

P.- 37.130

Nº 9518  
Case Mahlman & Spurling  
2-3 HL-26957

348807

**Memoria descriptiva**



20 JUL 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 910 Market Street, Wilmington, Delaware,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIFA-  
SICA SOLIDA" (Clase Internacional COBg)



La presente invención se relaciona con composiciones polifásicas sólidas tales como cera de parafina y otros materiales cristalinos modificados con copolímeros de propileno o propileno isotácticos de alto peso molecular.

5 La cera de parafina es un material conocido que ha sido empleado ampliamente como recubrimiento de barrera contra vapor y a prueba de humedad para papel, películas, cajas y otros materiales. Sin embargo, estas composiciones de cera son de utilidad limitada, particularmente en aplicaciones sobre películas, debido a su fragilidad aún a temperaturas comunes, falta de adherencia a la mayoría de los substratos, bajo punto de fusión, etc. Para evitar estos defectos, ha sido costumbre mezclar la cera de parafina con diversos polímeros y resinas, pero el uso de estas mezclas está limitado en su alcance por una o más razones. Muchos de los polímeros así utilizados son de naturaleza polar y tienen efectos indeseables sobre las permeabilidades de la mezcla a los vapores y líquidos. Otros son incompatibles con la mezcla fundida o, si son compatibles, elevan su viscosidad, hasta el punto de que hacen virtualmente imposible la manipulación de la mezcla para muchas aplicaciones. En consecuencia, las mezclas disponibles son aplicadas como soluciones muy viscosas a temperaturas elevadas, siendo estas soluciones no solamente difíciles de manipular sino que también están expuestas a descomposición durante el período de permanencia a la alta temperatura necesaria para una aplicación de esta clase.

30 Han sido realizadas muchas tentativas para incorporar poliolefinas a cera, a fin de aprovechar sus excelentes propiedades físicas. Sin embargo, anteriormente sólo fué



20

posible incorporar poliolefinas amorfas o de muy bajo peso molecular y, aún así, a concentraciones solamente bajas de estas poliolefinas. Al realizar tentativas para incorporar los polímeros cristalizables de peso molecular más elevado y altas concentraciones de los mismos, la aplicación de estas mezclas se hacía completamente impracticable por carencia de estos polímeros con la cera y la consiguiente inestabilidad de la mezcla, juntamente con el tremendo aumento de viscosidad de la fusión.

10

Ahora, de acuerdo con la presente invención, se ha comprobado que se puede modificar ceras de parafina y otros materiales cristalinos mediante copolímeros de polipropileno o propileno isotácticos de manera de formar composiciones polifásicas sólidas que son nuevas composiciones de materia que poseen propiedades que no habían sido anteriormente logradas al mezclar estos materiales cristalinos con poliolefinas. Las nuevas composiciones polifásicas sólidas de la presente invención comprenden (A) como fase continua un polímero de propileno cristalizabile que está presente como un reticulado substancialmente continuo en el estado cristalino pero esencialmente no esferulítico, y de preferencia en el estado esméctico, y que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos aproximadamente 2, (B) como segunda fase una substancia que tiene una temperatura theta para el polímero de propileno que es aproximadamente inferior a 150°C y a la cual se puede mantener como un líquido entre 110 y 250°C, que es esencialmente no solvente para dicho polímero de propileno cristalino a temperaturas aproximadamente inferiores a 80°C que tiene una densidad de energía cohesiva de aproximadamente 45 a 100 cal/cm<sup>3</sup>,

15

20

25

30



5 y que contiene por lo menos 50% de una sustancia orgánica que es cristalina a 20°C, conteniendo dicho polímero de propileno por lo menos aproximadamente 75 moles % de propileno, y que constituye por lo menos aproximadamente 5% pero menos de aproximadamente 60% de la composición polifásica total.

10 Las nuevas composiciones polifásicas sólidas de la presente invención, en que está presente un polímero de propileno como reticulado continuo con la segunda fase uniformemente distribuída a través de la misma, siendo también cristalina esta segunda fase, o por lo menos 50% de la segunda fase es cristalina, son materiales únicos que tienen propiedades que permiten su uso en muchas aplicaciones anteriormente imposibles para mezclas de estos materiales.

15 Estas nuevas composiciones polifásicas tienen la inesperada propiedad de capacidad de alargamiento, o sea que tienen un alto grado de ductilidad y tenacidad. Otra propiedad, aún más inesperada, de estas composiciones polifásicas es su capacidad para ser orientadas. Una de las propiedades más útiles y únicas de polímeros cristalinos de alto peso molecular es que son "orientables". Un polímero "orientable" es aquel que manifiesta una resistencia y módulo substancialmente mejorados después de haber sido estirado, en general, ya sea en una o dos dimensiones, para obtener orientación "uniaxial" o "biaxial". El polipropileno isotáctico es un polímero de esta clase. Por otra parte, la cera y las otras sustancias cristalinas de la segunda fase no son orientables. En consecuencia, resultó especialmente sorprendente comprobar que las composiciones polifásicas que comprendían polipropileno y, por ejemplo, cera de para-

20

25

30

20 JUL



5 fina, a pesar de contener cantidades substanciales de cera y en muchos casos cantidades importantes de cera, pueden ser formadas en películas que poseen notable capacidad de alargamiento y que pueden ser orientadas uniaxilmente y biaxilmente para obtener películas de alta resistencia:

10 La primera fase de las composiciones polifásicas de la presente invención comprende el polímero de propileno cristalizable que está presente bajo la forma de un reticulado substancialmente continuo del polímero, de preferencia en el estado esméctico, pudiendo describirse este estado esméctico como una estructura cristalina dispersa extendida que es esencialmente no esferulítica. Se sabe que la división de estructura polímero en fases cristalina y amorfa es una sobresimplificación, y más probablemente existe un escalonamiento o graduación en la organización estructural entre estos extremos. Sin embargo, en la práctica, el parámetro de grado de cristalinidad es un concepto útil en correlación de estructura con propiedades físicas. En el caso específico de estructura de polipropileno, se puede diferenciar fácilmente tres niveles únicos de orden mediante métodos comunes por difracción de rayos X. El estado amorfo se caracteriza por un solo máximo de difracción ancho a un ángulo de difracción  $17,0^{\circ}2\theta$ . El estado cristalino se caracteriza por máximos múltiples bien definidos. Los de la forma  $\alpha$  o monoclinica se producen a  $14,0$ ,  $16,8$ ,  $18,5$  y  $21,8^{\circ}2\theta$ . Los de la forma  $\beta$  o hexagonal se producen a  $15,0$  y  $21,3^{\circ}2\theta$ . El tercer estado representa una condición de orden intermedio a la cual se denomina diversamente el estado "para-cristalino" o "esméctico" que se caracteriza por dos máximos de difracción bastante anchos en vez de ne-



tos a 15 y 21°20'. Este estado cuasi-cristalino, al cual se denomina aquí estado esméctico, tiene un orden de corto alcance que lo diferencia del estado amorfo pero carece del orden de largo alcance asociado con los verdaderos cristales.

El polipropileno puede existir en varias formas cristalinas polimorfas según queda demostrado por sus espectros únicos de difracción con rayos X mencionados más arriba. Estas formas son también fácilmente observables bajo el microscopio polarizador como conjuntos esféricos de cristalitas dendríticas. La microscopía electrónica ha revelado recientemente que estas dendritas son cristales en cadena regularmente plegada que tienen un período de plegado de unos pocos centenares de angstroms. Las dendritas emanan del núcleo, creciendo por ramificación no cristalográfica hasta que su crecimiento queda detenido por encuentro con dendritas de esférulas vecinas. Estas estructuras esferulíticas llenan el volumen libre. Sin embargo, puesto que el grado de cristalinidad observado (en oposición al teórico), según se mide por densidad o rayos X, es raramente mayor del 75%, apreciables cadenas de polímero no cristalizadas, que son rechazadas durante la cristalización, quedan segregadas dentro de las esférulas y en menor grado entre ellas. La esfélula es por lo tanto una estructura bifásica con extensas regiones cristalinas de cadena plegada y regiones amorfas, según queda demostrado por manchado electrónico con metal pesado.

En contraste con el estado cristalino esferulítico, el polipropileno, que en las composiciones polifásicas de la presente invención se encuentra en el estado esméctico,



manifiesta solamente una fina estructura fibrosa mediante  
 microscopía electrónica. A menos que la preponderancia del  
 polímero de propileno se encuentre en esta forma no esfe-  
 rulítica fibrosa fina, la composición polifásica es quebra-  
 5 diza y carece de la capacidad de alargamiento y caracterís-  
 tica de capacidad de orientación de las presentes composi-  
 ciones polifásicas. La referencia que se hace aquí a la  
 cristalización del polímero de propileno, cuando se forman  
 las composiciones polifásicas, está dirigida a la precipi-  
 10 tación o cristalización del polímero de propileno al esta-  
 do esméctico.

En muchos casos, de acuerdo con las características  
 del material de la segunda fase, condiciones de almacena-  
 miento y similares, el polímero de propileno, que se en-  
 15 cuentra en la forma esméctica en la composición polifási-  
 ca, puede convertirse lentamente por envejecimiento a la  
 forma cristalina monoclinica. Cuanto más alta es la tempera-  
 tura a la cual se expone la composición polifásica, tanto  
 más rápida es esta conversión. En tales casos, el polímero  
 20 monoclinico que se forma será no esferulítico y todavía es-  
 tará en la forma extendida. Por lo tanto, se verá que el  
 polímero de propileno en las composiciones polifásicas de  
 la presente invención está presente en un estado esencial-  
 mente por completo esméctico, como una mezcla de los esta-  
 25 dos esmécticos y monoclinico, o como un estado esencial-  
 mente por completo monoclinico. En general, se prefiere  
 que el polímero de propileno se encuentre principalmente  
 en el estado esméctico.

Todas las propiedades simples a la tracción de estas  
 30 composiciones polifásicas se ven afectadas en una manera



paralela por los cambios en estos diversos parámetros sobre la mayor parte de la gama. Por ejemplo, en general un aumento del peso molecular del polímero, de su concentración o del régimen de enfriamiento rápido, da por resultado un aumento de la resistencia a la tracción, del módulo, de la resistencia a la abrasión, de la resistencia al impacto y del alargamiento de la composición polifásica. Este paralelismo se diferencia agudamente de la experiencia normal de la fabricación de polímeros; normalmente, un aumento del alargamiento es solamente obtenible con el sacrificio de una pérdida de la resistencia a la abrasión, o un aumento del módulo es obtenible solamente por sacrificio de la resistencia al impacto. Sin embargo, en el presente caso, un aumento de cualquiera de los parámetros críticos conduce a un aumento de todas las propiedades. Puesto que todas las propiedades físicas simples son paralelas entre sí, se utiliza el alargamiento del producto para demostrar las propiedades mejoradas de la composición. Se podría usar igualmente cualquiera de diversas otras propiedades a la tracción para demostrar la mejora de las propiedades.

5

10

15

20

25

30

Según ya se mencionó más arriba, se puede usar cualquier homopolímero o copolímero de propileno cristalizante, que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos aproximadamente 2, para producir las composiciones polifásicas de la presente invención bajo condiciones óptimas de concentración y régimen de enfriamiento rápido. La cantidad del polímero de propileno en la composición polifásica, que se necesita para lograr las composiciones polifásicas de la presente invención, dependerá del peso molecular del polímero como así también de las propiedades deseadas en



la composición polifásica. Por lo tanto, cuanto más alto es el peso molecular del polímero, tanto menor cantidad del mismo se requiere para producir una composición polifásica que tiene el reticulado continuo de polímero esencialmente no esferulítico con un determinado grado de capacidad de alargamiento. Por otra parte, con los polímeros de peso molecular más bajo, se debe utilizar una concentración considerablemente mayor del polímero para obtener el mismo grado de capacidad de alargamiento. El efecto del peso molecular, expresado aquí en función de la viscosidad intrínseca (VI), sobre la capacidad de alargamiento a una determinada concentración, queda demostrado en las figuras 1 y 2 en que la composición polifásica comprende polipropileno isotáctico como primera fase y cera de parafina como segunda fase. La cera de parafina utilizada en estas composiciones polifásicas particulares es una cera hidrocarbonada de parafina plenamente refinada que tiene un punto de fusión de 68°C. La figura 1 ilustra gráficos que muestran el alargamiento porcentual de la composición polifásica en función de la concentración del polipropileno en la composición para polipropilenos de diferentes pesos moleculares. Las curvas A, B, C, D, E, F y G son gráficos de esta clase en que el polipropileno tiene una viscosidad intrínseca de 2,1, 3,5, 4,6, 7,5, 8,1, 11 y 12,2, respectivamente. El alargamiento de la cera misma es menor de 1%. Según se puede ver en la figura 1, la concentración de polipropileno que es necesaria para formar una estructura que tiene un alargamiento mayor del 30%, varía desde 5% para polipropileno de peso molecular extremadamente alto (V.I. 12,2) a 8,5% para V.I. 11, a 10% para V.I. 8,1 a 12% para V.I.



7,5, a 15% para V.I. 4,6, a 22% para V.I. 3,5, y a 45 ó  
50% para V.I. 2,1. La figura 2 demuestra la necesidad de  
que el polipropileno tenga una viscosidad intrínseca de  
por lo menos aproximadamente 2 para que esta composición  
5 polifásica manifiesta cualquier grado apreciable de alar-  
gamiento. En este gráfico, el alargamiento porcentual ha  
sido trazado en función de la viscosidad intrínseca del  
polipropileno a una concentración de 50% de polipropileno  
y 50% de cera para la Curva A y aproximadamente 19% de  
10 polipropileno y 81% de cera para la Curva B. Según se puede  
ver en la figura 2, existe un agudo aumento de la capacidad  
de alargamiento cuando la viscosidad intrínseca del poli-  
propileno aumenta hasta una concentración del 50% (Curva  
A), produciéndose un aumento menos agudo cuando se reduce  
15 la concentración del polipropileno (Curva B).

El polímero de propileno constituye por lo menos  
aproximadamente 5% y no más de aproximadamente 60%, de las  
composiciones polifásicas en total y de preferencia no más  
de aproximadamente 50%. A concentraciones por debajo de  
20 aproximadamente 5%, aún con el polímero de más alto peso  
molecular y el régimen de enfriamiento rápido más pronun-  
ciado que resulte posible, el grado de capacidad de alarga-  
miento se reduce tanto que se pierden esencialmente las  
propiedades de ductilidad y tenacidad y la composición ma-  
25 nifiesta la fragilidad del material de la segunda fase,  
es decir la fragilidad de la cera de parafina; además, no  
se puede orientar estas composiciones. Por otra parte, a  
concentraciones por encima de aproximadamente 60%, existe  
una marcada discontinuidad en la curva de alargamiento en  
30 función de la concentración, según se puede ver de acuerdo



con la figura 3, Curva A. En este punto el alargamiento se  
convierte principalmente en el debido al polímero de pro-  
pileno más bien que debido al compuesto. Esto resalta en  
la figura 3, Curva B, donde para aproximadamente esta mis-  
5 ma concentración de polímero, el alargamiento de las compo-  
siciones en las cuales el polímero es esferulítico más bien  
que esméctico, se aproxima rápidamente a la del polipropi-  
leno solamente. Las Curvas A y B de la figura 3 fueron ob-  
tenidas a partir de datos de las composiciones preparadas  
10 a partir de un polipropileno de viscosidad intrínseca de  
7,5 y una cera de parafina comercial que tiene un punto de  
fusión de 50°C en diversas concentraciones, obteniéndose  
las composiciones de la Curva A cuando se enfría brusca-  
mente las fusiones y las de la Curva B cuando se enfría  
15 lentamente las fusiones.

El polímero de propileno puede ser cualquier poli-  
propileno isotáctico o un copolímero cristalizable de pro-  
pileno con hasta 25% en peso de una segunda olefina que  
tiene 2 a 20 átomos de carbono. Las segundas  $\alpha$ -olefinas  
20 son, entre otras, etileno, buteno-1, penteno-1, 3-metil-  
buteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1,  
dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, octadeceno-1,  
eicoseno-1, estireno y estirenos sustituidos tales como  
los estirenos halo y alquilo sustituidos como ser el p-  
25 clorestireno y p-metilestireno. Los copolímeros incluyen  
tanto copolímeros al azar como copolímeros del tipo con  
bloques terminales. Este último tipo se caracteriza por lo  
general por el hecho de que conserva su cristalinidad a  
mayores concentraciones de la segunda olefina. Por ejemplo,  
30 se puede usar copolímeros de propileno cristalizables con




etileno como comonomero hasta 25% en peso del polímero.

Cuando la segunda olefina es una olefina de cadena larga, este límite superior será considerablemente menor, por lo general no más de aproximadamente 10 a 12% en peso para que el polímero sea cristalizable. Con el copolímero del tipo al azar, aproximadamente 8% en peso, y de preferencia 6% en peso, es la concentración más alta de la segunda olefina.

La segunda fase de las composiciones polifásicas de la presente invención es cualquier substancia orgánica que (1) tiene una temperatura theta, para el polímero de propileno, aproximadamente inferior a 150°C y que se puede mantener como un líquido entre 110 y 250°C, (2) tiene una densidad de energía cohesiva comprendida aproximadamente entre 45 y 100 cal/cm<sup>3</sup>, y (3) contiene por lo menos 50% de un material orgánico que es cristalino a la temperatura ambiente. Según ya se mencionó más arriba, es esencial que el polímero de propileno y la segunda fase formen una solución homogénea por encima de la temperatura de fusión de la mezcla para producir las composiciones polifásicas de la presente invención. Por consiguiente, la substancia de la segunda fase debe ser compatible con el polímero de propileno a la temperatura de la fusión. Se puede describir entonces más exactamente la segunda fase como teniendo una temperatura theta (la temperatura crítica de miscibilidad) para el polímero de propileno aproximadamente inferior a 150°C y debe ser también líquida a dicha temperatura. Por otra parte, para producir la composición polifásica sólida, la segunda substancia debe ser un no solvente para el polipropileno a las temperaturas de uso, que

2



normalmente serán 80°C o menos. En la misma manera, la  
substancia de la segunda fase debe ser cristalina o conte-  
ner por lo menos 50% en peso de una substancia que es cris-  
talina a dichas temperaturas de uso. Otro criterio de la  
5 substancia de la segunda fase es que tenga un parámetro de  
solubilidad tal que su densidad de energía cohesiva (DEC)  
esté comprendida aproximadamente entre 45 y 100 cal/cm<sup>3</sup>  
en el estado líquido. Los materiales que tienen valores de  
DEC por encima o por debajo de esta gama no producen con  
10 el polipropileno una composición polifásica sólida que  
sea dúctil, capaz de ser formada en películas a las cuales  
se puede orientar, etc. Ejemplos de las substancias que  
satisfacen estos criterios y que por lo tanto pueden ser  
utilizadas para formar la segunda fase de las composicio-  
15 nes polifásicas, son las ceras hidrocarbonadas o mezclas  
de las mismas, como por ejemplo ceras de petróleo tales  
como cera de parafina, cera en escamas, cera microcrista-  
lina, y ceras sintéticas tales como las ceras de Fischer-  
Tropsch, etc.; ácidos alifáticos de cadena larga, alcoho-  
20 les y ésteres tales como ácido láurico, ácido mirístico,  
ácido palmítico, ácido esteárico, los ácidos cosánicos,  
alcohol láurico, alcohol estearílico, los cosanoles, los  
ésteres de glicerol tales como laurina, miristina, palmi-  
tina, estearina y las mezclas de los mismos que se encuen-  
25 tran en la naturaleza tales como cera de laurilo, cera de  
arrayán, cera del Japón, sebo, etc., hidrocarburos alicíc-  
licos tales como canfano, canfeno, boreneno, bornileno  
y derivados de los mismos tales como borneol, alcanfor;  
hidrocarburos aromáticos tales como bifenilo, terfenilo,  
30 1,3,5-trifenilbenceno, trifenilmetano, naftaleno, ace-

nafteno, antraceno, etc., aromáticos substituídos tales como p-diclorobenceno, 1-bromo-4-clorobenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, hexametilbenceno, hexaetilbenceno,  $\alpha$ -metilnaftaleno,  $\beta$ -cloronaftaleno, los dicloronaftalenos, tetracloruro de naftaleno, 1,4-dimetilnaftaleno, etc.

La substancia de la segunda fase puede contener, además del material cristalino, otros materiales como modificadores del mismo tales como resinas, como por ejemplo abetinote, ésteres de abetinote, ésteres de abetinote hidrogenado, resinas de terpetno, resinas de petróleo, resinas hidrocarbonadas, resinas de cumarona-indeno, resinas de estireno de bajo peso molecular, aceites, etc., siempre que la DEC de la segunda fase total permanezca dentro de la gama indicada y que por lo menos 50% de la segunda fase total sea cristalino de acuerdo con lo indicado más arriba.

Las composiciones polifásicas de la presente invención pueden contener, además de la fase de polímero de propileno y la segunda fase descrita más arriba, otras fases adicionales como las que se presentan al incorporar materiales de carga inertes, pigmentos, etc. Se puede incorporar igualmente cualquiera de los aditivos usuales, como por ejemplo estabilizadores al calor y a la luz, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, materiales colorantes, materiales de carga, agentes nucleantes, agentes antibloqueo, lubricantes, agentes ignífugos, etc.

Se prepara las composiciones polifásicas sólidas de la presente invención, formando una fusión homogénea de los materiales de la primera y segunda fases, sean o no homogéneos con la misma cualesquiera materiales aditivos,





y enfriando luego la fusión a un régimen tal que se impide la formación de esférulas del polímero de propileno y se forma la estructura cristalina dispersa extendida que es esencialmente no esferulítica. El régimen necesario de enfriamiento para producir este resultado, dependerá del material particular de la segunda fase que está involucrado, la temperatura de la fusión justamente antes del enfriamiento rápido, y el peso molecular del polímero de propileno. Por consiguiente, en el caso de composiciones de polipropileno-cera de parafina, cuanto más elevada es la temperatura a la cual ha sido sometida la solución de propileno-cera, tanto menor será la temperatura de cristalización necesaria del polipropileno para obtener buen alargamiento. Cuando más elevado es el peso molecular del polipropileno, tanto menor será la sensibilidad al régimen de enfriamiento. En general, se debe enfriar las soluciones de polipropileno-cera de parafina a un régimen mayor de 95°C/min. Naturalmente se puede utilizar regímenes más pronunciados de enfriamiento rápido. Si en vez de someter la fusión a un enfriamiento rápido de esta clase se enfría la solución lentamente, el polipropileno forma esférulas y la composición resultante carece de ductilidad y tenacidad, es quebradiza y, a concentraciones de polipropileno aproximadamente inferiores a 60%, no tiene esencialmente capacidad de alargamiento, según se puede ver en la figura 3.

Según se hizo notar más arriba, los materiales de la primera y de la segunda fase deben formar una fusión homogénea. De lo contrario, se produce una estructura discontinua de polímero de propileno que carece en tal caso



de la propiedad de capacidad de alargamiento. Naturalmente es posible que esté presente un material de tercera fase, o aún materiales de más fases, que pueden o no formar una fusión homogénea con los materiales de la primera y de la segunda fases, como por ejemplo cuando está presente un material de carga y/o pigmento. Esencialmente no ejercen efectos desventajosos sobre la cristalización del polipropileno en forma no esferulítica y por consiguiente no impide la formación de la composición polifásica deseada.

Se puede utilizar cualquier medio deseado para mezclar los materiales de la primera y segunda fase, ya sea antes o durante el calentamiento de la mezcla al estado fundido. En el caso de los polímeros de propileno de menor peso molecular, se puede disolver fácilmente formas comunes del polímero, por ejemplo escamas o perlas de un tamaño de 100 micrones o más, en el material fundido de la segunda fase, por ejemplo cera, sin el uso de prolongados tiempos de fusión o temperaturas excesivas, que tienen ambas un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas de la composición final. Sin embargo, cuanto más alto es el peso molecular del polímero de propileno, tanto menor deberá ser el tamaño de las partículas del polímero para evitar los tiempos más prolongados de fusión y las temperaturas más altas necesarias para polímeros de esta clase, con subsiguiente pérdida de las propiedades físicas deseadas del compuesto, como así también para evitar la viscosidad excesivamente elevada que se podría encontrar en caso contrario. Por consiguiente, con pesos moleculares intermedios, por ejemplo viscosidades intrínsecas aproximadamente inferiores a 8, se puede disolver un polímero, que tiene



un tamaño de las partículas de 10 micrones o menos hasta aproximadamente 30 micrones, sin afectar adversamente las propiedades del compuesto, mientras que en el caso de polímeros que tienen viscosidades intrínsecas mayores de aproximadamente 8, es por lo general necesario usar polímeros que tienen un tamaño de las partículas de 1 micrón o menos. En efecto, había sido anteriormente imposible mezclar estos polímeros de alto peso molecular con la cera y otros materiales cristalino, debido a las elevadas temperaturas de fusión y prolongados tiempos del ciclo de fusión que se necesitaban. Se han descubierto recientemente dispersiones coloidales de copolímeros de polipropileno y propileno isotácticos submicrónicos que se prestan en forma única para la preparación de las composiciones polifásicas sólidas de la presente invención.

Estas dispersiones coloidales son dispersiones estables de polipropileno y copolímeros de propileno isotácticos o cristalizables finamente divididos que tienen hasta aproximadamente 25% en peso de una o más otras  $\alpha$ -olefinas que contienen 2 a 20 átomos de carbono, en diluyentes líquidos orgánicos no solventes. Las características de estas dispersiones es el hecho de que las partículas primarias del polímero de propileno tienen en su máxima dimensión un tamaño término medio comprendido en la gama de 0,02 a 0,5 micrón, es decir en la gama coloidal, y aunque están presentes racimos de estas partículas primarias, algunas de las cuales pueden caer fuera de la gama de tamaños de partículas coloidales, la dispersión está esencialmente libre de racimos de las partículas primarias mayores de un tamaño de 5 micrones. Debido a su tamaño predominante



7

temente coloidal de las partículas y al hecho de que las dispersiones manifiestan un muy alto grado de movimiento Browniano, se puede describir mejor estas dispersiones como siendo dispersiones coloidales. Otro criterio de las dispersiones coloidales es que el polímero de propileno es más de 80% cristalizable y que la fracción cristalizable tiene una cristalinidad de 45 a 62%. Otra característica de estas dispersiones es su estabilidad, puesto que son capaces de quedar en reposo, aún con alto contenido de sólidos, sin que se produzca sedimentación apreciable y, si se produjera cualquier leve sedimentación, se puede redispersar rápidamente las partículas simplemente sacudiendo el recipiente a mano.

5

10

15

20

25

30

Se prepara estas dispersiones coloidales de polipropileno, polimerizando propileno o copolimerizando propileno con una segunda  $\alpha$ -olefina en presencia de una dispersión coloidal de un catalizador que contiene titanio trivalente. Se sabe que una  $\alpha$ -olefina tal como propileno puede ser polimerizada con ayuda de catalizadores que contienen compuestos órgano metálicos en combinación con compuestos de metal de transición. Catalizadores particularmente eficaces para esta finalidad son combinaciones de compuestos de alquil-aluminio y compuestos de titanio. Cuando se prepara las dispersiones coloidales de polímeros de propileno cristalinos, es necesario preparar primeramente un catalizador que contiene titanio trivalente coloidal y usar entonces este catalizador en combinación con un compuesto de alquil-aluminio para polimerizar al propileno y obtener la dispersión coloidal. Para la preparación del catalizador coloidal se puede utilizar cualquier tricloruro



de titanio, siempre que contenga, si es que lo contiene,  
solamente una cantidad pequeña de la forma  $\beta$  del tricloruro  
de titanio. Se obtiene un catalizador particularmente acti-  
vo, que contiene tricloruro de titanio, reduciendo tetra-  
5 cloruro de titanio a baja temperatura con un alquil-aluminio  
tal como un sesquicloruro de alquil-aluminio y tratando  
luego con calor al precipitado así obtenido. Se prepara  
entonces una dispersión coloidal del catalizador de titanio  
trivalente, suspendiéndolo en cualquier diluyente hidrocar-  
10 bonado inerte conveniente, como por ejemplo n-heptano, que-  
rosene, etc. A esta suspensión se agrega entonces un haluro  
de dialquil-aluminio tal como cloruro de dietil-aluminio  
o cloruro de di-isobutil-aluminio, en una relación molar de  
aproximadamente 0,1 a 4,0 entre aluminio y titanio. Se pue-  
15 de utilizar otros componentes de catalizador juntamente con  
los componentes titanio y aluminio, por ejemplo bases de  
Lewis, por ejemplo anisol. Se agrega entonces 3 a 40 moles,  
por cada mol de titanio, de una  $\alpha$ -olefina de cadena  
recta que contiene por lo menos 6 átomos de carbono. Ejem-  
20 plos de las  $\alpha$ -olefinas que se pueden utilizar para  
esta finalidad son: n-hexeno-1, n-octeno-1, deceno-1, unde-  
ceno-1, dodeceno-1 y hexadeceno-1. En general, se lleva a  
cabo la polimerización de esta  $\alpha$ -olefina de cadena lar-  
ga a temperaturas moderadas, como por ejemplo aproximadamen-  
25 te 30 a 70°C. Se obtiene mediante este procedimiento una  
suspensión coloidal del catalizador que contiene titanio  
trivalente. Se puede utilizar de inmediato esta suspensión  
coloidal, o se la puede almacenar hasta que se la necesita.

Se lleva a cabo el procedimiento de polimerización de  
30 propileno, agregando a un diluyente orgánico líquido apro-



piado, como por ejemplo un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático saturados, un activador alquil-aluminio tal como alcóxido de cloruro de dietil-aluminio o de cloruro de etil-aluminio, en una cantidad de aproximadamente 5 a 10 milimoles por cada litro de diluyente. Ejemplos de los diluyentes que se pueden utilizar son: hexano, heptano, octano, decano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, y mezclas de hidrocarburos tales como por ejemplo querosene de alto y de bajo punto de ebullición y otras fracciones de petróleo de esta clase, hidrocarburos aromáticos clorados, éteres alifáticos altamente obstruidos sulfuros, etc., tales como éter di-t-butílico, éteres aromáticos tales como éter difenílico y otros diluyentes orgánicos líquidos inertes y el propileno líquido mismo. Se agrega entonces la dispersión coloidal de catalizador titanio trivalente y se introduce el propileno muy lentamente de manera de aumentar gradualmente la presión hasta 5,27 kg/cm<sup>2</sup> ó más, manteniéndose esta presión hasta que queda completa la polimerización. Si así fuera conveniente, se puede agregar hidrógeno para producir un polímero de bajo peso molecular. Por lo general se lleva a cabo la polimerización a una temperatura de aproximadamente 30 a 80°C. El lapso durante el cual se lleva a cabo la polimerización dependerá del contenido deseado de sólidos o hasta que la viscosidad de la mezcla de reacción se hace demasiado grande para su fácil agitación. Se detiene la polimerización agregando una pequeña cantidad, por ejemplo 2% en volumen en base al volumen original de diluyente, de un alcohol tal como n-butanol. Se separa los residuos del catalizador mediante cualquiera de los medios usuales

utilizados en la purificación de poliolefinas, por ejemplo un lavado con ácido, agua o básico, tratamiento con una resina intercambiadora de iones o cualquier otro medio conveniente.

5 Cuando se desea producir un copolímero de propileno con una segunda olefina gaseosa, se seguirá el mismo procedimiento con la excepción de que el gas monómero es una mezcla de propileno y la segunda olefina u olefinas en la relación necesaria para obtener la relación correcta en los productos finales. Esta relación depende de la relación de polimerización relativa de las olefinas y puede ser calculada fácilmente por los entendidos en la técnica de las poliolefinas.

15 Si la segunda olefina es un líquido, se podrá disolver la cantidad total de esta olefina, que se debe utilizar, en el diluyente de reacción antes de agregar cualquier gas propileno o se la puede usar como diluyente. También es posible agregar la segunda olefina continuamente a través de todo el período de tiempo de la reacción como se hace con las olefinas gaseosas. En cualquier caso, la relación de los monómeros depende de la relación final deseada y de la reactividad de polimerización de la segunda olefina con respecto al propileno.

25 Se puede usar directamente las dispersiones coloidales de los polímeros de propileno en la preparación de las composiciones polifásicas, agregando el componente de la segunda fase a la dispersión, o viceversa, separando entonces el diluyente, y calentando para formar la fusión homogénea a la cual se enfría entonces bruscamente para producir la composición polifásica. Se puede preparar tam-



5 bién la dispersión coloidal de polímero de propileno cri-  
 talizable en la substancia de la segunda fase, dispersando  
 en la cera fundida, u otro componente de la segunda fase,  
 un polímero de propileno sólido libre de solvente coloidal-  
 mente dispersable que ha sido obtenido mediante secado de  
 las dispersiones coloidales descritas más arriba en dilu-  
 yentes orgánicos líquidos. La separación del diluyente con  
 respecto a las dispersiones coloidales puede efectuarse  
 mediante cualquiera de los métodos conocidos, tales como  
 10 secado por rociado, extracción bajo presión reducida, se-  
 cado sobre tambor, y similares, llevándose a cabo la sepa-  
 ración del diluyente a una temperatura inferior a la tempe-  
 ratura de ablandamiento de las partículas del polímero en  
 dicho diluyente, y de preferencia por debajo de aproxima-  
 15 damente 100°C.

Sorprendentemente, se ha comprobado que en vez de pre-  
 parar por separado la dispersión coloidal y mezclarla luego  
 con la cera, cuando la cera es el material de la segunda  
 fase, se puede preparar directamente el polímero de propi-  
 leno coloidal en la cera utilizando la cera como diluyente,  
 20 y llevando a cabo la polimerización en la manera descrita  
 más arriba, pero a una temperatura superior al punto de fu-  
 sión de la cera. Llevando a cabo de esta manera la polime-  
 rización in situ en la cera, se logran los mismos tamaños  
 de partícula que en el procedimiento descrito más arriba.  
 25

El método mediante el cual se calienta conjuntamente  
 los componentes de la primera y de la segunda fase para  
 producir la fusión homogénea necesaria, a la cual se enfría  
 entonces rápidamente, dependerá del uso de la composición  
 30 polifásica. Para aplicaciones de recubrimiento, como por



ejemplo recubrimiento de papel, cartón, y similares, con composiciones polifásicas de cera de parafina-polipropileno, resulta por lo general preferible recubrir con una mezcla del polipropileno coloidal dispersado en el componente de cera fundida, calentar entonces el sustrato así recubierto hasta la temperatura necesaria para fundir la composición y formar la fusión homogénea, y enfriar rápidamente mediante un chorro de aire frío, rodillo refrigerado, agua o baño de hielo, etc. En una manera similar, se realiza más convenientemente el moldeo en molde engrasado, con dispersiones en cera fundida, y subsiguientemente se funde y se enfría rápidamente. Cuando se desea producir películas u otras formas expulsadas, se puede alimentar directamente los componentes de fase al expulsor, o alimentar una mezcla de los mismos al expulsor, donde son calentados hasta la temperatura de fusión y se los hace pasar luego a través de un enfriamiento rápido inmediatamente después de la expulsión en la forma deseada.

La temperatura de fusión, el tiempo y el régimen de enfriamiento rápido que se deben utilizar para producir las composiciones polifásicas de la presente invención, dependerán de factores tales como el polímero de propileno utilizado, su peso molecular, tamaño de las partículas, y su concentración en la composición total, como así también la naturaleza del material de la segunda fase y su punto de fusión, y por lo menos en cierta medida del uso final de la composición. La temperatura mínima de fusión es función del efecto de solvatación del material de la segunda fase sobre el polímero de propileno, es decir la depresión del punto de fusión del polímero de propileno por el mate-



rial de la segunda fase, y también es función del volumen  
 molar del material de la segunda fase. Por ejemplo, en el  
 caso de composiciones polifásicas de polipropileno-cera  
 de parafina, la mínima temperatura de fusión será aproxima-  
 5 damente 110°C y en general se usará una temperatura de fu-  
 sión de aproximadamente 110 a 250°C, aunque se puede utili-  
 zar también temperaturas más altas con tiempos más breves  
 de fusión. Cuanto más cerca se encuentra la densidad de  
 energía cohesiva del material de la segunda fase a la den-  
 10 sidad de energía cohesiva del polipropileno, tanto menor  
 será la mínima temperatura de fusión que se puede utilizar.  
 Sin embargo, si la densidad de energía cohesiva de la se-  
 gunda fase se encuentra en el extremo alto o bajo de la  
 gama de 45 a 100 cal/cm<sup>3</sup>, la mínima temperatura de fusión  
 15 será un poco mayor. Extremadamente crítica para la pro-  
 ducción de las composiciones polifásicas es la necesidad  
 de enfriar rápidamente la solución fundida para producir  
 el reticulado fibroso continuo de característica de propile-  
 no no esferulítico de estas composiciones polifásicas. Se  
 20 ha comprobado que para la mayoría de los usos, este régimen  
 de enfriamiento rápido debe ser mayor que aproximadamente  
 95°C/min, pero también en este caso el régimen verdadero  
 de enfriamiento rápido depende de factores tales como la  
 temperatura de la fusión antes del enfriamiento rápido, el  
 25 espesor de la película u otra forma que se está enfriando,  
 etc. En general, cuanto más elevado es el régimen de en-  
 friamiento rápido, tanto mejores serán las propiedades fí-  
 sicas de la composición polifásica. Esto queda ilustrado  
 en la figura 4, de acuerdo con la cual se enfrió a diferen-  
 30 tes regímenes las composiciones polifásicas de polipropile-



no-cera de parafina de diversas concentraciones de polipropileno. El polipropileno utilizado tenía una viscosidad intrínseca de 8,1 y la cera de parafina era una cera casera que tiene un punto de fusión de 50°C. La Curva A es el trazado que se obtiene cuando se usa un régimen de enfriamiento rápido de 250°C/min; la Curva B es el trazado que se obtiene cuando se emplea un régimen de enfriamiento rápido de 110°C/min; y la Curva C es el trazado que se obtiene cuando simplemente se deja enfriar al aire las películas, es decir a un régimen de enfriamiento menor de 50°C/min.

Según ya se hizo notar más arriba, es esencial impedir la cristalización esferulítica del propileno. En el caso de las composiciones de polipropileno-cera de parafina, la segunda fase debe cristalizar concurrentemente con o antes de la cristalización del polipropileno al estado esméctico. La figura 5 muestra el efecto del régimen de enfriamiento sobre la cristalización del polipropileno y cera de parafina en una mezcla de ambos. La mezcla utilizada contiene 13,8% de un polipropileno que tiene una viscosidad intrínseca de 10 y 86,2% de una cera de parafina refinada que tiene un punto de fusión de 68°C. Se determina las temperaturas de cristalización de ambos ingredientes, para regímenes de enfriamiento desde 0,625 hasta 20°C/min, mediante un Calorímetro Explorador Diferencial Perkin Elmer, elevando la temperatura de la muestra a razón de 20°C/min desde 40°C hasta 190°C, manteniéndolos a dicha temperatura durante 1 min y luego reduciéndola linealmente de acuerdo con un programa a los regímenes indicados. Las líneas verticales en cada punto sobre la curva del polipropileno muestran la temperatura a la cual el polipropi-

20  
lino comienza a cristalizar y terminó de hacerlo, la línea superior muestra la cresta de la cristalización, y la línea de puntos inferior muestra el término de la cristalización del polipropileno. Para regímenes de enfriamiento superiores a 20°C/min, se funde a 200°C una película de 0,381 mm de la misma mezcla entre una placa de latón cromado de 0,635 mm y una hoja de aluminio de 0,0508 mm, y se enfría entonces bruscamente en baños de 50°C, 25°C, 17°C, 5°C y -35°C. Se registra la verdadera temperatura de la muestra mediante una termocupla embutida en el compuesto de polipropileno-cera. Resulta fácilmente evidente que a lentos regímenes de enfriamiento de hasta 30 a 35°C/min, el polipropileno cristaliza en primer término y luego la cera. A regímenes superiores, la cera cristaliza concurrentemente con el polipropileno hasta que, a un régimen de aproximadamente 95°C/min, la mayoría del polipropileno que puede cristalizar lo hace así con la mayoría de la cera. A regímenes aproximadamente superiores a 110°C/min, la tendencia es que la cera cristalice antes del polipropileno. El examen de los compuestos así obtenidos demuestra que los que fueron enfriados a regímenes mayores de 95°C/min tienen la característica de capacidad de alargamiento y orientabilidad de las composiciones polifásicas de la presente invención, mientras que los enfriados a regímenes más lentos no manifiestan estas propiedades.

La microscopía electrónica ha demostrado que las composiciones de cera-polipropileno anteriormente conocidas están compuestas por una fase continua de cristales de cera con esférulas de polipropileno entremezcladas. Estas composiciones poseen esencialmente las propiedades de tracción



de la cera, es decir un muy bajo alargamiento (por lo general menor de 1%), una baja resistencia a la tracción (por lo general del orden de 21,1 kg/cm<sup>2</sup>), muy pobre resistencia a la abrasión y al impacto, y estas composiciones no son orientables. En agudo contraste, las composiciones polifásicas de cera-polipropileno de la presente invención han demostrado tener un tipo completamente diferente de estructura que no se había visto anteriormente. En esta estructura única, el polipropileno es la fase continua (en vez de la cera) y el polipropileno está presente como una estructura cuasi cristalina (esmética), pero esencialmente no esférica, que se extiende a través de toda la composición.

Se pueden ver claramente las diferencias en la estructura, entre las composiciones únicas de la presente invención y las mezclas de cera-polímero de la técnica anterior, cuando se extrae la cera de la estructura mediante un solvente que disuelve a la cera pero no al polipropileno (por ejemplo heptano, tolueno, etc.). Después de extraer la cera de las mezclas de la técnica anterior, el polipropileno restante es una mata friable débil a la cual se puede aplastar hasta un polvo o que, a lo sumo, formará una mata débil. Por el contrario, después de extraer la cera de las composiciones de la presente invención, el polipropileno restante es una hoja porosa coherente tenaz.

Las composiciones polifásicas de la presente invención tienen muchas aplicaciones, y dependerán de la composición del componente de la segunda fase. Por ejemplo, se puede utilizar los compuestos de polímero de propileno-cera parafínica para cualquiera de las aplicaciones usuales de cera de parafina, tales como recubrimientos de ba-



rrera por ejemplo en papel encerado, cartón para leche,  
etc., mejorando también la resistencia mecánica del papel.

Se los puede usar también para la producción de películas  
extensibles y tenaces que son útiles como envolturas en  
5 el hogar, envolturas para pan, etc., para la preparación de  
hojas reforzadas por impregnación de masas de fibras no  
tejidas con la cera flexibilizada, en adhesivos de fusión  
caliente, y como compuestos de moldeo y de envasamiento.

Los compuestos de polímero de propileno-estearina y polí-  
10 mero de propileno-sebo, etc., son particularmente útiles  
para la producción de bujías superiores, no estando expues-  
tas estas bujías a inclinación o rotura cuando se las ex-

pone a altas temperaturas ambientes, y queman más lenta-  
mente con menos goteo, etc. Los compuestos de polímero de  
15 propileno-naftaleno y de polímero de propileno-paradiclo-  
robenceno son útiles como dispositivos antipolilla a los  
cuales se puede colgar o disponer de otra manera en una  
habitación o ropero sin necesidad de encerrarlos en un re-  
cipiente como era anteriormente necesario con los agentes

20 antipolilla. Se los puede preparar también bajo la forma  
de hojas para ser utilizadas como bolsas para ropa a prue-  
ba de polillas, envoltura a prueba de polillas, etc. Las  
composiciones polifásicas de la presente invención pueden  
ser utilizadas como recubrimientos y adhesivos de fusión

25 caliente, como dorso para alfombras, para la preparación  
de estructuras endurecidas de cubiertas en que las super-  
ficies exteriores son tenaces y orientables, y el interior  
es débil, frágil y de grano corrido, siendo útiles estas  
estructuras para aislación y similares. Son particularmente

30 útiles para la preparación de películas y fibras a las cua-



7  
5

les se puede orientar. Por ejemplo, con estas composiciones polifásicas se pueden preparar películas estriadas que, por fibrilación producen fibras o filamentos que son útiles como bramante para atar, y similares. Muchos otros usos de las composiciones polifásicas de la presente invención resultarán evidentes para los entendidos en esta materia.

10  
15  
20

Según se hizo notar más arriba, hay tres métodos generales para preparar las composiciones polifásicas de cera-polímero de propileno de la presente invención a partir de polímeros de propileno coloidal. Uno de ellos es preparar la dispersión coloidal de polímero de propileno cristalizante en un diluyente orgánico líquido como etapa separada, y luego agregar esta dispersión a la cera, o viceversa, y separar el diluyente. Un segundo método es secar la dispersión coloidal y dispersar entonces el producto secado en la cera fundida, y el tercer método es preparar el polímero de propileno coloidal in situ en la cera. Preparaciones típicas de las dispersiones coloidales de polímeros de propileno cristalizables en un diluyente orgánico no solvente normalmente líquido, según se usa en los dos primeros de estos métodos y su preparación in situ en cera de parafina, se describen en los siguientes Ejemplos I a III.

EJEMPLO I

25  
30

Preparación de Dispersión Coloidal de Polipropileno

A un recipiente de reacción llenado con nitrógeno, equipado con una barra agitadora magnética, se agrega 825 milimoles de sesquicloruro de isobutil-aluminio bajo la forma de una solución al 25% en querosene (gama de ebullición 165-200°C). Con la temperatura ajustada entre 12



y 15°C, se agrega a la solución agitada, en una sola vez, 400 milimoles de tetracloruro de titanio. Se agita la mezcla durante 16 hr y, con agitación, se la calienta entonces a 110°C durante 4 hr, y luego a 120-130°C durante 10 hr, después de lo cual se la deja enfriar. Bajo nitrógeno se transfiere la lechada de reacción a una centrifuga, se descarga el sobrenadante y se lava el tricloruro de titanio bajo nitrógeno tres veces con n-heptano por agitación y centrifugación cada vez. Se la vuelve entonces a su volumen original mediante n-heptano.

En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se carga 100 ml de n-heptano seco libre de aire, 0,5 milimol de cloruro de dietil-aluminio y 2,5 milimoles del tricloruro de titanio preparado en la manera descrita más arriba. Se calienta el recipiente y sus contenidos hasta 52-54°C y, en una sola adición, se agrega 36,6 milimoles de octeno-1. Se mantiene la mezcla entre 52 y 54°C durante 1 hr. Se retira para análisis una muestra de 5 cm<sup>3</sup> de la mezcla de reacción que resulta ser una solución destellante de color rojo claro, y el análisis demuestra que ha sido consumido 88% del octeno.

A un recipiente de reacción que contiene 900 ml de n-heptano, bajo nitrógeno y a 50°C, se agrega 10 milimoles de cloruro de dietil-aluminio y 120 ml de oxígeno, y se deja entonces reaccionar durante 15 min. Se separa entonces el oxígeno no reaccionado mediante regado con nitrógeno. Se introduce entonces en el reactor a presión y bajo nitrógeno, la dispersión coloidal de catalizador titanio preparada de acuerdo con lo descrito más arriba. Se descarga entonces la presión hasta la presión atmosférica del

26 JUL



nitrógeno. Se admite entonces propileno al reactor para  
 eliminar el nitrógeno por regado y aumentando lentamente  
 la presión a 3,51 kg/cm<sup>2</sup>, y se mantiene esta presión hasta  
 el término de la operación. Se agrega el propileno durante  
 5 un tiempo total de 230 min, después de lo cual se agrega  
 a 20 ml de n-butanol y se agita la mezcla durante 16 hr a  
 50°C. Se somete entonces a presión la mezcla de reacción  
 total del polímero en un frasco que contiene 500 ml de  
 cloruro de hidrógeno acuoso al 5%, bajo nitrógeno. Después  
 10 de agitar durante 2 hr a la temperatura ambiente, se lava  
 el producto hasta neutralidad mediante agua y se le cen-  
 trifuga entonces para separar el agua suspendida.

La dispersión de polipropileno coloidal así obtenida  
 contiene 29,7% en peso de polímero en base al peso de la  
 15 dispersión, y el polímero tiene una viscosidad intrínseca  
 de 9,0. La precipitación de una porción del polímero seca-  
 do a partir de decahidronaftaleno, demuestra contener  
 17,1% de polímero soluble. El tamaño término medio de las  
 partículas de polipropileno es inferior a 0,5 micrón y no  
 20 están presentes racimos mayores de 5 micrones.

EJEMPLO II

Preparación de Dispersión Coloidal de Copolímero de Pro-  
 pileno-etileno 98:2

En un recipiente llenado con nitrógeno se carga  
 25 17,2 lt de n-heptano y 134 ml (10 milimoles) de cloruro  
 de dietil-aluminio, y se calienta la carga a 50°C con agi-  
 tación. Con la temperatura constante a 50°C, se agrega  
 134 ml de suspensión de catalizador tricloruro de titanio  
 0,52 milimolar en n-heptano, preparada de acuerdo con el  
 30 Ejemplo I (con excepción de que la temperatura de reducción



7  
5  
fué 2 a 3°C y el tratamiento con calor a 150°C durante 1 hr). En una sola carga se agrega entonces 60 milimoles de octeno-1 bajo la forma de una solución en heptano al 25% en volumen, y se mantiene la masa aproximadamente a 50°C durante 60 min con agitación.

10  
15  
Al término de los 60 min, se descarga hacia la atmósfera el nitrógeno que se encuentra en el reactor y se inunda durante 15 min con gas propileno el espacio en la parte superior del reactor. Manteniendo la temperatura a 50°C, se cierra la descarga y se deja acumular la presión de propileno hasta 4,22 kg/cm<sup>2</sup> y se continúa entonces a razón de 1030 g/hr. Después de 18 min se agrega gas etileno al gas de alimentación en una cantidad de 2 moles % en base al gas propileno y se deja continuar la reacción hasta un tiempo total de reacción de 251 min. En este punto, se agrega 3,9% en volumen de n-butanol y se agita la mezcla durante 16 hr a 50°C, seguido por agitación durante 3 hr con ácido clorhídrico acuoso al 4%, y se lava entonces hasta neutralidad con agua destilada.

20  
25  
La dispersión coloidal así obtenida contiene 23,4% de un copolímero que contiene aproximadamente 2% en peso de etileno. El copolímero tiene una viscosidad intrínseca de 10,0, siendo cristalizable en 89,2%. El tamaño término medio de las partículas primarias es aproximadamente 0,3 micrón.

### EJEMPLO III

#### Preparación de Dispersión Coloidal de Polipropileno en Cera de Parafina

30  
En n-heptano se prepara catalizador tricloruro de titanio por reducción de tetracloruro de titanio a 6°C



con sesquicloruro de dietil-aluminio a una relación molar de 1,5 entre aluminio y titanio, y se trata entonces con calor a 130°C durante 5 hr, se lava con nuevo n-heptano y se trata nuevamente con calor a 130°C durante 6 hr.

5 A 160 ml de cera de parafina fundida (punto de fusión de aproximadamente 65°C), a la cual se había agitado durante 4 hr con gel de sílice y luego regado con nitrógeno, se agrega 2 milimoles de cloruro de dietil aluminio, 1 milimol del catalizador que contiene tricloruro de titanio descrito más arriba, y, estando la temperatura a 60°C, se agrega 15 milimoles de octeno-1. Se agita la mezcla de reacción durante 1 hr a 60°C y luego, reduciendo la temperatura a 57°C (la mezcla todavía es fluida), se agrega lentamente propileno hasta una presión de 0,703 kg/cm<sup>2</sup>, y se descarga.

15 Se repite dos veces más este sometimiento a presión y descarga, después de lo cual se deja elevar la presión de propileno durante 0,5 hr hasta 2,11 kg/cm<sup>2</sup> y se mantiene así durante la polimerización. Después de 3 hr de polimerización, comienza a aumentar la viscosidad de la mezcla y se detiene la reacción agregando 5 ml de butanol. Se eleva la temperatura a 60°C y se la mantiene así durante 4 hr. Se lava entonces cuatro veces la mezcla de reacción con agua caliente (60°C) para separar los residuos de catalizador y se enfría el producto hasta la temperatura ambiente. El análisis demuestra que la composición polifásica contiene 5,4% de polipropileno.

25 Se cuele una película de esta mezcla sobre hoja de metal a 60°C, se la funde entonces aproximadamente a 30 150°C y finalmente se la enfría rápidamente en agua enfria-



da con hielo. Se separa la película con respecto a la hoja de manera de obtener una película libre tenaz a la cual se puede orientar por estiramiento.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de las composiciones polifásicas de la presente invención y su uso. Todas las partes y por ciento son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLO IV

A 50 partes de la dispersión de polipropileno coloidal en n-heptano, preparada de acuerdo con el Ejemplo I se agrega 0,5% de un antioxidante fenólico y 0,25% de tiodiorpropionato de diestearilo, en base al peso del polipropileno. Se agrega entonces 35,15 partes de una cera de parafina que tiene un punto de fusión de 40 a 55°C. Se calienta la mezcla en un baño de agua a 55°C en un frasco rotativo a presión reducida y se reduce la presión a 1 mm de Hg entre 55 y 60°C para separar el solvente volátil. Después de 1 hr se agrega 5 partes de un querosene purificado que tiene una gama de ebullición de 188-265°C y se calienta la mezcla durante otros 30 min para asegurar la eliminación del heptano. La composición así preparada comprende 65,2% de cera, 27,7% de polipropileno cristalino (más los estabilizadores) y 7,1% de querosene. Se cuele una película de esta mezcla, se la funde durante 5 min a 150°C y se la enfría entonces rápidamente en agua fría. Es flexible y tiene una extensibilidad mayor del 100%.

EJEMPLO V

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo IV, con la excepción de que no se agrega querosene. La composición así preparada comprende 75% de cera y 25% de poli-



propileno cristalino. A 60°C se cuele películas de esta composición. Se funde entonces las películas coladas durante 5 a 7 min aproximadamente a 145°C y se las apaga entonces rápidamente en agua fría. Una película de 0,203 mm así preparada tenía las siguientes propiedades físicas:

	<u>23°C</u>	<u>0°C</u>
Resist. a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	84,5	118
Alargamiento final, %	600	Hasta 615 (algunas mandíbulas se rompen)
Módulos, kg/cm <sup>2</sup>	2.109	5.070

Esta película tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 56,6 a 190°C.

Se orienta biaxilmente estas películas mediante estiramiento entre 30 y 40°C a una relación de estiramiento de 2 a 3 en cada dirección. Mediante estos medios se obtiene una película que tiene un espesor de 0,0254 mm, que tiene un módulo de 7.740 kg/cm<sup>2</sup>, que tiene una resistencia a la tracción de 225 kg/cm<sup>2</sup> y que tiene un alargamiento final de 80%.

EJEMPLO VI

A la temperatura ambiente se estira aproximadamente 500% uniaxilmente una tira de la película de la mezcla de cera-polímero preparada de acuerdo con el Ejemplo V, de una longitud de 7,62 cm y una anchura de 6,35 mm. Se la calienta entonces sucesivamente a temperaturas crecientes durante 5 min a cada temperatura, mientras se la somete a un esfuerzo de 0,0492 kg/cm<sup>2</sup>. Se mide las longitudes de las tiras enfriadas después de cada horneado. En la siguiente

20 JUL



te tabla se indica el encogimiento observado a cada una de las temperaturas indicadas:

	Temperatura °C	% encogimiento lineal
5	35	4,3
	40	2,1
	45	2,1
	50	2,2
10	55	2,6

El encogimiento total es 12,7%.

EJEMPLO VII

La dispersión de polipropileno coloidal utilizada en este ejemplo es en n-heptano, tiene un contenido total de sólidos de 20,4%, y tiene racimos de las partículas de polipropileno no mayores de aproximadamente 3 micrones. La viscosidad intrínseca del polipropileno es 10,7 y el polímero soluble de decahidronaftaleno en la dispersión es 7,2%. Se prepara una mezcla de cera-polipropileno de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo V, y la composición final contiene 15% del polipropileno coloidal, 77% de una cera de parafina refinada que tiene un punto de fusión de 68°C, y 8% de una cera microcristalina que tiene un punto de fusión ASTM D-127 de 77°C. Se recubre esta composición a máquina a un régimen de salida de 15,2 m/min en una sola de sus caras a razón de 6,80 kg por resma, sobre un papel de sulfito blanqueado supersatinado de 11,2 kg por resma, mediante un rodillo surtidor a 85°C, luego se funde mediante un rodillo caliente a 190°C y finalmente se

enfria mediante un rodillo frio a 15°C.



Con respecto al papel recubierto descrito más arriba se mide los siguientes regimenes de transmisión de vapor de agua en gramos por metro cuadrado durante 24 hr, y se compara con los valores obtenidos con papel que tiene un recubrimiento de parafina y papel no recubierto utilizando procedimientos de ensayo T-464 y T-465, Tappi. La parafina agregada en las muestras testigo era la misma que en el ejemplo precedente. Los regimenes de transmisión de vapor de agua son:

	<u>Plano</u>	<u>Arrugado</u>
Ejemplo VII	3,10	6,20
Testigo-parafina solamente	3,10	356
15 Testigo-papel no recubierto	>1.550	>1.550

Con dos piezas del papel recubierto preparado en este ejemplo se prepara una unión recubierta, cara a cara producida por calor, las cuales manifiestan una resistencia tal como para resistir la ruptura por desprendimiento excepto rascando el papel.

#### EJEMPLO VIII

Se prepara una serie de dispersiones de polipropileno coloidal de diferentes viscosidades intrínsecas y diversas concentraciones en una cera de parafina refinada (punto de fusión 68°C) para demostrar el efecto de la concentración del polipropileno a diferentes pesos moleculares sobre la composición polifásica así obtenida.

Se disuelve cantidades apropiadas de cera en dispersiones en heptano de los propileno coloidales, estabiliza-



das con 0,5% de un antioxidante fenólico y 0,25% de tiodipropionato de laurilo, y se separa el heptano bajo presión reducida mientras se calienta a 80°C. Se agrega más cera fundida entre 80 y 95°C de acuerdo con lo necesario para obtener la concentración deseada, y se somete la mezcla a esfuerzo de corte bajo presión reducida para asegurar un buen mezclado y eliminación de burbujas de aire. El examen microscópico de estas dispersiones sometidas a esfuerzo de corte muestra que están libres de floculados de polímero y libres de burbujas de aire.

Se cuele películas (de aproximadamente 0,305 mm) de cada una de estas dispersiones sobre paneles al ferrocromo precalentados (85-95°C), mediante una cuchilla de cola precalentada de 0,508 mm y se enfría entonces rápidamente en agua enfriada con hielo. Se coloca el panel al ferrocromo, con su recubrimiento de 0,305 mm, entre dos hojas de cubrimiento de aluminio de 0,0762 mm. Entre la hoja de cubrimiento superior y la superficie de la película se dispone un molde de marco para cuadro de un espesor de 0,0762 mm. Se coloca entonces el conjunto entre platinas de una prensa eléctricamente precalentada y se prensa con presión baja (35,1 a 70,3 kg/cm<sup>2</sup>) durante 30 seg a 177°C para fundir la composición de polipropileno-cera. Se enfría entonces bruscamente las películas sumergiendo los substratos al ferrocromo, más las hojas de cubrimiento de aluminio, en un baño de agua a 0°C después de lo cual se retira la película del substrato y se la ensaya con respecto a su capacidad de alargamiento. A continuación están tabulados los resultados, que están también gráficamente ilustrados en las figuras 1 y 2.

		<u>V.I.</u>	<u>% Conc.</u>	<u>% Alargamiento</u>
	A	12,2	13,8	540
	(2)		5,0	40
5	B	11,0	18,5	570
	(2)		13,8	450
	(3)		10,0	40
	(4)		7,0	10
	(5)		5,0	5
10	C	8,1	19,5	590
	(2)		13,8	340
	(3)		11,0	7
	(4)		5,5	Demasiado frágil para ensayo
15	D	7,5	20,0	540
	(2)		17,0	510
	(3)		10,0	2
	E	4,6	19,0	260
20	F	3,5	23,0	120
	(2)		19,0	30
	(3)		10,0	Demasiado frágil para ensayo
25	G	2,1	23,0	5

EJEMPLO IX

Se prepara una serie de compuestos de polipropileno-parafina 50:50 a partir de polipropilenos de diferentes pesos moleculares para demostrar el efecto del peso molecu-

lar del polipropileno sobre la composición polifásica. 2



La cera de parafina utilizada es una cera refinada que tiene un punto de fusión de 68°C. En cada caso, el polipropileno es un polímero en escamas y se le agrega a la cera fundida en un molino calentado por vapor y se muele durante 3 min a alta velocidad. Se retira la mezcla caliente del molino y se la deja enfriar hasta la temperatura ambiente en bandejas de poca profundidad. Se alimenta entonces la mezcla, así enfriada, a un expulsor NRM de 2,54 cm no ventilado 20/1 L/D, a un perfil de temperatura de 350°C en la primera zona hasta 400°C en las otras zonas y en la matriz, en forma de una cinta a través de una matriz vertical de 5,08 cm X 0,254 mm. Se controla el espesor de la cinta (0,0762 a 0,127 mm) variando la velocidad de recogimiento. Se enfría bruscamente la cinta, así expulsada, dentro de 6,35 a 12,7 mm en un baño de agua a 50°C. En la siguiente tabla se indica el alargamiento porcentual de la cinta preparada con cada uno de los compuestos de polipropileno-cera juntamente con la viscosidad intrínseca del polipropileno usado en cada una.

<u>Viscosidad intrínseca del polipropileno</u>	<u>%, Alargamiento</u>	<u>Módulo kg/cm<sup>2</sup></u>
2,1	40	10.200
2,7	590	5.270
3,0	750	7.740
4,1	820	11.100
4,6	780	12.200
8,1	820	13.100
11,0	810	12.700



Se ilustra gráficamente estos resultados en las figuras 1 y 2.

#### EJEMPLO X

Se prepara una serie de mezclas de una cera de parafina casera (punto de fusión 50°C) y polipropileno coloidal (V.I. 7,5), disolviendo la cantidad indicada de cera en la suspensión de polipropileno n-heptano, habiéndose estabilizado el polipropileno mediante la adición de 0,5% en peso de un antioxidante fenólico y 0,25% en peso de tiodipropionato de laurilo. Se muele cada mezcla en un molino de dos rodillos y se calienta con vapor a 175°C hasta que se evaporó el solvente y la mezcla es clara. Se prepara películas con cada una mediante moldeo por compresión a 215°C entre hojas de latón cromado, calentando cada una durante 5 min después de cerrar la prensa. Se enfría bruscamente en agua fría una serie de las películas, mientras que se deja enfriar una segunda serie sobre la mesa. En la siguiente tabla están indicadas las propiedades a la tracción de cada serie, estando también ilustradas gráficamente en la figura 3.

% de concentración de polipropileno	% de alargamiento		Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	
	Enfría brusco	Sin enfriamiento brusco	Enfría brusco	Sin enfriamiento brusco
0	0	0	24,6	24,6
30	620	Demasiado frágil para medir	102	Demasiado frágil para medir
45	695	10	165	59,8
60	540	120	144	95
75	640	500	218	204
100	740	750	338	391

EJEMPLO XI



Se prepara una serie de compuestos de polipropileno-cera de parafina para demostrar el efecto del régimen de enfriamiento brusco sobre la composición polifásica así obtenida.

La cera de parafina que se utiliza es una cera de calidad casera que tiene un punto de fusión de 50°C. El polipropileno que se usa es una dispersión coloidal en n-heptano de un polipropileno que tiene una viscosidad intrínseca de 8,1. Se prepara películas mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo VIII, enfriándose bruscamente uno de los juegos en un baño de agua a 0°C (régimen de enfriamiento brusco de 250°C/min), y se enfría bruscamente un segundo juego en un baño de agua de 50°C (régimen de enfriamiento de 110°C/min) mientras se somete un tercer juego a recocido dejándolo enfriar en aire. En la siguiente tabla se indica el alargamiento para cada una de estas series.

		<u>% Concentración de polipropileno</u>	<u>%, Alargamiento</u>
20	A (1) Enfriamiento brusco a 0°C	20	630
	(2)	12	560
	(3)	8,5	13
25	B (1) Enfriamiento brusco a 50°C	20	30
	(2)	12	20
	(3)	8,5	< 1
30	C (1) Enfriado al aire	20	13
	(2)	12	< 1
	(3)	8,5	Demasiado frágil para ensayo



En la figura 4 se ilustra gráficamente estos resultados.

dos.

**EJEMPLO XIII**

Las películas preparadas de acuerdo con el Ejemplo VIII, números B (1) a (3), C (1) y (2), y en el Ejemplo XI, número A (1), son orientadas biaxilmente mediante estiramiento a 65-70°C hasta 3,5 X 3,5 en un estirador T.M. Long. En cada caso, el espesor de la película final es 0,0127 a 0,0254 mm. En la siguiente tabla se indica las propiedades físicas de cada una de estas películas antes y después de la orientación biaxil.

Ejemplo	Polipropileno		Antes de orientación		Después de orientación		
	V.I.	Conc. %	Resist. a la tracción kg/cm <sup>2</sup>	Alarg. %	Resist. a la tracción kg/cm <sup>2</sup>	Alarg. %	Módulo kg/cm <sup>2</sup>
8B (1)	11	18,5	73,2	570	225	170	5.350
(2)		13,8	54,2	450	183	120	7.031
(3)		10	47,2	40	162	110	7.740
20 C (1)	8,1	19,5	82,1	590	253	130	
(2)		13,8	45,0	340	211	120	8.440
11A(1)	8,1	20	66,2	630	218	157	943

**EJEMPLO XIII**

Se prepara una serie de películas siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo IX, a partir de mezclas que contienen 50% de polipropileno (V.I. 4,6) y 50% de diversas ceras de hidrocarburo, conteniendo algunas de



estas ceras una pequeña cantidad de aceite mineral. En la siguiente tabla se indica el tipo de cera utilizada, la cantidad de aceite en la misma y su punto de fusión, juntamente con las propiedades físicas de las películas así producidas.

Tipo	Cera		Propiedades físicas de las películas		
	p.f. °C	Aceite %	Resist. a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	Alarg. %	Módulo kg/cm <sup>2</sup>
10 Parafina	68	0,3	438	785	12.200
"	58	0,3	434	849	7.320
"	55	0,4	229	477	4.220
"	70	0,5	279	732	4.430
15 Cera en escamas cruda (principalmente parafina)	48	3,3	258	1015	1.500
Cera blanda (principalmente microcristalina)	80	0,9	236	570	2.740
	64	2,7	440	761	5.270
	76	20,0	3.470	594	2.320
20 Microcristalina (refinada)	65	0,7	264	607	2.460

EJEMPLO XIV

Se prepara una serie de películas siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo IX a partir de mezclas que contienen diversas concentraciones de polipropileno (V.I. 4,6) y ceras hidrocarbonadas modificadas con diversas resinas. En la siguiente tabla se indica la composición del compuesto polifásico, juntamente con las propiedades físicas de las películas. La cera utilizada en (a) a (e) es una cera de parafina refinada que tiene un punto de fu-



sión de 68°C mientras que la utilizada en (f) es una cera blanda (cera microcristalina que contiene 20% de aceite).

En (b) y (c) la resina utilizada es éster de glicerol de abetinote hidrogenado, y en (d) a (f) es abetinote hidrogenado.

5

				<u>Propiedades físicas . . .</u>		
	<u>Polipropileno</u>	<u>Cera</u>	<u>Resina</u>	<u>Resist.</u>	<u>Alarg.</u>	<u>Módulo</u>
	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>a la</u>	<u>%</u>	<u>kg/cm<sup>2</sup></u>
				<u>tracción</u>		
				<u>kg/cm<sup>2</sup></u>		
(a)	40	60		385	795	11.600
(b)	40	54	6	368	722	8.860
(c)	40	48	12	335	761	7.880
(d)	40	54	6	298	679	8.650
(e)	40	48	12	314	860	7.880
(f)	50	45	5	490	1018	2.460

10

15

EJEMPLOS XV Y XVI

Se prepara películas siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo VIII a partir de (en el Ejemplo XV) la dispersión coloidal del copolímero de propileno-etileno 98:2 preparado de acuerdo con el Ejemplo II y en el Ejemplo XVI a partir de una dispersión coloidal de un copolímero de propileno-1-buteno que contiene 11,3% en peso de 1-buteno y que tiene una viscosidad intrínseca de 8,8, y una cera de parafina completamente refinada (punto de fusión 68°C). Las composiciones contienen 20% en peso del copolímero en cada caso. Se funde las películas en el Ejemplo XV a 177°C durante 30 seg y se las enfría bruscamente en agua a 0°C, 25°C y 50°C, y en el Ejemplo XVI solamente a 0°C.

20

25

30



<u>Ejemplo</u>	<u>Temp. de enfriamiento brusco</u> °C	<u>Resist. a la tracción</u> kg/cm <sup>2</sup>	<u>Alargamiento.%</u>
29	0	74,5	460
	25	64,0	370
	50	64,0	340
30	0	70,3	550

EJEMPLO XVII

Se prepara una película (espesor 0,0762 mm) mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo VIII con 85% en peso de cera de parafina (punto de fusión 68°C) y 15% en peso de polipropileno coloidal (V.I. 7,5). De esta película se corta una cinta de 6,35 mm de anchura y se la estira 600% (150% de alargamiento), y luego se la tuerce para producir una fibra fuerte que tiene una resistencia a la tracción de 211 kg/cm<sup>2</sup> y un módulo de 8.450 kg/cm<sup>2</sup>.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 30 de Diciembre de 1.966, bajo el Nº 606.449, y el día 25 de Septiembre de 1.967, bajo el Nº 670.112, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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



1.- Un procedimiento para preparar una composición polifásica sólida, que comprende calentar una mezcla del polímero de propileno y de la sustancia de segunda fase hasta una temperatura de aproximadamente 110 a 250°C., para formar una solución homogénea y de enfriar entonces la solución a un régimen mayor de aproximadamente 95°C/min.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que a una mezcla, del polipropileno uniformemente dispersado en cera hidrocarbonada, se le da la forma de una estructura conformada antes de calentar la mezcla para formar dicha solución y enfriando entonces dicha estructura conformada a un régimen mayor de aproximadamente 95°C/min.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que la conformación comprende la aplicación como recubrimiento sobre un sustrato.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que la conformación comprende la formación de una película no soportada.

5.- Un procedimiento para preparar una composición polifásica sólida, en que se prepara cera hidrocarbonada que lleva coloidalmente dispersado en la misma un polipropileno, que comprende agregar a la cera una dispersión coloidal de polipropileno en un diluyente orgánico no solvente líquido y calentar la mezcla hasta una temperatura superior al punto de fusión de la cera y suficiente para separar el diluyente, teniendo el polipropileno, en la dispersión, un tamaño térmico medio de las partículas de aproximadamente 0,05 a 0,5 micrón y estando la dispersión sustancialmente libre de aglomerados, de partículas



de polipropileno, de un tamaño mayor que aproximadamente 5 micrones, mientras por lo menos aproximadamente 80% de dicho polipropileno es cristalizable.

6.- Un procedimiento para preparar una composición polifásica sólida, en que se prepara una dispersión coloidal de polipropileno en una cera hidrocarbonada, que comprende polimerizar propileno en cera fundida, como diluyente, con un catalizador que contiene tricloruro de titanio coloidal.

7.- Un procedimiento para preparar una composición polifásica sólida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 1 MAR. 1969  
P.A.

*[Handwritten signature]*

5  
10..

15



*Handwritten signature or initials*

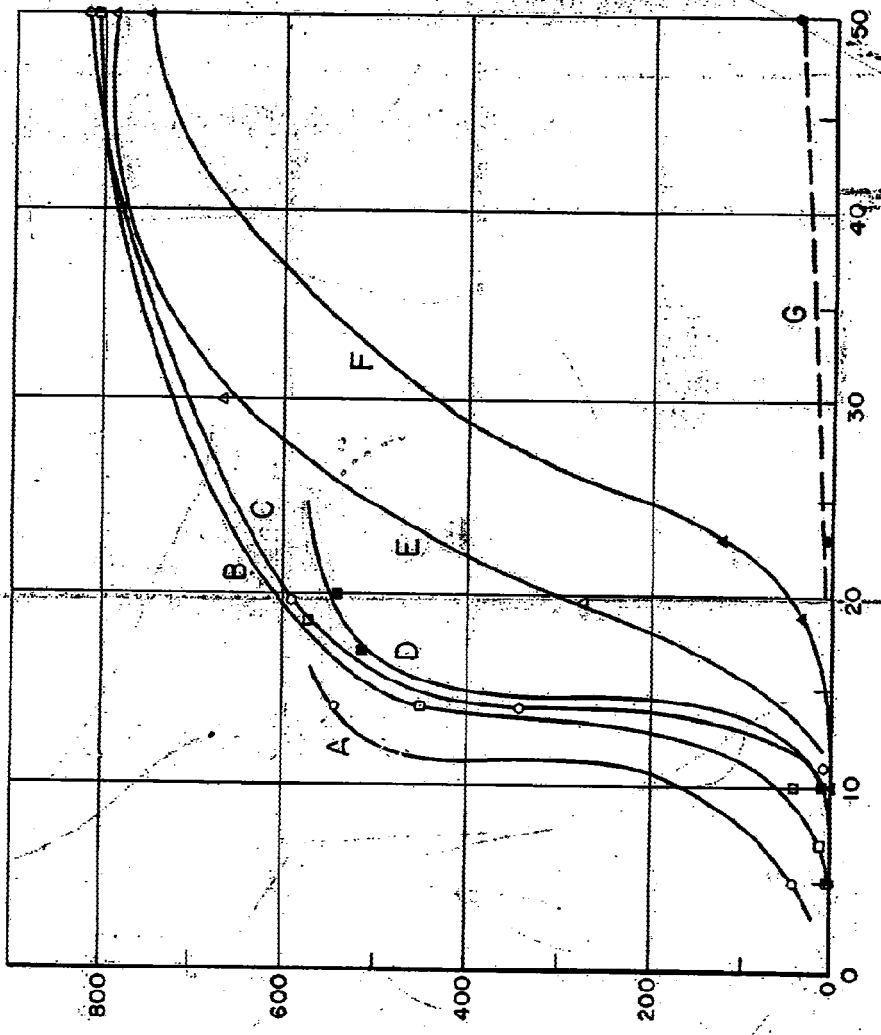


FIG. 1



HEALTH RES. MICROSCOPICAL - II/III

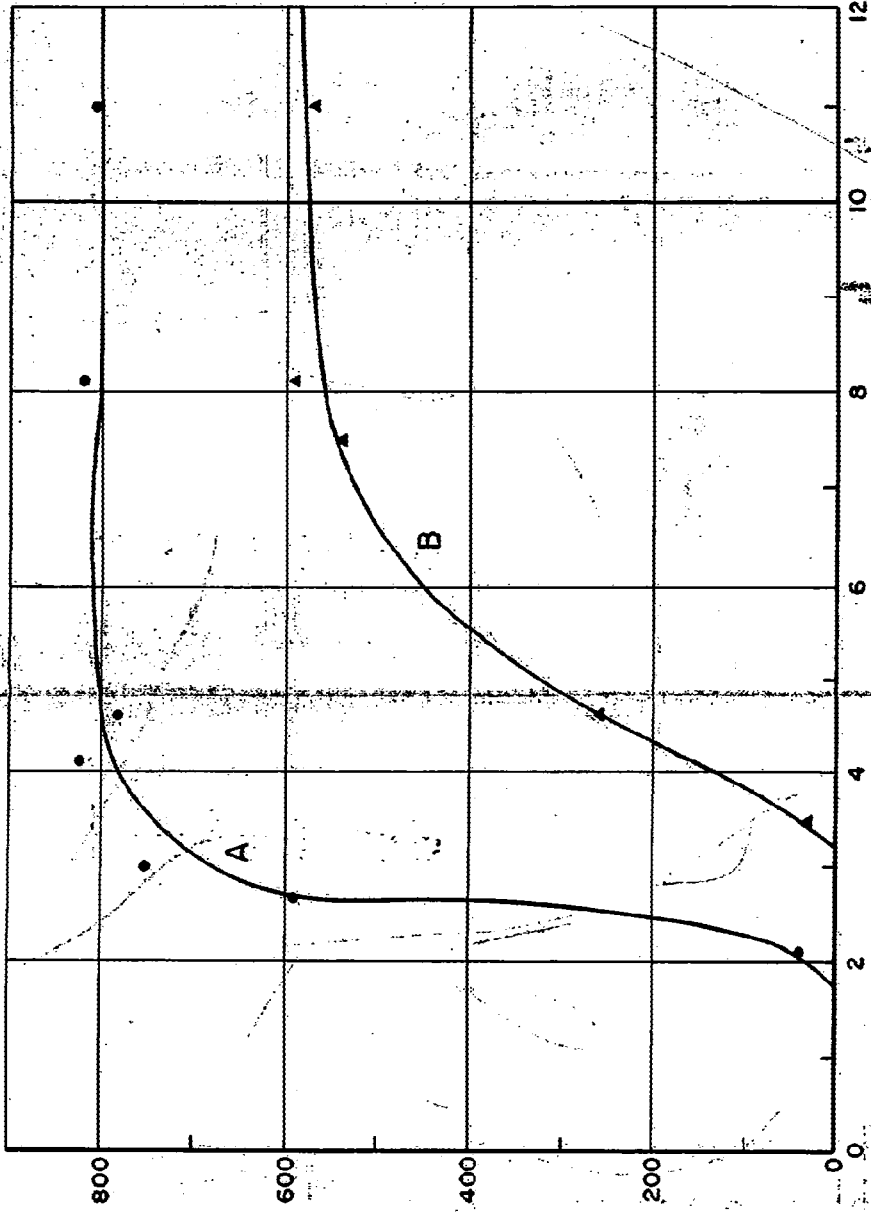


FIG. 2

*[Handwritten signature]*  
Group of Elements

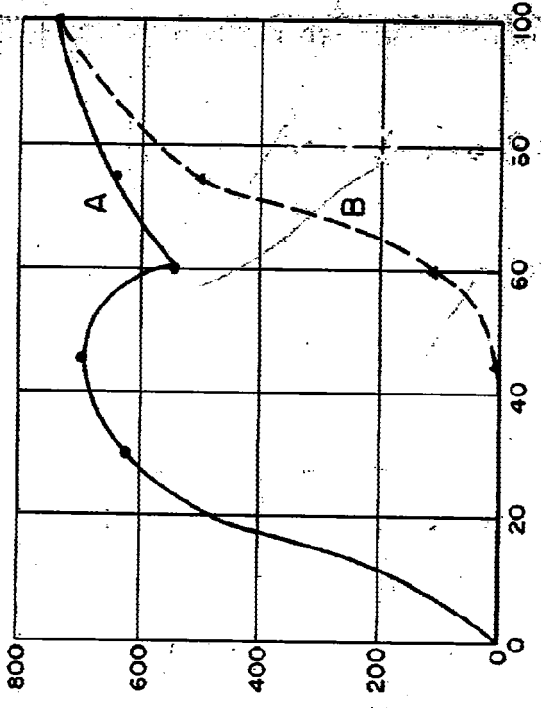


FIG. 3

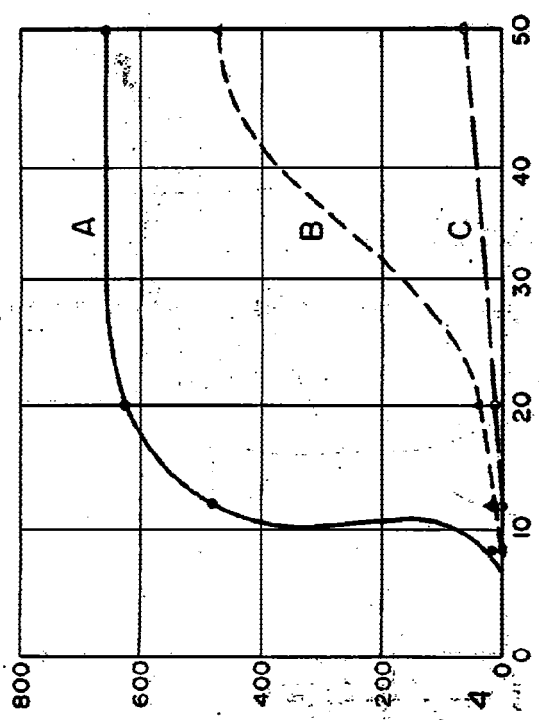


FIG. 4

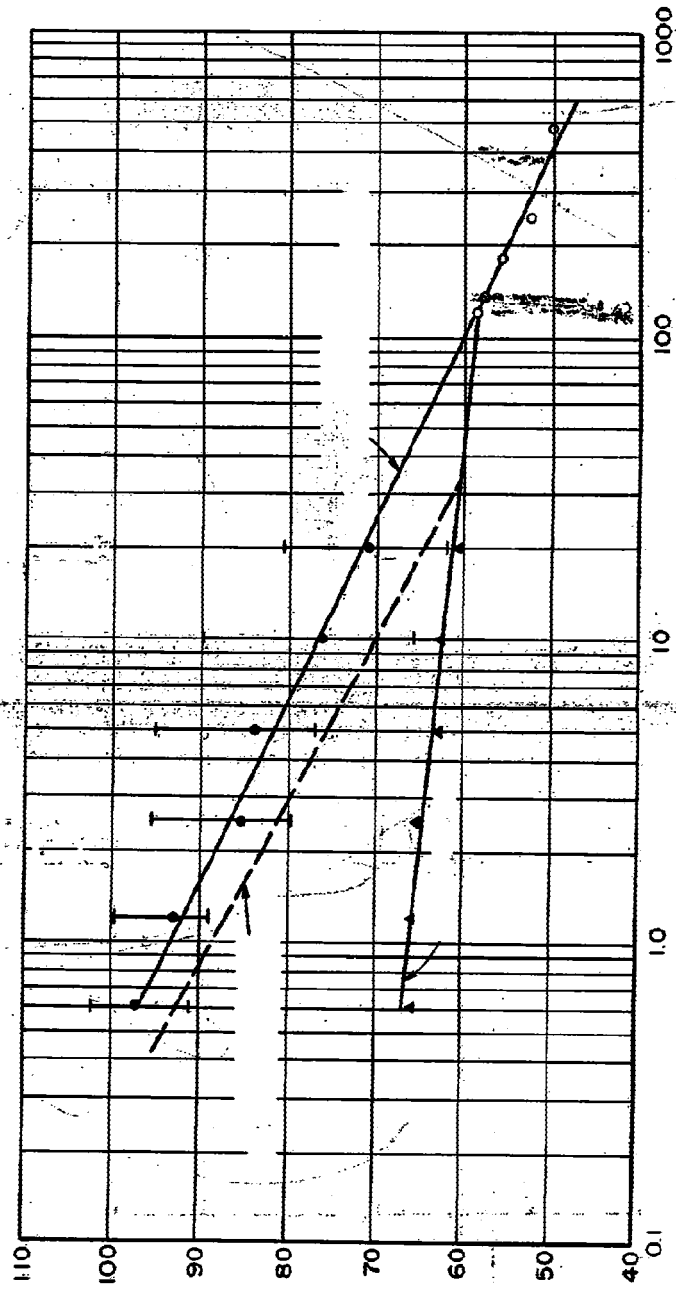


FIG. 5

*Handwritten signature and text: "A. J. ..."*