

313639

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P. 17580/17612/17689.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la copolimerización de
buteno-1 con una 1-olefina ramificada".



.=.=.=.=.=.=.=.=..

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

.=.=.=.=.=.=.=.=..

Este invento se refiere a copolímeros
de olefinas.

El homopolímero de buteno-1, cristaliza
en dos formas cristalinas especiales, Tipo I y Tipo
5. II, que se han descrito y discutido por Natta y otros

313639

- 2 -



- en Rendiconti del'Accademia Nazionale dei Lincei, 19 (8) pagina 404 y siguientes, y Zanetti y otros en La Chimica e L'Industria, 43 (7) 1961, páginas 735 y siguientes. El homopolimero de buteno-1 cristaliza de la mezcla en la forma Tipo II, pero esta forma es metaestable y se convierte fácilmente en el Tipo I bien espontáneamente o por exposición al choque mecánico, por ejemplo cuando se somete al martillado o se estira en forma de fibras. La forma Tipo I tiene una densidad superior a la forma Tipo II, de tal modo que este cambio da por resultado una contracción en las piezas moldeadas y a huecos que producen opacidad o nebulosidad en las películas. La transición entre las dos formas cristalinas constituye por tanto un inconveniente en la explotación comercial de polímeros de buteno-1.
- 5.
- 10.
- 15.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un copolímero sólido y cristalino de buteno-1 que contiene una pequeña cantidad en peso de comonomero ramificado de 1-olefina; dicho comonomero ramificado de 1-olefina tiene por lo menos 6 átomos de carbono y está dotado de una cadena lineal que contiene como mínimo 4, pero no más de 8, átomos de carbono; la mencionada cadena lineal está substituida en cualquiera de las posiciones 3 a 7, o en más de una de ellas, por un grupo metilo o etilo; el copolímero indicado tiene una forma cristalina prácticamente idéntica a la forma cristalina del tipo II del homopolimero de buteno 1; el copolímero es apreciablemente más estable en dicha forma cristalina,
- 20.
- 25.
- 30.



que un homopolimero de buteno 1 en la forma cristalina tipo II.

- También de acuerdo con este invento, se proporciona un copolimero sólido cristalino de buteno-1 que contiene de 5 a 50% en peso de un comonomero ramificado de 1-olefina; dicho comonomero ramificado de 1-olefina, tiene como mínimo 6 átomos de carbono y está dotado de una cadena lineal que contiene por lo menos 4 pero no más de 8 átomos de carbono;
5. la mencionada cadena lineal está substituíde en cualquiera de las posiciones 3 a 7, o en más de una, por un grupo metilo o etilo. Se proporciona además un procedimiento para la copolimerización de buteno-1 con una 1-olefina ramificada (como antes se indicó)
10. que comprende el polimerizar una mezcla de buteno-1 y dicha 1-olefina ramificada, en presencia de un catalizador estereoespecífico (como luego se define) y el recuperar un copolimero solidocristalino de buteno-1 y dicha 1-olefina ramificada que contiene
15. de 5 a 50% aproximadamente y con preferencia de 10 a 40% en peso de unidades monómeras de la 1-olefina ramificada. El copolimero se obtiene con preferencia, en forma de una pasta en un diluyente y se desceniza utilizando reactivos secos o áridos para reducir su
20. contenido de ceniza a 0,02% en peso, o a una proporción inferior.
- 25.

- De acuerdo con una característica preferida de este invento, se proporciona un copolimero sólido cristalino de buteno-1 que contenga de 10 a
30. 40% en peso de un comonomero de 1-olefina ramificada;

313639



- 4 -

5. dicho comonomero de 1-olefina ramificada tiene como minimo 6 átomos de carbono y contiene una cadena lineal de por lo menos 4 y no mas de 6 átomos de carbono, substituida en cualquiera de las posiciones 3 a 5 o en más de una, por un grupo metilo o etilo.

10. Constituyen monómeros muy adecuados para usarse como 1-olefina ramificada en los copolimeros de este invento, por ejemplo; 3-metil penteno-1, 4-metil penteno-1, 3-metil hexeno, 3-etil penteno-1, 3,5,5-trimetil hexeno-1 y 5,5-dimetil hexeno-1.

15. Son copolimeros especialmente preferidos los copolimeros de 3-metil penteno-1 con buteno-1 que contenga de 5 a 50% en peso de unidades monómeras 3-metil penteno-1 y los copolimeros de 4-metil penteno-1 buteno-1 que contengan de 10 a 40% de unidades monómeras de 4-metil penteno-1 en peso.

20. Los copolimeros de este invento son cristalinos, y el efecto de la presencia de la 1-olefina ramificada utilizada en este invento es, sorprendente, la estabilización de la forma principal cristalina del polimero en una forma (denominada en esta memoria forma "Tipo II"), Prácticamente idéntica a la forma Tipo I de los homopolimeros poli(buteno-1). La diferencia principal entre la forma cristalina "Tipo II" de los copolimeros de este invento y la forma cristalina Tipo II de los homopolimeros de buteno-1 son pequeñas diferencias en las dimensiones de los reticulos, debidas a la diferencia de tamaño de las moluculas. Los copolimeros que contengan tan solo
25.
30. un porcentaje muy pequeño en peso, de la 1-olefina



- ramificada son acusadamente más estable en la forma "Tipo II" que los homopolimeros de buteno-1 en la forma Tipo II, como se comprueba por la relación de cambio del Tipo II al Tipo I, medida por la difracción de rayos X. La cantidad mínima del comonomero de 1-olefina ramificada, necesaria para la estabilización efectiva del copolímero en el tipo II cristalino, puede variar ligeramente de acuerdo con
5. la 1-olefina ramificada que se emplee. Los copolímeros que contiene alrededor de 5% o con preferencia 10% o más, en peso, de cualquiera de las 1-olefinas ramificadas empleadas en este invento, parecen ser casi completamente estables en la forma "Tipo II"; además, cuando se someten al martillado
10. muestras (lo cual introduce prácticamente una conversión instantánea y total del tipo II al tipo I en los copolímeros de buteno-1) o se estiran en forma de fibras, solamente puede detectarse una cristalinidad tipo I muy pequeña en los copolímeros, y prácticamente no se presenta a continuación conversión de la cristalinidad "Tipo II" presente a la del tipo I. Para obtener fibras estiradas a temperaturas comprendidas entre 80 y 100°C. aproximadamente, en la forma "Tipo II", es generalmente necesario
15. utilizar copolímeros que contengan entre alrededor de 2 y alrededor de 5% más del comonomero de 1-olefina ramificada, con respecto al necesario para piezas moldeadas sin orientar, estables: es la forma "Tipo II". Así, artículos preparados partiendo de
20. copolímeros de buteno-1 que contengan 10% o más
- 25.
- 30.

- 6 313639



5. en peso de la 1-olefina ramificada, estan efectivamente libres de los inconvenientes asociados con un cambio de densidad consiguiente en la transición de la cristalinidad Tipo II a la del Tipo I, en los homopolimeros de buteno-1.

10. Una fase cristalina análoga o intimamente relacionada con la del homopolimero del comonomero de 1-olefina ramificada, se descubre frecuentemente por la difracción de rayos X en copolimeros que contengan más de una cierta proporción en peso de comonomero de 1-olefina ramificada. Esta proporción varia con la 1-olefina ramificada y tambien con el grado en que se producen el buteno-1 y las cadenas ricas en 1-olefina ramificada, durante el proceso de polimerización, y puede ser tan reducida como el 5% y tan elevada como alrededor del 20% o mayor todavia (con 4-metil penteno-1 como 1-olefina ramificada). Esta fase cristalina adicional se desarrolla más facilmente por refrigeración lenta de la masa fundida y aumenta en proporción, al ascender el contenido en 1-olefina ramificada del copolimero.

15. El porcentaje de las composiciones de los copolimeros de este invento, se miden por análisis infra-rojo. La determinación de 4-metil penteno-1 combinado en un copolimero de buteno-1/4-metil penteno-1 y la de 3-metil penteno-1 combinado en un copolimero de buteno-1/3-metil penteno-1 pueden describirse como aclaración de los métodos de uso posible.

20. La determinación del 4-metil penteno-1

25.
30.



5. combinado en un copolimero buteno-1 /4-metil-penteno-1 puede realizarse como sigue en un espectro fotómetro de redes de doble rayo infra-rojo. Las "absorbancias" en la longitud de onda precisa en los homopolimeros, se determina por el método de densidad de la línea de base. Las relaciones de estas absorbancias usadas en el análisis, son como sigue:

(1) Poli-4metil- penteno-1

10. Relación de $\frac{\text{absorbancia a } 8,54\mu}{\text{absorbancia a } 6,8\mu} = A$

(2) Polibuteno-1

Relación de $\frac{\text{absorbancia a } 13,15\mu}{\text{absorbancia a } 6,8\mu} = B$

15. La absorbancia de la banda de 8,54 μ y la absorbancia de la banda de 13,15 μ , se determina en el sistema copolimero en investigación.

El porcentaje de composición se obtiene como sigue:

20. $\frac{\text{Absorbancia a } 8,54\mu \text{ en el copolimero}}{A} = x(4\text{-metil penteno-1})$

$\frac{\text{Absorbancia a } 13,15\mu \text{ en el copolimero}}{B} = y(\text{buteno-1})$

$\% \text{ de } 4\text{-metil penteno-1} = \frac{x}{x - y} \times 100$

25. $\% \text{ de buteno-1} = \frac{y}{x - y} \times 100$

30. En el copolimero, la absorción de 4-metil penteno-1 a 8,54 μ , es "alcanzada" por una absorción de buteno-1 con una intensidad máxima a 8,6 μ . La absorción de polibuteno-1 se elimina del espectro por una

313639



5. espectroscopia de "diferencia", utilizando una "cuña" de polibuteno-1 en el haz de referencia del espectrofotómetro. La absorción del polibuteno-1 a 13,15 μ se obtiene del modo normal sin empleo de la técnica de diferencia, no habiendo absorción debida al poli-4-metil penteno-1 a esta longitud de onda.

10. La determinación de 3-metil penteno-1 combinado en un copolímero de buteno-1/3-metil penteno-1 puede realizarse como sigue en un espectrofotómetro de doble rayo infra-rojo. Las absorbancias a las longitudes de onda precisa en los homopolímeros, se determinan por el método de densidad de la línea de base. El análisis se realiza en películas comprimidas en caliente a 200°C y enfriadas a la temperatura ambiente durante un período de 10 minutos.

15. Las películas se analizan inmediatamente enfriando para asegurar que el polibuteno-1 combinado se encuentra en forma cristalina Tipo II.

El método de análisis es como sigue:

20. Llámese A a la absorbancia/cm debida al polibuteno-1 a 13,1 μ
- | | | | | | | |
|-----|---|---------------------------------------|---|---|---|--|
| " | B | " | " | " | " | al poli-3-metil penteno-1 a 13,1 μ |
| " | C | " | " | " | " | al polibuteno-1 a 8,96 μ |
| " | D | " | " | " | " | al poli-3-metil penteno-1 a 8,96 μ |
| " | x | al espesor del polibuteno-1 combinado | | | | |
| 25. | " | y | " | " | " | poli-3-metil penteno-1 combinado |

La composición del copolímero se obtiene resolviendo las ecuaciones siguientes:

En la muestra;

30. Absorbancia total a 13,1 μ = A.x - B.y

" " a 8,96 μ = C.x - D.y



$$\frac{\text{Absorbancia total a } 13,1\mu}{B} = \frac{A}{B} \cdot x - y$$

$$\frac{\text{Absorbancia total a } 8,96\mu}{D} = \frac{C}{D} \cdot x - y$$

$$5. \quad x = \frac{D(\text{absorbancia a } 13,1\mu) - B(\text{absorbancia a } 8,96\mu)}{DA - BC}$$

$$y = \frac{A(\text{absorbancia a } 8,96\mu) - C(\text{absorbancia a } 13,1\mu)}{DA - BC}$$

$$10. \quad \%3\text{-metil penteno-1} \left[\frac{A(\text{Absorbancia a } 8,96\mu) - C(\text{Absorbancia a } 13,1\mu)}{(D-C)\text{Absorbancia a } 13,1\mu) - (A-B)\text{Absorbancia a } 8,96\mu} \right] 100$$

10.

La determinación de 1-olefina ramificada combinada en otros copolímeros de este invento, puede hacerse por adaptaciones de los métodos anteriores susceptible de introducirse por una persona perita en la materia.

15.

Las bandas de absorción para 4-metil penteno-1 y unidades propileno, se "alcanzan". Así pues, el método anterior para la determinación de 4-metil penteno-1 no puede usarse generalmente cuando en el copolímero se hallan también presentes unidades propileno. Si la concentración de unidades propileno es conocida, sin embargo, como por ejemplo cuando todas las unidades propileno existentes se han formado por la polimerización en una etapa preliminar separada, la concentración de unidades de 4-metil penteno-1 puede todavía determinarse por diferencia.

20.

25.

30.

Por "catalizador estereoespecífico" se indica un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición y un activador organometálico y, en condiciones equivalentes a las en quense utiliza

313639

- 10 -



- en el proceso de este invento, puede polimerizar propileno a polímero sólido insoluble, por lo menos en un 70%, en heptano en ebullición. Con preferencia, el compuesto de metal de transición es un trihaluro de titanio, y el compuesto organometálico, un compuesto aluminio-alquilo. Sin embargo, en la técnica se conocen otros numerosos catalizadores estereoespecíficos. Con respecto a ellos, puede consultarse el artículo de Gaylord y Mark "Polímeros de adición lineales y estereoregulares", publicado por Interscience en 1959.
5. Se han obtenido resultados especialmente buenos, con un catalizador en el que el componente de metal de transición se prepara reduciendo tetracloruro de titanio con un sesquicloruro de aluminio-alquilo, a unos 0°C, con preferencia añadiendo una solución de sesquicloruro en hidrocarburo de modo gradual (por ejemplo a gotas) a una solución agitada de tetracloruro de titanio en hidrocarburo; el producto obtenido se lava opcionalmente con hidrocarburo y se trata por calor entre 60 y 150°C antes del empleo. El activador más adecuado para este catalizador es un cloruro de aluminio-dialquilo. El catalizador es notable por su velocidad de polimerización especialmente rápida, y por su poderosa acción estereoreguladora.
- 10.
- 15.
- 20.

- La polimerización, así como la preparación del catalizador, se realiza en ausencia de aire y agua, o en presencia de cantidades de estos materiales muy limitadas, dado que en otro caso el catalizador se desactivaría. Las temperaturas de polimerización convenientes, están comprendidas entre 10 y 70°C.
- 25.
- 30.



- En general, la polimerización se lleva a cabo en un diluyente inerte, por ejemplo heptano, pero es también posible utilizar cualquiera de los monómeros o una mezcla de los mismos, como medio de polimerización. Todas las 1-olefinas ramificadas utilizadas en este invento, polimerizan más lentamente que el buteno-1, y por tanto hacen posible realizar la reacción de polimerización con el comonomero ramificado de 1-olefina, como diluyente, y obtener sin embargo un polímero que contenga principalmente unidades de buteno-1 si en el reactor se mantiene una presión conveniente de buteno-1. Es conveniente, para la facilidad de manejo y el "descenizado" eficiente, que el copolímero se obtenga en forma de pasta con preferencia a la solución viscosa o gel. Los polímeros ricos en buteno-1 tienen una tendencia pronunciada a convertirse en geles. Esta tendencia aumenta al elevarse la temperatura de polimerización. Puede tropezarse con dificultades a temperaturas superiores a unos 30°C. Sin embargo, a menudo es conveniente polimerizar a temperaturas por encima de éstas, dado que la polimerización se realiza a mayor velocidad. Se ha comprobado que, por alguna razón no averiguada, cuando la polimerización se inicia en condiciones en las que se forma una buena pasta, es posible continuar subsiguientemente la polimerización en otras condiciones menos favorables, sin destruir la pasta ni dar lugar a un gel. Un método conveniente para proceder de este modo consiste en iniciar la polimerización por debajo de 30°C y
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- elevant luego la temperatura de polimerización, como se describe en la Patente Británica nº 940,145; esto permite obtener pastas a temperaturas superiores a las que pueden alcanzarse en otros casos. Un
5. segundo medio, que proporciona el mismo efecto, consiste en utilizar un catalizador de polimerización que previamente ha estado en contacto con una pequeña cantidad, por ejemplo, 10 a 1.000% del peso del catalizador, de una 1-olifina, tal como propileno,
10. buteno-1 o una mezcla de 3-metil penteno-1 con una pequeña proporción de buteno-1, de tal modo que se haya realizado un grado reducido de polimerización en condiciones en las que se forme una pasta polímero de fluencia libre, y además no exista tendencia a la
15. formación de gel. Estos medios son especialmente útiles para la preparación de polímeros ricos en buteno-1, en estado de pastas fácilmente manejables, a temperaturas de polimerización comprendidas entre 30°C y 50°C.
20. De modo sorprendente, algunos de los copolímeros de este invento, especialmente copolímeros de buteno-1 con 3-metil penteno-1 o 4-metil penteno-1, tienen la notable y útil propiedad de ser transparentes, o sea de permitir una transmisión de luz,
25. medida por el ensayo 1,746-62T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, superior al 40%, cuando se miden en una sección de 3,18 mm. Los copolímeros de este invento, dotados de una transparencia potencial elevada, son aquellos en los que
30. no existe fase cristalina correspondiente a la del



- homopolímero de 1-olefina ramificada. Para obtener estos copolímeros en la forma de mayor transparencia posible, es conveniente reducir su contenido de ceniza a 0,02% o menos, utilizando reactivos secos o áridos. Cuando los reactivos contienen agua o se utilizan procedimientos acuosos de extracción, para descenizar los copolímeros, las piezas moldeadas preparadas de dichos copolímeros tienden a acusar una nebulosidad azul con la consiguiente reducción indeseable en cuanto a la transmisión de luz.

- Generalmente es difícil descenizar o limpiar satisfactoriamente el polímero, a menos que se obtenga en forma de pasta, El descenizado o limpieza de las pastas, puede realizarse por dos métodos principales. El primero consiste en añadir una pequeña cantidad de reactivo de descenizado o limpieza a la pasta, en digerir durante un periodo a una temperatura moderada, por ejemplo entre 20 y 40°C y a continuación filtrando y lavando el polímero separado con más reactivo de descenizado o limpieza o hidrocarburo o mezclas de ambos. El segundo método consiste en separar inicialmente todo el diluyente de polimerización, o su mayor parte, del polímero obtenido, y volver a amasar el polímero una o más veces en el reactivo de descenizado o limpieza. En el primer método, los tipos mas adecuados de reactivos de descenizado o limpieza, son los alcoholes solubles en hidrocarburos, tales como el isopropanol y el butanol; las mezclas de estos alcoholes con compuestos de carbonilo formadores de complejos, tales como acetilacetona,

313639

- 14 -



resultan especialmente eficaces. En el segundo método, el metanol, el etanol y el isopropanol son muy convenientes como reactivos de limpieza, ya que son a la vez, eficaces y económicos.

5. Los copolímeros de este invento, pueden fabricarse por las técnicas corrientes en forma de piezas moldeadas, filamentos, fibras y películas. Estos copolímeros, por estar dotados de buena transparencia, son especialmente útiles para la preparación de películas tubulares y para el moldeo de botellas por insuflación.

10.

El buteno-1 es un sub-producto de la refinación de petróleo, que en la actualidad tiene pocos usos.

15. Los Ejemplos siguientes aclaran este invento sin limitarlo en modo alguno.

EJEMPLO 1.- Se preparó tricloruro de titanio del modo siguiente: a una solución de tetracloruro de titanio en un hidrocarburo alifático purificado, mantenida a 0°C, se agregó gota a gota, con agitación, durante un período de varias horas, sesquicloruro de aluminio-dietilo. El precipitado así obtenido se lava con hidrocarburo y se calienta a 90°C durante varias horas.

20.

25. En condiciones de ausencia de aire y de agua, se añaden 9 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo a una mezcla agitada de una fracción de 500 cc de parafina de elevado punto de ebullición y 500 cc de 4-metil penteno-1 (obtenido por dimerización de propileno utilizando un catalizador de metal alcalino)
- 30.



- y la presión se ajusta a la normal de 10 mm de mercurio, por introducción de buteno-1. Mediante una jeringa se agregan 3 milimoles de tricloruro de titanio (preparado como antes se describe y previamente tratado con 3-metil buteno-1 a 20°C para proporcionar 0,5 g de poli(3-metil buteno-1)/milimol de tricloruro de titanio). La polimerización se realiza durante 30 minutos a 10 milímetros de mercurio de presión y se interrumpe a continuación por la adición de una solución al 20% peso/peso de acetilacetona seca en isopropanol seco. La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 20°C, el producto copolímero se separa y se lava con isopropanol a 56°C, siempre en atmósfera de nitrógeno. Después de secar en horno de vacío a 60°C, se aislan 16 g de un copolímero blanco y sólido que contiene 9% en peso de 4-metil penteno-1. Una pieza moldeada de 1,59 mm preparada partiendo de este copolímero y enfriada desde 220°C, permanece prácticamente inalterada en la forma cristalina "Tipo II" durante más de un año. Golpeando una parte de la pieza moldeada con un martillo, se observa una conversión muy reducida de la cristalinidad "Tipo II" a la Tipo I.
- Las fibras altamente orientadas, estiradas, a una temperatura de unos 100°C, partiendo de tiras de la lámina comprimida preparada partiéndose de este copolímero, son del "Tipo II" con muy poco Tipo I presente; y permanecen virtualmente inalteradas durante los dos meses siguientes. Estas fibras acusan solo una conversión parcial al Tipo I, al cabo de un año.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

313639



1965

- 16 -

5. EJEMPLO 2 .- Se repitió el ejemplo 1, pero en ausencia del diluyente parafínico, y sometido a una presión normal de 200 mm de mercurio. Se obtuvieron 19 g de un copolímero que contenía el 18% en peso de unidades de 4-metil penteno-1.

10. Las piezas moldeadas por compresión, partiendo del copolímero, enfriadas rápidamente desde 220°C a 20-25°C, o enfriadas lentamente desde 250°C a 20-25°C, a 6°C por hora, permanecen estables en la forma "Tipo II" (a veces con una cantidad muy pequeña de Tipo I desarrollada inicialmente) durante un año. Algunos golpes de martillo, dan lugar a una conversión muy reducida de "Tipo II" a Tipo I. Las tiras de lámina comprimida estiradas a 7 veces su longitud primitiva, alrededor de 100°C, acusan solamente la forma del "Tipo II" se hallan altamente orientadas y al cabo de un año solo se ha realizado un grado reducido de conversión al Tipo I.

15. EJEMPLO 3 .- En condiciones de ausencia de aire y de agua, una mezcla de 500 cc de una fracción de parafina de elevado punto de ebullición; 100 cc de 4-metil penteno-1; 9 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo, y 3 milimoles de tricloruro de titanio (preparado como en el Ejemplo 1 y luego previamente tratado en presencia de un aluminio-alquilo con propileno a un nivel de 0,15 g de propileno/milimol de tricloruro de titanio), se agitó durante una hora a una presión de 960 mm de mercurio de buteno-1; se obtuvo una pasta fina de polímero, perfectamente manejable.

20.

25.

30.



5. La reacción se interrumpió por la adición de un exceso de una mezcla de solución seca de acetil-acetona en isopropanol, y el polímero se separó y se lavó con isopropanol seco siempre en atmósfera de nitrógeno.

10. Después de secar en un horno de vacío a 70°C, se aislaron 10 g de un polvo blanco y fino, constituido principalmente por unidades de polímero de buteno-1 pero que contenía, como se determinó por el análisis infra-rojo, 10% en peso de unidades de 4-metil penteno-1 y propileno (por substracción de polipropileno bloque, 5% en peso de unidades 4-metil penteno-1).

15. Una pieza moldeada por compresión, de 1,19 mm, preparada partiendo de este copolímero y enfriada desde 220°C, rápidamente, era transparente (la transmisión de luz de acuerdo con el ensayo nº 1,746-62T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, era de 41%) y acusó su cristalinidad en la forma "Tipo II" con un tamaño medio de las esferulitas, inferior a 1; permaneció estable en esta forma durante más de 7 meses. Las fibras altamente orientadas, estiradas a 95°C, partiendo de tiras de lámina comprimida, eran prácticamente de la forma "Tipo II" primitivamente y, al cabo de dos meses, solamente mostraron una conversión parcial al Tipo I.

20. EJEMPLO 4 .- En condiciones de ausencia de aire y de agua, una mezcla de 15cc de parafina de elevado punto de ebullición; 50 cc de 3-metil penteno-1; 25. 9 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo y 3 mili-



5. moles de tricloruro de titanio, se agitó a 30°C, bajo buteno-1, a una presión de una atmósfera. La polimerización se continuó a esta presión durante 90 minutos; la reacción se terminó por la adición de exceso de una solución de acetilacetona en isopropanol (20%) y el polímero se separó y se lavó repetidamente con isopropanol caliente. Se aislaron 2 g de polímero seco que contenía el 8,5% en peso de unidades de 3-metil penteno-1 monómero.

10. Los cuerpos moldeados por compresión del copolímero, preparados a unos 200°C y enfriados lentamente a la temperatura ambiente a razón de 6°C por hora, o enfriados rápida y directamente en agua fría (20-25°C) acusaron solamente cristalinidad "Tipo II" y permanecieron estables en esta forma durante más de 15. un mes. Algunos golpes de martillo en la muestra enfriada lentamente no dieron lugar prácticamente a la conversión al Tipo I. Las fibras estiradas de tiras de lámina comprimida mostraron una cristalinidad "Tipo 20. II" altamente orientada, y permanecieron estables en esta forma, durante varios meses.

EJEMPLO 5 .- En condiciones de ausencia de aire y de agua, una mezcla de 30 cc de una fracción de parafina de elevado punto de ebullición; de 25 cc 25. 3-metil penteno-1; 9 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo y 3 milimoles de tricloruro de titanio, se agitó a 780 milímetros de mercurio en buteno-1 a 30°C. La polimerización se continuó a esta presión, conservada por el paso de buteno-1 a través de una válvula, 30. durante 90 minutos. La mezcla de reacción se trató



luego con un exceso de una mezcla de acetilacetona en isopropanol (20%) y el polímero se separó y lavó utilizando isopropanol caliente. Después del secado, se aislaron 8 g de polímero que contenía el 4,5% en peso de 3-metil penteno-1.

5.

Los artículos moldeados por compresión, partiéndolo del copolímero, enfriados lentamente o con rapidez, como en el Ejemplo 4, desde 200°C a 20-25°C acusaron inicialmente la forma cristalina "Tipo II", y solo desarrollaron trazas de Tipo I, al cabo de 22 días.

10.

EJEMPLO 6 .- En condiciones de ausencia de aire y agua, se agitaron a 20°C 400 cc de 3-metil hexeno-1; 21 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo y 7 milimoles de tricloruro de titanio, y se hizo pasar buteno-1 para proporcionar una presión parcial de 150 mm de mercurio. La polimerización se continuó durante 2 horas a 20°C manteniéndose siempre la misma presión de buteno-1; se obtuvo una pasta fina fácilmente manejable. La mezcla de reacción se trató luego durante una hora, con exceso de solución seca de acetilacetona en isopropanol, y el polímero se separó y lavó con isopropanol seco; todas las operaciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno.

15.

20.

Después de secar en un horno de vacío a 70°C, se obtuvieron 40 g de copolímero blanco que, de acuerdo con la medición infra-roja contenía 81% de buteno-1. Las piezas moldeadas por compresión, flexibles, de 3,18 mm se prepararon fácilmente enfriando rápidamente desde 265°C. Estas piezas moldeadas por

25.

30.

313639



- 20 -

compresión eran cristalinas y bien estabilizadas en la forma "Tipo II".

5. El tricloruro de titanio utilizado en este Ejemplo, se preparó por reacción de tetracloruro de titanio y sesquicloruro de aluminio-etilo en una fracción purificada de hidrocarburo saturado (punto de ebullición 170 a 200°C). Una solución del sesquicloruro se añadió gradualmente, gota a gota, con agitación, a una solución de tetracloruro de titanio, durante un período de varias horas, manteniéndose la temperatura a 0°C y siendo aproximadamente 1,6 la relación molar del total de aluminio a titanio empleada. El precipitado que contenía tricloruro de titanio, así obtenido, se separó, se lavó con más fracción de hidrocarburo y luego se calentó durante un período a 10. 85°C. Se introdujo en un recipiente de polimerización en forma de una pasta en una pequeña cantidad de hidrocarburo.

15. EJEMPLO 7 .- En condiciones de ausencia de aire y de agua, y bajo una presión parcial de 930 mm de mercurio, de buteno-1 se agitó una mezcla de 20. 6,5 cc de 5,5-dimetil hexeno-1; 25 cc de una fracción de petróleo de elevado punto de ebullición; 9 milímetros de tricloruro de titanio, a 30°C. La polimerización se continuó durante 30 minutos conservándose la 25. presión por una introducción continua de buteno-1 a través de una válvula. La reacción se terminó por la adición de una solución de acetilacetona en isopropanol (20%), y el polímero se separó y se lavó 30. repetidamente con isopropanol seco. Después de secar,



se obtuvieron 3 g de polímero que contenía 15% en peso de 5,5-dimetil hexeno-1.

5. Las piezas moldeadas por compresión partiendo del copolímero, y enfriadas rápidamente desde 200°C a 20-25°C, eran cristalinas y bien estabilizadas en la forma "Tipo II". Las fibras estiradas a unos 100°C, acusaban un "Tipo II" altamente orientado, y a continuación solo se realizó la conversión de una pequeña cantidad al Tipo I.

10. EJEMPLO 8 .- En condiciones de ausencia de aire y de agua, se agitó a 30°C sometida a una presión parcial de 200 mm de mercurio, de buteno-1, una mezcla de 35 cc de 3-etil penteno-1; 9 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo, y 3 milimoles de tricloruro de titanio. La polimerización se continuó durante 1 hora, manteniéndose la presión por una introducción continua de buteno-1 a través de una válvula. La reacción se terminó por la adición de una solución de acetilacetona en isopropanol (20%) y el polímero separado y lavado repetidamente con isopropanol. Después de secar, se obtuvieron 2,5 g de polímero que contenía el 10% en peso de 3-etil penteno-1.

15. Las piezas moldeadas por compresión del polímero obtenidas a unos 200°C y enfriadas lentamente a la temperatura ambiente a razón de 6°C por hora o enfriadas con rapidez directamente en agua fría (20-25°C), mostraron solamente una cristalinidad "Tipo II" y permanecieron estables en esta forma durante más de un mes. Algunos golpes de martillo en la muestra enfriada lentamente, no dió lugar prácticamente a la conversión
- 20.
- 25.
- 30.

313639

- 22 -



al Tipo I. Las fibras estiradas de tira de lámina comprimida, acusaron una cristalinidad "Tipo II" altamente orientada y permanecieron estables en esta forma durante varios meses.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10.

También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fechas: 1 de junio de 1964, nº22540/64, 11 de junio de 1964, nº 24270/64 y 17 de julio de 1964, nº 29345/64

15.

acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en

España: "PROCEDIMIENTO PARA LA COPOLIMERIZACION DE
RAMIFICADA"

20.

BUTENO-1 CON UNA 1-OLEFINA/; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la copolimerización de buteno-1 con una 1-olefina ramificada que, tiene de 4 a 8 átomos de carbono sustituido en una ó más de las posiciones 3 a 7 por radicales metil o etil caracterizado porque comprende el polimerizar una mezcla de buteno-1 y dicha 1-olefina ramificada, en presencia de un catalizador estéreo-específico y el recuperar un copolímero sólido cristalino de buteno-1 y dicha 1-olefina ramificada, que contenga de 5 a 50%

25.

30.



aproximadamente, en peso, de unidades monómeras de la 1-olefina ramificada.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el copolímero contiene de 10 a 40% en peso de unidades monómeras de la 1-olefina ramificada.
- 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2 en el que el catalizador estéreo-específico es un trihaluro de titanio activado por un compuesto aluminio alquilo.
10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el trihaluro de titanio se obtiene por la reducción de tetracloruro de titanio con un sesquicloruro de aluminio alquilo, a una temperatura de 0°C aproximadamente.
15. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4 en el que, como activador, se utiliza un cloruro de aluminio dialquilo.
20. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la polimerización se realiza a una temperatura de 10 a 70°C.
25. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador estéreo-específico usado se ha puesto primero en contacto con de 10 a 1000% del peso del catalizador, de una 1-olefina, en condiciones en las que se forma una pasta fluida de polímero.
30. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que el catalizador se pone en contacto con propileno, buteno-1, o una mezcla de 3-metil penteno-1, con una baja proporción de buteno-1.

313639



9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un diluyente inerte.

5. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque el copolímero sólido, cristalino de buteno-1 contiene una pequeña cantidad, en peso, de un comonomero ramificado de 1-olefina con por lo menos 6 átomos de carbono y una cadena lineal -con como mínimo 4 átomos de carbono, pero no con más de 8- substituida en una o más de las posiciones 3 a 7 por un grupo metilo o etilo; dicho copolímero tiene una forma cristalina, prácticamente idéntica a la del Tipo II del homopolímero de butanol-1, y en ella es apreciablemente más estable que un homopolímero de buteno-1 en la forma cristalina del Tipo II.
- 10.
- 15.

- 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero sólido, cristalino, de buteno-1, contiene aproximadamente de 5 a 50% en peso de un comonomero ramificado de 1-olefina; este último tiene por lo menos 6 átomos de carbono y una cadena lineal de, como mínimo, 4 átomos de carbono, pero no más de 8; la mencionada cadena lineal está substituida en una o más de las posiciones 3 a 7, por un grupo metilo o etilo.
- 20.
- 25.

- 12ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero contiene de 10 a 40% en peso de un comonomero de 1-olefina ramificado, que tiene por lo menos 6 átomos de carbono y una cadena lineal de como mínimo 4, pero no más
- 30.

