	65		1					
Ejemplo 6	33	2	31	0	1	0		280°C	81	<1	<1	<1	24	4	2	<1
Ejemplo 7	30	4.7	25.3	0	0	0		250°C	66	<1	<1	<1	12	6	3	<1
Ejemplo 8	34	2.6	31.4	0	0	0		250°C	86	<1	<1	<1				
Experimento comparativo A	30	30	0	98	94	90.5	69									
Experimento comparativo B	0	0	0	100	99	98	95.5									

308782

308782

21 1965



303782

JUL 1952

-22-



- Las cifras indicadas en la anterior tabla I para el porcentaje de cristalinidad total en la forma del Tipo II se obtuvieron por difracción con rayos X empleando un difractómetro de rayos X Hilger y radiación Cualfa. Una exploración de un homopolímero de buteno-1 conteniendo cristalinidad del Tipo I y del Tipo II muestra máximos a  $2\theta = 10^\circ$  y  $11,8^\circ$  (siendo  $\theta$  el ángulo Bragg de difracción); el último es potencialmente el más elevado. La curva de fondo amorfo generalmente acepta se trazó bajo estos dos máximos y las alturas de los máximos por encima de esta curva se midieron. El máximo a  $10^\circ$  se debe a la cristalinidad del Tipo I, mientras que el de  $11,8^\circ$  se debe a la cristalinidad del Tipo II; cuando la altura del primero es  $h_1$  y la del último es  $h_2$ , el porcentaje de cristalinidad total en la forma del Tipo II se define como
- $$\frac{h_2 \times 100}{h_2 + 2h_1}$$
- Se observará que esta definición es en cierto modo arbitraria; asimismo, no proporciona ninguna guía para la cristalinidad total del polímero.
- Se efectuaron mediciones en un cilindro de unos 2 mm de diámetro y 1,5 cm de altura, cortado de una muestra moldeada del copolímero. Este cilindro se ajustó estrechamente en un tubo de vidrio de pared delgada. El tubo que contenía al copolímero se calentó a  $200^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, templándose luego rápidamente en agua a temperatura ambiente ( $20-25^\circ\text{C}$ ) y se transfirió inmediatamente al difractómetro. Se efectuó una exploración rápida y se realizaron subsiguie-



308782

- tes exploraciones con los intervalos de tiempo que se muestran en la tabla. Para investigar la cristalización a superiores temperaturas, se empleó un horno calentador diseñado para su empleo con el difractoro Hilger, en el que el control de la temperatura se guiaba mediante un controlador de termistor. El horno se ajustó a la requerida temperatura de cristalización y se colocó la muestra rápidamente en el mismo en lugar de sumergirse en agua. Se efectuaron exploraciones con el difractoro como anteriormente.

- La contracción de la retícula del polibute no-1 resultante de la presencia de unidades propilénicas causa una pequeña desviación de los máximos a  $10^\circ$  y  $11,8^\circ$  a superiores valores  $2\theta$ . Los valores de  $h_1$  y  $h_2$  se tomaron como la altura máxima de los máximos por encima del fondo amorfo independientemente del valor preciso de  $2\theta$  en el máximo.

#### NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra Nº. 4220/64 de fecha 31 de enero de 1964, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20

308782

-24-



años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS", caracterizándose por lo siguiente:

- 1º.- Procedimiento para la preparación de copolímeros, especialmente para la copolimerización
5. de buteno-1 con propileno, que comprende la polimerización de una mezcla de propileno y buteno-1 en presencia de un catalizador estereoespecífico, tal como anteriormente se define, y la recuperación de un copolímero cristalino sólido de propileno y buteno-1
10. que comprende del 5 al 50% en peso de propileno irregularmente copolimerizado (tal como anteriormente se define).
- 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende del 10 al 40%
15. en peso de propileno irregularmente copolimerizado (tal como anteriormente se define).
- 3º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el catalizador estereoespecífico es un compuesto titánico trivalente activado con un compuesto alquílico aluminico.
20. 4º.- Procedimiento según reivindicación 3, en el que el compuesto titánico es tricloruro de titanio.
- 5º.- Procedimiento según reivindicación 4, en el que el tricloruro de titanio se obtiene mediante la reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto aluminico-alquílico o con metal aluminico.
25. 6º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, en el que se emplea como activador cloruro aluminico-dialquílico.
- 30.

308782

30 ENE 1965  
-25-



7º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura de polimerización es de 20 a 60°C.

5. 8º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se homopolimeriza inicialmente una 1-olefina bajo condiciones en las que forma una suspensión libremente fluida.

10. 9º.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que por lo menos un 1% en peso de la producción final de polímero se forma en la homopolimerización inicial.

15. 10º.- Procedimiento según la reivindicación 9, en el que no se forma más del 5% en peso de la producción de polímero final en la homopolimerización inicial.

11º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la 1-olefina inicialmente polimerizada es propileno, buteno-1 ó 3-metil-buteno-1.

20. 12º.- Procedimiento para la preparación de copolímeros, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara. 30 ENE. 1965

25.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODEY