



341257

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION
=====

cuyo privilegio se solicita pa
ra España, sus territorios y
plazas de soberanía, a favor de:

AVISUN CORPORATION

entidad norteamericana, domici
liada en 21 South 12 Street,
Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.,
relativo a:

"MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
298.491, POR PROCEDIMIENTO PARA LA
PREPARACION DE COPOLIMEROS EN BLO-
QUE DE PROPILENO Y ETILENO"

=====

Inventores: Habet Missak Khelghatian,
James Louis Jezl y Louise
Dentler Hague

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 550.110 de fecha 16 mayo 1966.



341237

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Esta invención se refiere a la preparación de copolímeros, en bloque, de propileno y etileno, y de modo más particular a la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno que contienen una pluralidad de bloques de copolímeros que poseen resistencia al impacto de tracción y una claridad muy superior al polipropileno o a los polímeros en bloque de etileno y propileno de equivalente fluidez conocidos en la técnica. Los copolímeros en bloque de esta invención están caracterizados además porque contienen entre aproximadamente 1,5 moles % y aproximadamente 15 moles % de etileno. Los copolímeros en bloque de esta invención se preparan polimerizando propileno o una mezcla de propileno y aproximadamente 1,0 moles % hasta aproximadamente 5 moles % de etileno en la primera fase. A continuación, sin purgar el monómero o monómeros, no reaccionados del sistema, se continua la polimerización con etileno o una mezcla de propileno-etileno que contiene más etileno que la mezcla antes mencionada, es decir entre los límites aproximados de 20 moles % y 100 moles % de etileno. Estas dos fases pueden repetirse de modo continuo. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los copolímeros en bloque de etileno y propileno



341237

- que constan de segmentos alternativos de homopolímeros de etileno y propileno, han sido descritos por Natta y otros en la patente italiana 615.048 y en "Journal of Polymer Science", 34 542-3, 1959. Dichos polímeros se preparan polimerizando
5. primero un monómero, eliminando el monómero no reaccionado, luego polimerizando el segundo monómero, eliminando el segundo monómero, y repitiendo el proceso. Dichos polímeros en bloque tienen puntos de fragilidad y resistencia al impacto razonablemente buenos, pero son deficientes en la resistencia a
 10. la tracción en comparación con el polipropileno. La patente belga 612.526 revela unos 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 bien un copolímero de etileno y propileno. Los polímeros en
 15. bloque de la patente belga poseen también bajos puntos de fragilidad y alta resistencia al impacto, y además tienen unas resistencias a la tracción próximas a las del polipropileno.-

- Ambos tipos de copolímeros en bloque, así como el mismo polipropileno, son, sin embargo, de claridad deficiente.
20. En películas delgadas que tengan un espesor de aproximadamente una milésima de pulgada la falta de claridad no es problema ya que las películas de este espesor aparecen a la vista como perfectamente claras. No obstante las películas y hojas de mayor espesor son borrosas y es bastante difícil discernir
 25. el nivel de líquido en botellas hechas con estos materiales. Los polímeros de la presente invención, a diferencia de los de la anterior técnica antes descrita, hacen posibles unos objetos moldeados relativamente gruesos que tienen su claridad



341237

mejorada. -----

El objeto de esta invención es el proporcionar copolímeros en bloque de etileno y propileno que tengan un bajo punto de fragilidad, una alta resistencia al impacto y una resistencia a la tracción que se acerque a la del polipropileno, y que además tengan mucha mayor claridad que cualquiera de los polímeros de olefinas que contienen propileno conocidos en la técnica anterior. -----

La prueba de claridad usada en este procedimiento es la siguiente: el polímero cuya claridad debe comprobarse se moldea en láminas de un espesor de 1/8 de pulgada. Luego se coloca la lámina sobre, y en contacto con, una copia de una patente norteamericana que tenga un tamaño de tipo de las patentes editadas en 1962. Si los tipos, vistos a través de la lámina, no aparecen nada borrosos, se da a la lámina un coeficiente de claridad de 1. Si los tipos aparecen ligeramente borrosos pero todavía pueden leerse fácilmente, el coeficiente de claridad es 2. Si los tipos aparecen más borrosos que lo que aparecen vistos a través de una lámina con coeficiente de claridad 2 pero todavía pueden leerse sin gran dificultad, se le da un coeficiente de 3 a la lámina. Cuando se usa una lámina con un coeficiente de claridad 4, los tipos son bastante borrosos y difíciles de leer. Cuando se miran a través de una lámina con coeficiente de claridad 5, los tipos son muy borrosos y pueden distinguirse sólo con gran dificultad. Con una lámina de coeficiente de claridad 6, los tipos no pueden distinguirse en absoluto. -----

Los copolímeros en bloque de la presente invención

341237

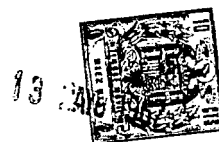


5. tienen, en gran parte, claridades de 1, si bien algunos, en particular los que poseen alto contenido de etileno, pueden tener una claridad de coeficiente 2. En contraste, el polipropileno tiene un coeficiente de claridad de 3 y los polímeros en bloque de la técnica anterior tienen unos coeficientes de claridad desde 4 a 6. - - - - -

10. Según la presente invención, se polimeriza primero una carga o alimentación rica en propileno que contenga desde aproximadamente 1,0 moles % hasta aproximadamente 5 moles % de etileno durante un período de tiempo. Luego se detiene esta carga o alimentación, y se hace pasar al reactor una segunda carga que es más rica en etileno, y que se polimeriza como una extensión sobre el copolímero formado primeramente. Este procedimiento puede repetirse un cierto número de veces hasta obtener un polímero que tenga un número de segmentos en que los segmentos impares estén compuestos por un copolímero aleatorio rico en propileno, y los segmentos pares estén compuestos por un copolímero aleatorio más rico en etileno que los segmentos impares. La segunda carga puede contener de 20 moles % a 100 moles % de etileno, siendo el resto propileno, pero incluso cuando la carga es de 100 % de etileno, los segmentos pares serán copolímeros ya que el reactor contendrá todavía propileno no reaccionado durante los períodos en que la carga es etileno.

25. La cantidad total de etileno introducida en el polímero en bloque formado como producto final debe ser suficiente para proporcionar desde 1,5 moles % hasta aproximadamente 15 moles % de etileno en el producto final, preferiblemente no más de 10 moles %. - - - - -

341237



- El catalizador usado en la copolimerización no es crítico, y puede ser cualquier catalizador conocido para polimerizar el propileno en un polímero cristalino o cristalizable. Dichos catalizadores incluyen haluros de los metales de transición en combinación con compuestos organometálicos de los metales del grupo I-III, como la combinación de tricloruro de titanio y trietilaluminio o dietil-monocloruro de aluminio. Muchos ejemplos de dichos catalizadores se dan en las páginas 350-367 de "Linear and Stereoregular Addition Polymers" por Gaylord y Mark, Interscience Publishers 1959, cuyo contenido se incorpora aquí a modo de referencia. Se prefiere sin embargo usar catalizadores que contengan como tercer componente un compuesto coordinador como un éter, una amina, un compuesto cuaternario de amonio o un alcoxisilano, en combinación con tricloruro de titanio y un dihaluro alquílico de aluminio o un monohaluro dialquílico de aluminio, ya que estos sistemas catalizadores producen un porcentaje más pequeño de subproducto polímero soluble en pentano de lo que hacen los sistemas catalizadores no coordinados. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
20. Ejemplos de dichos tres componentes de sistemas catalíticos son tricloruro de titanio, dietilcloruro de aluminio y el dimetiléter de dietilenglicol; tricloruro de titanio, etildicloruro de aluminio y trietilendiamina; tricloruro de titanio, dietilcloruro de aluminio y trietilamina; tricloruro de titanio, etildicloruro de aluminio y metiltetrahidrofurano; o
25. o tricloruro de titanio, etildicloruro de aluminio y ortosilicato de etilo. En estos sistemas la relación atómica de aluminio a titanio debe ser desde aproximadamente 0,2:1 hasta 10:1, y si



341237

se usa otro compuesto coordinador como componente del catalizador, la relación molar del compuesto de aluminio al compuesto coordinador debe ser desde aproximadamente 5:4 a aproximadamente 6:1, excepto en el caso de los diéteres de glicol, en cuyo caso la relación molar del compuesto de aluminio al éter de glicol debe estar entre los límites de 200:1 a aproximadamente 30:1. - - - - -

5.

Los solventes inertes preferidos para la reacción incluyen hidrocarburos saturados como el hexano, heptano u octano, si bien pueden también usarse hidrocarburos saturados de alto punto de ebullición, olefinas distintas de las olefinas terminales, e hidrocarburos aromáticos. Las condiciones de reacción incluyen temperaturas desde la ambiente hasta 250°F preferiblemente en las proximidades de 160°F y presiones desde la atmosférica hasta 500 p.s.i.g. preferiblemente desde 60 a 150 p.s.i.g. aproximadamente. Si se desea puede añadirse al reactor una pequeña cantidad de hidrógeno para controlar el régimen de flujo. A fin de que los expertos en la técnica puedan comprender más completamente la naturaleza de la invención y el modo de llevarla a cabo, se dan los siguientes ejemplos. -

10.

15.

20.

Las propiedades físicas de los polímeros de los ejemplos se determinaron como sigue: régimen de flujo por el procedimiento indicado para determinar el índice de fusión del polietileno en ASTM D1238-57T, excepto que se empleó una temperatura de 230°C; el impacto o tracción con ASTM D1822-61T; el punto de fragilidad según ASTM D746-57T; el impacto Izod por ASTM D256-56; la resistencia a la tracción, límite aparente de elasticidad, módulo de tensión y alargamiento porcentual según ASTM D638-58T; y módulo de flexión por ASTM D790-59T. - - - -

25.

341237



EJEMPLO I

Se realizó la copolimerización según el siguiente proceso. Se lavó con nitrógeno un reactor a presión dotado de medio agitador y se llenó parcialmente con hexano. El catalizador que estaba compuesto por dietilcloruro de aluminio, tricloruro de titanio, y el dimetiléter de dietilenglicol en una relación molar de 2:1:0,03 se añadió luego en una cantidad tal que el hexano contenía 0,035 gramos de tricloruro de titanio por 100 cc de hexano. El contenido del reactor se llevó luego a una temperatura de 160°F, se añadió hidrógeno en una cantidad de 22 partes por millón en peso basadas en el peso del hexano, y se introdujo a presión una mezcla de 3 moles % de etileno y 97 moles % de propileno a 75 p.s.i.g. La polimerización empezó inmediatamente y se prosiguió durante 12 minutos, mientras que se mantenía la presión constante por adición de la mezcla. Esta carga se detuvo luego y se introdujo a presión una segunda carga que estaba compuesta por etileno solo, introducido en el reactor durante 1 minuto, después de lo cual se continuó la circulación al reactor de la primera carga. Ello se repitió varias veces, siendo el ciclo entero de polimerización como sigue:

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
	1ª	12
	2ª	1
	1ª	25
	2ª	3
25.	1ª	47

341237



2ª	3
1ª	52
2ª	4
1ª	20

5. Luego se detuvo la reacción por adición de metanol, y se recuperó, por filtración, un polímero sólido cristalino de los productos de reacción. - - - - -

EJEMPLO II

10. Se siguió el proceso del ejemplo I excepto que el ciclo de polimerización fue: - - - - -

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
	1ª	14
	2ª	3
	1ª	17
15.	2ª	3
	1ª	26
	2ª	7
	1ª	26
	2ª	8
20.	1ª	16

Los productos se trataron como en el ejemplo I. - -

EJEMPLO III

Se siguió el mismo proceso, en el siguiente ciclo. Se usaron 20 p.p.m. de hidrógeno. - - - - -

341237



	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
	1ª	20
	2ª	8
	1ª	27
5.	2ª	15
	1ª	45
	2ª	19
	1ª	56

EJEMPLO IV

10. Se siguió el mismo proceso general que en los ejemplos precedentes, excepto que la segunda carga estaba compuesta por una mezcla de 26 moles % de etileno y 74 moles % de propileno. El hidrógeno se hallaba presente en cantidad de 18 p.p.m., basadas en peso de hexano. - - - - -

15. El ciclo de polimerización fue el siguiente: - - -

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
	1ª	13
	2ª	9
	1ª	12
20.	2ª	7
	1ª	16
	2ª	18
	1ª	25
	2ª	24
25.	1ª	30

EJEMPLO V

Las cargas y el nivel de hidrógeno fueron los mis-

341237

13



mos que en el ejemplo IV, pero se usó el siguiente ciclo de polimerización: - - - - -

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
5.	1ª	31
	2ª	18
	1ª	5
	2ª	13
	1ª	3
	2ª	13
10.	1ª	6
	2ª	23
	1ª	1

EJEMPLO VI

15. Se siguió el mismo proceso general que en los ejemplos anteriores, excepto que la segunda carga era una mezcla de etileno y propileno que contenía 51 moles % de etileno, y el hidrógeno se añadió inicialmente en la cantidad de 22 p.p. m. basadas en peso de hexano. Se usó el siguiente ciclo de polimerización: - - - - -

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
20.	1ª	10
	2ª	2
	1ª	14
	2ª	2
25.	1ª	29
	2ª	3
	1ª	50
	2ª	3
	1ª	22



341237

EJEMPLO VII

Se repitió el ejemplo VI usando el siguiente ciclo de polimerización: - - - - -

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
5.	1ª	7
	2ª	4
	1ª	4
	2ª	3
	1ª	9
10.	2ª	3
	1ª	8
	2ª	4
	1ª	4

EJEMPLO VIII

15. Se repitió el ejemplo VI excepto que se usó el siguiente ciclo de polimerización, con 18 p.p.m. de hidrógeno basadas en peso de hexano: - - - - -

	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
20.	1ª	11
	2ª	6
	1ª	5
	2ª	3
	1ª	5
	2ª	4
25.	1ª	5
	2ª	4
	1ª	3

341237



EJEMPLO IX

Se siguió el proceso de los anteriores ejemplos excepto que la segunda carga era una mezcla de etileno-propileno que contenía 72 moles % de etileno y se usó el siguiente ciclo de polimerización, con 20 p.p.m. de hidrógeno basadas en peso de hexano: - - - - -

5.

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

10.

EJEMPLO X

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

15.

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

20.

EJEMPLO XI

Se siguió el proceso general de los ejemplos anteriores excepto que la segunda carga era una mezcla de etileno y propileno que contenía 79 moles % de etileno. Se usó el siguiente ciclo de polimerización: - - - - -

25.

341237

13 MAR 1967



	<u>Carga</u>	<u>Tiempo en minutos</u>
	1ª	17
	2ª	23
	1ª	10
5.	2ª	9
	1ª	7
	2ª	17
	1ª	18
	2ª	20
10.	1ª	6

EJEMPLO XII

En esta ocasión, las condiciones de reacción eran temperatura de 160°F y presión de propileno a 75 p.s.i.g. El catalizador era un complejo de etildicloruro de aluminio, tricloruro de titanio y ortosilicato de etilo, en una relación molar de 2:1:0,65. El nivel de tricloruro de titanio en el solvente hexano era 0,07 gramos por 100 cc. La primera carga fue 2,5 moles % de etileno y 97,5 moles % de propileno; la segunda carga era de 71 moles % de etileno y 29 moles % de propileno. Se usaron 17 p.p.m. de hidrógeno, basadas en el peso de hexano. El ciclo de polimerización fue como sigue:

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

25. Las propiedades de todo el producto de polimerización de los ejemplos y de la parte insoluble en pentano hirviente se dan en la siguiente tabla: - - - - -

341237



T A B L A I

Ejemplo	Mol %O ₂ TP	% Peso FS	FR	Cleridad	BP	II	TI	YS	TS	%E	TM	FM
1	5,5	12	3,0	1	+4,5	0,63	29,8	3900	4300	377	137,000	144.000
2	9,1	27	3,18	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	14,0	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	ND
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	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	7,5	14	2,9	1	-3,0	0,55	21,8	4000	4900	411	116,000	ND
10	15,2	33,6	0,9	2	-7,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	21,2	62	1,3	2	-15,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	5,8	19	1,9	2	-1,8	ND	42	ND	ND	ND	ND	ND

10

TP - Producto total
 FS - Parte del producto soluble en pentano
 FR - Régimen de flujo
 BP - Punto de fragilidad sC
 II - Impacto Izod

TI - Impacto a la tracción
 YS - Límite aparente de elasticidad, p.s.i.
 TS - Tracción, Resistencia p.s.i. 1,0"/min
 E - Alargamiento % 1,0"/min
 TM - Módulo tracción
 FM - Módulo flexión

341237



5. En otro experimento se polimerizaron alternativamente etileno y propileno para obtener un polímero que tenía cuatro bloques de etileno y cuatro de propileno, y un contenido de etileno de 14,5 moles %. El reactor se purgó con nitrógeno después de polimerizar cada monómero para quitar el monómero no reaccionado y evitar la presencia de cualquier polímero aleatorio en el producto. El producto tenía un punto de fragilidad de -6°C , y un límite de elasticidad de 3.290, pero un coeficiente de claridad de 6. - - - - -

10. En otro experimento, se obtuvo un copolímero de bloque terminal polimerizando primero propileno solo, en las condiciones de los ejemplos precedentes, durante 85 minutos, seguido de polimerización de una segunda carga de una mezcla de etileno y propileno que contenía 23 moles % de etileno, durante 85 minutos. El producto total contenía 8,4 moles % de etileno, y la parte insoluble en pentano tenía un punto de fragilidad de $-13,5$ y una resistencia a la tracción de 94, pero un coeficiente de claridad de 5. - - - - -

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

25. 1.- Mejoras en el objeto de la patente 298.491, por Procedimiento para la preparación de copolímeros en bloque de propileno y etileno, caracterizadas por poner en contacto, en un medio de reacción de hidrocarburo inerte, una primera carga que

341237



consiste en una mezcla de propileno y entre 1,0 moles % y 5 moles % de etileno con un catalizador capaz de polimerizar propileno en un polímero cristalino; parar el flujo de dicha primera carga; y luego sin purgar los monómeros no reaccionados del sistema, poner en contacto el catalizador, en presencia de monómeros no reaccionados, con una segunda carga elegida de entre el grupo formado por etileno y mezclas de etileno y propileno que contengan entre aproximadamente 20 moles % y 100 moles % de etileno; y recuperar un producto final copolimérico en bloque sustancialmente cristalino que contenga entre aproximadamente 1,5 moles % y 15 moles % de etileno y tenga un bajo punto de fragilidad, una alta resistencia al impacto de tracción y una mayor claridad que el polipropileno de fluidez equivalente. - - - - -

5.

10.

15.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido de etileno en dicho producto final no es mayor que 10 moles %. - - - - -

20.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la primera y segunda cargas se alternan más de una vez, produciendo así un producto que tiene más de dos bloques de copolímeros. - - - - -

25.

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque dicho producto final contiene entre aproximadamente 2 y aproximadamente 9 bloques. - - - - -

5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque la última carga es la misma que la primera carga. -

341237



- 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el catalizador comprende un haluro de titanio y un compuesto organoaluminico. - - - - -
- 5. 7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque el catalizador comprende un trihaluro de titanio, un alquildihaluro de aluminio y un alcoxisilano. - - - - -
- 8.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque dicho producto final contiene entre aproximadamente 2 y aproximadamente 9 bloques. - - - - -
- 10. 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el contenido de etileno en dicho producto final no es mayor que 10 moles %. - - - - -
- 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque la última carga es igual que la primera carga. - - -
- 15. 11.- "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE 298.491, POR PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS EN BLOQUE DE PROPILENO Y ETILENO". - - - - -
- 20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 13 MAYO 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL