

348809

P - 37.197

Nº 9642 - TRC: 1W
Long 3-4
HL-27071

Memoria descriptiva



22 FEB 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad / ~~corporación~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS COLOIDAL-
MENTE DISPERSABLES"

(Clase Internacional C08f)



Esta invención se refiere a polímeros de propileno sólidos coloidalmente dispersables, a dispersiones coloidales de estos polímeros y a ciertos usos de los mismos.

5 En los últimos años, los polímeros de α -olefina han llegado a ser artículos de comercio conocidos, que tienen una amplia variedad de aplicaciones en las industrias de los materiales plásticos, películas y fibras. Se producen normalmente estos materiales mediante la polimerización de la α -olefina deseada o una combinación a

10 α -olefinas en un diluyente inerte o medio de suspensión empleando catálisis con metal de transición. Se obtiene el polímero bajo la forma de partículas de un tamaño de aproximadamente 30 a 500 micrones, a las cuales se denomina "polímero en escamas". Se despoja las escamas de los

15 residuos de catalizador, y se las aísla del diluyente mediante filtración o centrifugación. Se usan entonces estas escamas en operaciones de tratamiento tales como expulsión, moldeo, etc. Debido a sus excelentes propiedades físicas

20 y químicas, tales como resistencia química, características de permeabilidad y alto punto de fusión, estos polímeros son excelentes candidatos para muchas aplicaciones.

 Se había sugerido que en muchas aplicaciones, en las cuales se desea una película o recubrimiento delgados, se obtendría una película delgada uniforme si se pudiera aplicar el polímero bajo la forma de una dispersión de partículas muy finas en un líquido orgánico, seguido por calentamiento para separar el líquido y fundir el polímero. La estrecha compactación de las partículas de polímero permitiría la formación de una película continua

25

30



con un mínimo de escurrimiento del polímero en la solución
o en la fusión. El pequeño tamaño de las partículas permitiría la formación de películas delgadas de espesor uniforme. El problema con que se tropezó al intentar el uso
5 de esta solución, ha sido que para mejores resultados, se requiere partículas extremadamente finas, es decir menores de 1 micrón, y que con anterioridad a esta invención no era conocida una dispersión de partículas de este tamaño o aun un polímero en el cual la mayor parte de las partículas
10 estuviera comprendida dentro de la gama necesaria de tamaños.

De acuerdo con esta invención se provee ahora polímeros de propileno isotácticos o cristalizables que se encuentran bajo la forma de partículas extremadamente finas y a los cuales se puede dispersar fácilmente en medios
15 líquidos. La combinación única de propiedades manifestada por estos polímeros no ha sido encontrada en ningún polímero de propileno de la técnica anterior.

En breves términos el polímero de esta invención comprende un homopolímero de propileno sólido o un copolímero de propileno y hasta aproximadamente 25% en peso de por lo menos una segunda α -olefina que tiene 2 a 20 átomos de carbono, caracterizado por (1) tener un tamaño término medio de las partículas primarias dentro de la gama de 0,02
20 a 0,5 micrón mientras por lo menos aproximadamente 75% de dichas partículas primarias están comprendidas en la gama de 0,1 a 0,4 micrón y preferiblemente de 0,1 a 0,3 micrón, existiendo dichas partículas como partículas discretas y aglomerados reversibles de dichas partículas discretas, y
25 esencialmente libre de aglomerados reversibles que tengan



un tamaño de partícula mayor de 5 micrones, (2) ser más de 80% cristalizable y teniendo la fracción cristalizable una cristalinidad de 45 a 62%, y (3) ser coloidalmente dispersable en un diluyente líquido no solvente para formar una dispersión estable.

La particularidad significativa de esta invención es que por primera vez se proveen polímeros de propileno en que sustancialmente la totalidad de las partículas primarias son menores de 1 micrón en su dimensión más grande. La expresión "partículas primarias" se refiere a partículas discretas de polímero que se encuentran en un estado de subdivisión más allá del cual no se puede llevar a cabo fácilmente subdivisión adicional mediante medios mecánicos. La técnica anterior no conocía polímeros de propileno que estuvieran sustancialmente en su totalidad bajo la forma de partículas de este tamaño o de la gama extremadamente estrecha de distribución de tamaños. Tampoco conocía la técnica anterior un polímero que fuera tan fácilmente dispersable en medios líquidos.

Se cree que la fácil dispersabilidad de las partículas de esta invención está relacionada con su tamaño de partícula extremadamente pequeño, uniformidad de tamaños de las partículas y su forma esferoidal, como también su nivel intermedio de cristalinidad. Según se comprenderá las partículas de tamaño pequeño se encuentran todas sustancialmente dentro de la gama de tamaño coloidal. Estas partículas tan pequeñas manifiestan un grado relativamente alto de movimiento Browniano que es esencial para mantener una solución o suspensión verdaderamente coloidal. Puesto que sustancialmente la totalidad de las partículas son de



tamaño submicrónico, no hay partículas grandes que tiendan a sedimentarse fuera de suspensión con rapidez y arrastrar consigo a las partículas más pequeñas. Las dispersiones de estas partículas son bastante estables, capaces de reposo, aun con altos contenidos de sólidos, sin sedimentación sustancial durante períodos prolongados, y la suspensión muestra una viscosidad esencialmente inalterada. Si se produce una pequeña cantidad de sedimentación, las partículas son fácilmente redispersables simplemente por sacudimiento.

No se ha podido todavía definir con exactitud la función de la cristalinidad. Sin embargo se ha observado que la cristalinidad especificada de 45 a 62% es esencial para la dispersabilidad del polímero como también para mantenerlo dentro de la gama deseada de tamaños de partícula.

Los términos "cristalino" o "cristalinidad" y "cristalizable" que se usan en esta descripción, tienen diferentes significados y no se los debe confundir. Un polímero cristalizable es el que es capaz, debido a su configuración estérica, de formarse en un reticulado de cristal bajo las condiciones apropiadas. Esto significa que cuando se disuelve el polímero por calentamiento en un disolvente apropiado tal como decahidronaftaleno, cristalizará a partir de la solución por enfriamiento y se le podrá separar por filtración o centrifugación. La mayoría de los polímeros de propileno preparados bajo condiciones de baja temperatura y baja presión, contiene una porción principal de este polímero cristalizable y una porción pequeña de material totalmente amorfo que es incapaz de cristalizar.



La porción cristalizable del polímero, aunque es teóricamente 100% cristalizable, nunca existe en una forma 100% cristalizada o cristalina. La máxima cristalinidad que ha sido alcanzada es aproximadamente 85%. Las razones para esto, como también las técnicas para controlar con exactitud el grado de cristalinidad alcanzado, no han sido todavía totalmente explicadas. Es suficiente decir aquí que para las finalidades de esta invención, la porción cristalizable del polímero debe estar comprendida aproximadamente entre 45 y 62% en la forma cristalina.

Dentro del alcance de esta invención están incluidos el homopolímero de propileno y copolímeros de propileno que tienen hasta aproximadamente 25% en peso de una o más otras α -olefinas, siendo dichos polímeros recuperables en una forma que manifiesta una cristalinidad del 45 al 62%. Las segundas α -olefinas son aquellas que tienen 2 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo etileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, eicoseno-1, estireno-, y estirenos sustituidos tales como los estirenos halo y alquilo sustituidos por ejemplo p-cloro- y p-metilestireno. De preferencia se polimeriza la olefina menor simultáneamente con el propileno de manera que se obtiene como resultado una distribución estadística al azar de la misma a través de toda la porción polipropileno de la molécula.

En algunos casos, particularmente con las olefinas inferiores tales como etileno y buteno-1, el copolímero puede ser un copolímero del tipo con bloques terminales. Se prepara este tipo de copolímero polimerizado primeramen-



te una porción de propileno y polimerizando después alter-
nadamente propileno y olefina menor. Por lo general este
tipo de copolímero se caracteriza por retener su cristali-
zabilidad a concentraciones más altas de la olefina menor.
5 Por lo tanto, empleando la técnica de bloques terminales,
se puede preparar copolímeros cristalizables, como por
ejemplo etileno como olefina menor, que tienen hasta 25%
en peso de la olefina menor. Cuando la olefina menor es
una olefina de cadena larga, este límite superior será con-
10 siderablemente menor, por lo general no más de 10 a 12%
en peso. Con el copolímero de tipo al azar, aproximadamen-
te 8 y de preferencia 6% en peso es la concentración supe-
rior de la olefina menor.

Las partículas pequeñas de polímero de propileno
15 de acuerdo con esta invención existen bajo la forma de par-
tículas primarias discretas y aglomerados reversibles de
estas partículas discretas. Como aglomerados reversible de-
be entenderse aquí un aglomerado muy flojamente retenido
de partículas primarias que se puede desintegrar fácilmen-
20 te para reformar las partículas primarias. La desintegra-
ción de estas partículas puede llevarse a cabo en una mane-
ra muy simple, por ejemplo mediante agitación vigorosa. Oca-
sionalmente estará también presente una muy pequeña canti-
dad del polímero bajo la forma de aglomerados irreversible-
25 mente unidos de un tamaño de aproximadamente hasta 5 micro-
nes. Estos son indeseables, pero se los obtiene con frecuen-
cia bajo condiciones prácticas de polimerización.

El polímero de propileno sólido coloidalmente dis-
persable de esta invención, puede ser preparado polimerizan-
30 do propileno o mezclas del mismo con las otras olefinas,



mediante un procedimiento especial en presencia de una dispersión coloidal de un catalizador que contiene titanio trivalente.

5 Cuando se preparan las dispersiones coloidales de polipropileno cristalino, es necesario primeramente preparar un catalizador coloidal de titanio trivalente y usar entonces este catalizador coloidal o titanio trivalente en combinación con un alquil aluminio para polimerizar el propileno y obtener la dispersión coloidal. Para la preparación del catalizador coloidal se puede utilizar cualquier triclорuro de titanio siempre que contenga, si lo tiene, una cantidad solamente pequeña de la forma β del triclорuro de titanio. Se obtiene un catalizador que contiene triclорuro de titanio particularmente activo, reduciendo tetracloruro de titanio a baja temperatura con un alquil aluminio tal como un sesquiclорuro de alquil aluminio y tratando luego con calor el precipitado insoluble así obtenido. Se prepara entonces una dispersión coloidal del catalizador suspendiéndolo en cualquier diluyente hidrocarbonado inerte conveniente, por ejemplo n-heptano, querosene, 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 de aproximadamente 0,1 a 4 entre aluminio y titanio. Se pueden usar otros componentes de catalizador juntamente con los componentes titanio y aluminio, tales como bases de Lewis, por ejemplo anisol. Se agrega entonces 3 a 40 moles de una α -olefina por cada mol de titanio. Ejemplos de las α -olefinas que se pueden utilizar para esta finalidad son: hexeno-1, octeno-1, deceno-1, undeceno-1, dodeceno-1, y hexadeceno-1. Por



lo general se lleva a cabo la polimerización de esta olefina a temperaturas moderadas, por ejemplo, aproximadamente 30 a 70°C. Mediante este procedimiento se obtiene una suspensión coloidal del catalizador que contiene titanio trivalente. Se puede usar esta suspensión coloidal en el momento o bien almacenarla hasta que se la necesite.

Se lleva a cabo el procedimiento de polimerización de propileno agregando a un diluyente apropiado, por ejemplo, un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático saturados, un activador alquil aluminio tal como cloruro de dietil aluminio o alcóxido de cloruro de etil aluminio, en una cantidad de aproximadamente 5 a 10 milimoles por litro de diluyente. Se agrega entonces la dispersión coloidal de catalizador que contiene titanio trivalente y, lo cual es importante, se introduce el propileno a un régimen muy lento de manera de aumentar gradualmente la presión hasta aproximadamente 5,27 kg/cm² o más, manteniéndose esta presión hasta que queda completa la polimerización. Por lo general se lleva a cabo la polimerización a una temperatura comprendida dentro de la gama de aproximadamente 30 a 80°C. La duración del tiempo durante el cual se lleva a cabo la polimerización dependerá del contenido de sólidos que se desea, o hasta que la viscosidad de la mezcla de reacción se vuelve demasiado grande para una agitación fácil. 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 separan los residuos de catalizador mediante cualquiera de los medios usuales utilizados en la purificación de poliolefinas, por ejem-



plo un lavado ácido, con 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 sigue 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 los entendidos en la técnica de las poliolefinas la podrán calcular con facilidad.

10 Si la segunda olefina es un líquido, se puede disolver la cantidad total de esta olefina en el diluyente de reacción antes de la adición de cualquier gas propileno, o se la puede usar como diluyente. Se puede agregar también continuamente la segunda olefina a través de todo el período de tiempo de reacción como se hace con olefinas gaseosas. En cualquiera de estos casos la relación de los monómeros depende de la relación final deseada y de la reactividad de polimerización de la segunda olefina con relación al propileno.

15 La combinación única de propiedades de los polímeros de propileno de esta invención permite suspenderlos o dispersarlos en medios líquidos. Según se mencionó antes, las partículas son del tamaño de partículas coloidales y manifiestan el movimiento Browniano que es característico de las dispersiones coloidales. Cuando se efectúa polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito, se recupera el polímero bajo la forma de una dis-



42

persión coloidal de esta clase en un diluyente hidrocarburo-
nado. Sin embargo, se pueden dispersar también las partí-
culas de polímero en virtualmente cualquier otro medio
líquido.

5 Se pueden preparar convenientemente las disper-
siones de polímero de propileno en hidrocarburos empleán-
do el diluyente deseado para la polimerización. Sin embar-
go, también es práctico preparar el polímero en un diluyen-
te relativamente volátil y desplazar entonces dicho dilu-
yente con el deseado para una aplicación particular. Es-
10 ta transferencia de diluyente se efectúa fácilmente agre-
gando el nuevo diluyente a la suspensión y separando enton-
ces por ebullición el diluyente original bajo condiciones
en las cuales el nuevo diluyente se caracteriza por la no
15 dilución y se lleva a cabo la transferencia a menos de
100°C y de preferencia a menos de 70°C. No sólo se puede
llevar a cabo fácilmente esta transferencia con las dis-
persiones coloidales de esta invención, sino que, lo cual
es más importante, se la puede realizar sin cambiar el ta-
20 maño de las partículas del polímero. Ha resultado especial-
mente inesperado que se pudiera llevar a cabo una operación
de esta clase sin que tuviera lugar aglomeración en parti-
culas grandes y la dispersión, después de transferencia
del diluyente, mantiene todavía el mismo tamaño de parti-
25 culas primarias que la original y está todavía esencial-
mente libre de aglomeraciones irreversibles de un tamaño
mayor de aproximadamente 5 micrones.

 Según se mencionó antes se lleva por lo general
a cabo esta transferencia de diluyente con una dispersión
30 en la cual el diluyente es un diluyente relativamente volá-



til y de preferencia será un diluyente que tiene una gama de ebullición menor de aproximadamente 100°C, por ejemplo heptano, hexano, butano, propano, o aun propileno líquido. Por lo tanto el nuevo diluyente dispersante será un diluyente que es menor volátil que el original y en consecuencia será comúnmente cualquier hidrocarburo de alto punto de ebullición, alifático o aromático, u otro tipo de diluyente en el cual será también apreciablemente soluble cualquier polímero que sea soluble en el diluyente de polimerización original, por ejemplo cualquier polímero amorfo que pudiera estar presente.

Otra propiedad sorprendente de las dispersiones coloidales así preparadas es su capacidad para secarlas, es decir para separar el diluyente, para que quede una masa libre de diluyente a la cual se puede redispersar en un diluyente para reformar una dispersión coloidal. El polímero cristalizable sólido obtenido al secar las dispersiones coloidales de esta invención, se caracteriza por ser por lo menos aproximadamente 80 % cristalizable, habiendo retenido las partículas primarias su tamaño coloidal, o sea un tamaño término medio de las partículas de 0,02 a 0,5 micrón. Si está presente cualquier cantidad significativa de una fracción totalmente amorfa, el polímero secado afectará la forma de aglomerados que son fácilmente redispersables en un diluyente líquido no solvente para formar una disposición estable de las partículas primarias originales, estando esta dispersión esencialmente libre de aglomerados irreversibles de partículas mayores que aproximadamente 5 micrones. Si se separa primeramente la fracción totalmente amorfa, se puede obtener el polímero



5 secado bajo la forma de un polvo fino. La separación del diluyente con respecto a las dispersiones coloidales se puede efectuar mediante cualquiera de los métodos conocidos tales como secado por rociado, extracción bajo presión reducida, secado sobre tambor y similares, llevándose a cabo la separación del diluyente a una temperatura aproximadamente inferior a 90°C y de preferencia por debajo de 40°C.

10 El nuevo polímero sólido libre de solvente de esta invención, que tiene un tamaño de partícula primaria de aproximadamente 0,02 a 0,5 micrón, puede ser combinado con esencialmente cualquier diluyente líquido deseado y ser redispersado al tamaño de partícula original. Se requiere una acción de corte solamente muy suave para esta
15 redispersión tal como frotamiento suave, por ejemplo entre los dedos, aunque se puede usar medios más enérgicos, tales como un mezclador, o un homogeneizador, o similares. Se conoce en la técnica la producción de un polímero de olefina y moler el polímero con o sin medio de dispersión
20 para reducir el tamaño de las partículas de polímero. Sin embargo resulta extremadamente difícil y costoso lograr un desmenuzamiento aun a un tamaño de partícula término medio de 10 micrones. En consecuencia resultó especialmente sorprendente comprobar que era posible secar las dis-
25 persiones coloidales de esta invención para producir un producto sólido en el cual se conservaba el tamaño coloidal de las partículas primarias y que este polímero sólido cristalizable podía ser fácilmente redispersado al tamaño de partícula que tenía antes del secado.

30 Redispersar el polímero dispersable sólido de



esta invención en un diluyente es una operación comparativamente simple, todo lo necesario es una acción mecánica relativamente suave para "desaglomerar" las partículas de polímero, contrariamente a los medios enérgicos que se necesitan para partir un polímero de tipo de escama grande, etc., hasta un tamaño pequeño de partícula pero todavía no coloidal. Se puede redispersar fácilmente el nuevo polímero sólido dispersable en diluyentes orgánicos, particularmente aquellos en los cuales es también soluble cualquier polímero soluble que pudiera estar presente.

Ejemplos de estos diluyentes son hidrocarburos alifáticos cicloalifáticos o aromáticos saturados, o mezclas de los mismos, tales como hexano, heptano, octano, decano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y mezclas de estos hidrocarburos, por ejemplo querosene de alto y bajo punto de ebullición y otras fracciones de petróleo de esta clase. Si no está presente una cantidad apreciable de polímero soluble se puede dispersar el producto sólido en cualquier medio, polar o no polar, aunque la presencia de surfactantes puede resultar deseable en medios polares, particularmente a baja concentración de sólidos. En el caso de un polímero que contiene una cantidad apreciable, por ejemplo 5 a 20 % de polímero soluble, puede resultar deseable separar esta fracción soluble antes de preparar una dispersión en un medio polar, por ejemplo agua, acetato de butilo, metil etil cetona, glicol etilénico, éteres alifáticos tales como éter de dibutilo terciario, los éteres alquílicos de glicol etilénico, éteres aromáticos tales como éter difenílico, hidrocarburos aromáticos clorados, y el propileno líquido mismo, etc. Se puede usar



diversos métodos para separar el polímero soluble. Por ejemplo se puede extraer el polímero secado con un solvente volátil para el polímero soluble tal como pentano, butano, propano, etc. Más preferiblemente se puede extraer el polímero soluble antes del secado. Evidentemente el método más deseable para producir un polímero sólido al cual se puede dispersar coloidalmente en un diluyente poliarde acuerdo con esta invención, es producir, en la etapa de polimerización original, un producto que no contiene una cantidad apreciable del polímero soluble.

Las dispersiones coloidales de polímeros de propileno cristalizables de esta invención, encuentran numerosos usos. Un uso particularmente importante se encuentra en su aplicación como recubrimientos. Debido al tamaño extremadamente fino de las partículas, ausencia de aglomeración y estabilidad de estas dispersiones coloidales, resulta posible producir recubrimientos que tienen un espesor menor de 0,0254 mm, si así fuera conveniente, y los recubrimientos tienen un lustre considerablemente mejor que los recubrimientos de homopolímero a copolímero de propileno anteriores, puesto que las partículas más pequeñas son más fácilmente fundibles sobre una superficie lisa que las más grandes. Además el pequeño tamaño de las partículas permite una fácil dispersión de pigmentos en la composición de recubrimiento sin sacrificar el lustre del recubrimiento. En efecto es posible incorporar a la composición de recubrimiento una cantidad de pigmento igual a tanto como 50 % en peso de los sólidos en total de la composición. Se pueden incorporar dispersiones o concentrados de pigmentos a las dispersiones coloidales



mediante una simple operación de mezclado. Si fuera conveniente se pueden utilizar dispersantes de pigmento, como también cualquier otro aditivo de recubrimiento, agentes espesadores, estabilizadores y antioxidantes para el polímero, y agentes para aumentar la adhesión al sustrato al cual se desea recubrir. Estas composiciones pigmentadas tienen excelente poder de ocultamiento, escurrimiento, etc., siendo ventajosas en el sentido de que el pigmento no se separa por sedimentación.

Estas composiciones de recubrimientos tienen una amplia variedad de aplicaciones. Se las puede usar para recubrir metal, incluyendo alambre y chapa metálica, papel, madera y otros materiales celulósicos, tejidos hechos con fibras naturales o sintéticas, muchos materiales plásticos, vidrio y otros materiales de esta clase. Debido a que el polímero está presente como partículas coloidalmente discretas, las composiciones de recubrimiento son de viscosidad manipulable y no se desarrolla una alta viscosidad hasta que se funde el recubrimiento, por calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 150 a 250°C. Por consiguiente es posible aplicar como recubrimiento un polímero de peso molecular considerablemente más alto de lo que era posible anteriormente.

Al recubrimiento resulta con frecuencia deseable aplicar un primer recubrimiento al metal para aumentar la adhesión del polímero al metal. Para esta finalidad es de particular valor un polipropileno amorfo o cristalino modificado con anhídrido maleico. Una propiedad única de las dispersiones coloidales es su capacidad para ser mezcladas con una dispersión de polipropileno modificado con



anhídrido maleico finamente dividido y se puede aplicar entonces la mezcla como una composición de recubrimiento autorrebatizable. La cantidad del rebajador que se agrega está por lo general comprendida dentro de la gama de aproximadamente 0,1 a 25 %, en base al peso del polímero en la dispersión coloidal.

Se pueden emplear también las dispersiones coloidales de esta invención en la preparación de artículos conformados tales como películas no soportadas, a partir de polímero de alto peso molecular. Según se hizo notar en el caso de recubrimientos, se encuentran problemas para expulsar polímeros de alto peso molecular debido a la elevada viscosidad del polímero tanto en la fusión como en solución. Se puede reducir al mínimo los problemas relacionados con esta alta viscosidad al usar las dispersiones de partículas pequeñas de esta invención en aplicaciones de esta clase. Se puede colar o expulsar la dispersión en la forma deseada a una temperatura inferior a la temperatura de disolución del polímero, de modo que la viscosidad del expulsado es sustancialmente la del diluyente. Se puede elevar entonces la temperatura hasta que tiene lugar disolución del polímero, y evaporar entonces el diluyente, quedando una película continua de polímero. Se puede separar también el diluyente sin disolver el polímero y efectuar la fusión elevando la temperatura por encima del punto de fusión del polímero.

Las películas preparadas a partir de las dispersiones de esta invención pueden ser sometidas entonces a la orientación y tratamiento térmico usuales, y otras operaciones ya conocidas en la técnica. Son notables por



sus propiedades mejoradas resultantes del uso de polímero de alto peso molecular. Además, las películas preparadas de esta manera no están expuestas a marcas de la matriz u otros defectos que resultan frecuentemente de operaciones de expulsión.

Otra aplicación atrayente en que encuentran utilidad las dispersiones coloidales de polímeros de propileno es como base para tintas estabilizantes por calor para el uso sobre papel, madera, metal, tela, etc. Estas tintas pueden ser ya sea fluidas o secas y manifestar cierta resistencia al calor, alta resistencia a los solventes, altos puntos de ablandamiento y resistencia deseable a la abrasión. Para la preparación de tintas fluidas se pueden agregar los pigmentos directamente a la dispersión coloidal juntamente con otros aditivos. Si se desea una tinta seca, por ejemplo, una tinta electrográfica para el procedimiento de secado, se puede separar fácilmente el diluyente con respecto a la tinta fluida. Se lleva esto convenientemente a cabo vertiendo la tinta fluida en un líquido orgánico no dispersante, por ejemplo, un alcohol, separando por filtración el polvo de partículas finas, y secando. Se pueden aplicar estas tintas mediante cualquier método convencional para aplicar tintas estabilizantes por calor seguido por calentamiento para producir fusión.

Las dispersiones coloidales de esta invención se caracterizan por su estabilidad, es decir, ausencia de sedimentación en cualquier grado sustancial, aún por reposo durante períodos prolongados de tiempo. Por ejemplo, dispersiones que tienen un alto contenido de sólidos en

42



total, en la gama de 25 a 30%, pueden flocularse por reposo durante un mes o más de manera de formar una estructura blanda similar a un gel, que ocupará por lo menos 90% del volumen total del líquido, pero a lo sumo habrá no más de 5 a 10% de un licor sobrenadante claro. No habrá sedimentación para formar una torta fija, y se puede redispersar de inmediato el polímero floculado simplemente agitando suavemente a mano el recipiente. Contrariamente a eso, las dispersiones de polímero en las cuales el tamaño de partículas es mayor de 5 micrones se separarán con rapidez para dejar un sobrenadante claro en unas pocas horas.

El polímero de propileno cristalizable en las dispersiones coloidales puede ser de cualquier peso molecular deseado, y por lo general tendrá una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,5 a 35% o más, y de preferencia de 1 a 20. El peso molecular deseado dependerá por completo del uso que se hace de la dispersión. De la misma manera se puede variar a voluntad el porcentaje de sólidos es decir, polímero de propileno en la dispersión. Las dispersiones directas a partir del proceso de polimerización contendrán por lo general por lo menos 5%, y de preferencia por lo menos 15% de polímero de propileno. Evidentemente se las puede diluir o concentrar. Las producidas a partir del polvo seco podrán prepararse de manera similar, desde un contenido de sólidos muy dosificadamente diluido hasta uno muy alto, es decir, 30% en peso o más de polímero de propileno.

Se emplean los siguientes procedimientos de ensayo para determinar las propiedades físicas del polí-



mero de propileno coloidal y las dispersiones de esta invención.

Tamaño de las partículas primarias y de sus aglomerados

5 Se diluye una muestra de la dispersión hasta aproximadamente 0,001 a 0,01 g/100 ml, y se seca esta dispersión diluida sobre una platina de microscopio y se examina el material secado por microscopia con luz y se compara con partículas cuyo tamaño se conoce por microscopia electrónica.

10 Total de sólidos

Se pesa una porción de la dispersión, se la seca en un platillo tarado, y se expresa el total de sólidos como gramos de polímero en total divididos por el paso total de la suspensión (peso del polímero más peso del diluyente).

15

Estabilidad de la dispersión

20 Se dispone una muestra de la dispersión diluida hasta 0,1 g/100 ml en n-heptano, en un tubo calibrado y se determina el régimen de sedimentación. El polímero de las dispersiones de esta invención permanecerá suspendido en n-heptano con disminución muy gradual de la concentración de la suspensión a través de un período de un mes o más a la temperatura ambiente.

Porcentaje de polímero cristalizabile

Se seca una porción de la dispersión, se pesa una porción del polímero secado (0,5 a 1,5 g) y se la ca-



5 lienta en 100 ml de decahidronaftaleno hasta que queda completamente disuelto el polímero. Se deja enfriar la solución hasta la temperatura ambiente, con lo cual la porción cristalizable del polímero se separa del diluyente. Se seca una alícuota de licor claro para determinar la cantidad de polímero que no cristalizó.

Porcentaje de cristalinidad

10 Se diluye una porción de la dispersión con aproximadamente 2,5 a 3 volúmenes de pentano y se centrifuga aproximadamente a 1200 r.p.m. Se separa el licor sobrenadante, se suspende la torta de pentano y se la centrifuga 3 veces más de la misma manera, después se seca la muestra. Se determina la cristalinidad con este espécimen esencialmente con la técnica descrita por G. Natta y otros, 15 Att. Accad. Naz. Lincei Rend., Classe Csi. Fis., Nat e Mat., 22-11-17 (1957). Se emplea una unidad común de difracción de rayos X con un tubo de rayos X con objetivo de cobre, contador de destellos y panel de circuito electrónico con registrador de cartilla a cinta. Se compacta 20 la muestra a la temperatura ambiente en un collar hasta un espesor de 1 mm y se la mantiene en posición mediante laminillas de aluminio. Se coloca entonces esta muestra en un portamuestras rotativo y se la orienta en posición de transmisión a un ángulo recto con respecto al haz de 25 rayos X primario. Durante la exploración completa se mantiene el portamuestras a este ángulo recto trabándolo en posición con un collar metálico.

Utilizando procedimientos operativos que por lo demás son comunes, para la unidad de difracción, se



determina el diagrama de rayos X y se le registra sobre una cartilla a cinta, explorando la gama entre $6,8^{\circ}2\theta$ a $35^{\circ}2\theta$. Se resuelve entonces la curva en regiones amorfas y regiones cristalinas midiendo el área bajo las curvas, corrigiendo con respecto a dispersión atómica, temperatura, absorción y factor e de acuerdo con lo descrito por Natta. Se calcula la cristalinidad porcentual mediante:

5

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\text{Suma de las áreas cristalinas} \times 100}{\text{Suma de las áreas cristalinas} + 0,9 \text{ (área amorfa)}}$$

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los polímeros y copolímeros de propileno cristalizables de esta invención, la preparación de las dispersiones coloidales sólidas de polímeros y copolímeros de propileno, y el uso de las dispersiones coloidales resultantes. Todas las partes y porcentos son en peso a menos que se indique lo contrario.



15

Ejemplo 1

A un recipiente de reacción llenado con nitrógeno, equipado con una barra agitadora magnética, se agregan 496 milimoles de sesquicloruro de isobutil aluminio bajo la forma de una solución 1,12 M en un querosene refinado (gama de ebullición $165-200^{\circ}\text{C}$). Con la temperatura ajustada entre 2 y 3°C , se agrega a la solución agitada, en una sola adición, 240 milimoles de tetracloruro de titanio. Se agita la mezcla durante 4 h entre 2 y 3°C , y luego con agitación se la deja alcanzar la temperatura ambien-

2 0



te durante 16 h, después de lo cual se la calienta hasta 150°C durante 2 h, se la mantiene a dicha temperatura durante 1 hora y se la deja enfriar. Bajo nitrógeno se transfiere a una centrifuga la lechada de reacción, se descarta el sobrenadante y bajo nitrógeno se lava 3 veces con n-heptano el precipitado que contiene tricloruro de titanio, mediante agitación y centrifugación cada vez. Se le vuelve a su volumen original mediante n-heptano. El análisis demuestra que tiene 0,575 M de titanio.

10 En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se introduce 100 ml del queresene descrito más arriba, y después de regar con nitrógeno, se agrega 0,5 milimol de cloruro de dietil aluminio, seguido por 3,7 milimoles del catalizador tricloruro de titanio preparado de acuerdo con lo descrito más arriba. Se calienta a 50°C el
15 recipiente y el contenido, y en una sola adición se agregan 54,9 milimoles de octeno-1. Se mantiene la mezcla entre 50-53°C durante 2 min con sacudimiento ocasional. Se retira una muestra de 5 cm³ de la mezcla de reacción,
20 que resulta ser una solución clara roja, para su análisis que muestra que ha reaccionado el 35 % del octeno.

 A un recipiente de reacción que contiene 1 lt del querosene descrito antes, bajo nitrógeno, se agrega 10 milimoles de cloruro de dietil aluminio, y con el reactor y sus contenidos a 50°C, se agregan 100 ml de oxígeno
25 y se deja reaccionar durante 15 min. Se separa entonces el oxígeno no reaccionado mediante regado con nitrógeno. Bajo nitrógeno se somete a presión en el reactor la dispersión coloidal de catalizador de titanio preparada en
30 la manera descrita antes. Se descarga la presión hasta



la presión atmosférica de nitrógeno. Se admite entonces propileno al reactor para purgar el nitrógeno durante un período de 15 min. Luego durante 8 min se deja acumular la presión de propileno hasta 3,51 kg/cm² y se mantiene esta presión hasta el término de la operación. Después de 5 min a partir de la primera adición de propileno, se introduce hidrógeno de manera de obtener 4,7 moles % de hidrógeno en la fase de vapor, y se mantiene así hasta el término de la operación. Se introduce el propileno e hidrógeno durante un tiempo total de 351 min, después de lo cual se agrega 20 ml de n-butanol y se agita la mezcla durante 16 h a 50°C. Se somete entonces a presión la mezcla total de reacción de polímero en un frasco que contiene 350 ml de resina intercambiadora de iones, catiónica y aniónica, en lecho mixto, y se agita la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente bajo nitrógeno. Se hace pasar la dispersión de polímero a través de un filtro de tela para pintura a fin de separar la resina.

La dispersión de polipropileno coloidal así obtenida contiene 30,4 % en peso de polímero en base al peso de la dispersión. El polipropileno tiene una viscosidad intrínseca de 2,58 y un contenido isotáctico de 90,8% (contenido 9,2 % de polímero soluble en decahidronaftaleno) y una cristalinidad de 50%. El tamaño término medio de las partículas primarias del polipropileno es 0,2 a 0,3 micrón y las partículas están presentes bajo la forma de aglomerados desde menos de 0,5 hasta 2 micrones, siendo de 3 micrones los aglomerados más grandes detectables. La suspensión coloidal de polipropileno así obtenido es estable, no mostrando esencialmente sedimentación por re-

10.1.68



5 poso. Una porción, después de reposar durante un mes, mues-
 tra una cierta floculación y separación de un licor sobre-
 nadante (hasta aproximadamente 3 % del volumen total).
 Se la redispersa fácilmente por sacudimiento suave a ma-
 no.

Ejemplo 2

10 En un recipiente de reacción llenado con nitró-
 geno se introducen 600 ml de n-heptano, 7,5 milimoles
 de cloruro de dietil aluminio y 15 milimoles del catali-
 zador tricloruro de titanio preparado según el Ejemplo 1.
 Ajustando la temperatura a 50°C, se agregan 219 milimoles
 de octeno-1. Después de 1 hora a 50°C se almacena la dis-
 persión a temperatura ambiente protegida contra la atmós-
 fera.

15 A un reactor al cual se le mantiene aproxima-
 damente a 50°C y que contiene 2 lt de n-heptano y 20 mili-
 moles del producto de reacción de cloruro de dietil alumi-
 nio con un equivalente molar de 2-etilhexanol, se agrega
 1/3 de la dispersión coloidal preparada en la manera des-
 crita antes, de catalizador tricloruro de titanio, que
 20 reposó a temperatura ambiente durante 4 días. Se admite
 propileno en el reactor a razón de aproximadamente 2
 lt/min y se recoge un gas de descarte para separar el
 nitrógeno. Después de 15 min se cierra la descarga y se
 25 deja aumentar lentamente la presión hasta una presión
 final de 3,16 kg/cm². Se agrega hidrógeno 45 min después
 de la primera admisión de propileno, para mantener aproxi-
 madamente 12 moles % de hidrógeno en la fase de vapor, y



22

se mantiene la presión de propileno durante toda la reacción. Después de un período de polimerización de 6,5 h, se detiene la reacción agregando 40 ml de n-butanol. Se agita entonces la mezcla de reacción durante 16 h a 50°C.

5 Se la transfiere a un segundo recipiente y se agita durante 3 h con 5 % de ácido clorhídrico acuoso, y se lava entonces hasta neutralidad mediante agua. La dispersión de polipropileno coloidal así obtenida tiene un contenido de sólidos de 28,8 %, del cual 87% es polímero cristaliza-
10 ble (insoluble). El polímero total tiene una viscosidad intrínseca de 2 y una cristalinidad de 57 %. El tamaño término medio de las partículas primarias es 0,2 a 0,3 micrón, sin cantidad significativa de aglomerados de un tamaño aproximadamente superior a 3 micrones.

15 Se diluye una porción de la dispersión, 147 ml, mediante 320 ml de pentano y se centrifuga durante aproximadamente 1-1/2 h a 1200 r.p.m. Se separa el licor sobrenadante claro y se resuspende la torta en aproximadamente 400 ml de pentano, y se centrifuga 3 veces más de la misma
20 ma manera, secándose entonces el polímero.

Se bate entonces 3 g del polímero secado en un mezclador con 60 ml de n-heptano durante 1 a 2 min, de manera que se redispersa el polipropileno hasta una suspensión coloidal esencialmente libre de aglomerados mayores
25 de 5 micrones.

Se bate 3 g del polímero secado en un mezclador con 60 ml de agua y 0,25 g de un alquilbencen sulfonato, como surfactante, durante 2 min de manera que se obtiene una suspensión coloidal esencialmente libre de aglomerados
30 mayores de 5 micrones.



Se dispone una porción de la dispersión original en un frasco provisto de un agitador en forma de media luna y se calienta hasta 48°C mientras se evacúa, a través de un período de 5 h para separar el heptano. A medida que se va separando el heptano se agrega por porciones un querosene refinado (gama de ebullición 188-265°C). Se reduce gradualmente la presión hasta una presión final de 0,5 mm a 48°C, y este punto se detiene la destilación. La dispersión de querosene resultante tiene un contenido de sólidos de 33,5 % y las partículas tienen esencialmente el mismo tamaño que la dispersión original.

Ejemplo 3

En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se carga 1800 ml de n-heptano y 40 milimoles del producto de reacción 1:1 de cloruro de dietil aluminio con 2-etilhexanol. Ajustando la temperatura a 50°C, se agregan 5 milimoles del catalizador tricloruro de titanio preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y luego se agregan 73 milimoles de octeno-1. Después de 1 hora se admite propileno a razón de aproximadamente 2 l/min. mientras se retira un gas de descarte para desplazar el nitrógeno. Después de 15 minutos se deja aumentar lentamente la presión hasta una presión final de 3,16 kg/cm² que se mantiene durante toda la polimerización y se agrega hidrógeno para mantener aproximadamente 12 moles % de hidrógeno en la fase de vapor. Después de 6,25 horas se detiene la reacción inyectando 40 ml de n-butanol y se agita durante 16 horas a 50°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3



h con 5 % de Hcl acuoso y se la lava hasta neutralidad con agua. La dispersión coloidal de polipropileno así obtenida tiene un contenido total de sólidos de 33,2 % del cual 17 % es polímero soluble y el polímero total tiene una viscosidad intrínseca de 1,96 y una cristalinidad de 57 %. El tamaño término medio de las partículas de polipropileno es 0,2 a 0,3 micrón, teniendo la mayoría de los aglomerados un tamaño menor de 1 micrón. Están presentes unos pocos aglomerados que tienen un tamaño de 3 micrones.

Se calienta una porción de esta dispersión (temperatura del baño 44-55°C) bajo presión reducida para separar el heptano. El producto seco es una torta desmenuzada gruesa de polímero. Se determina la redispersabilidad de este polímero seco en una cantidad de diluyentes, disponiendo en un mezclador el polímero y una cantidad de diluyente para obtener la concentración original en volumen y batiendo hasta 2 min. Si es necesario se agrega más diluyente. Las dispersiones obtenidas en el diluyente especificado tienen el siguiente contenido porcentual total de sólidos: 30 % en querosene (gama de ebullición 165-200°C), 28 % en xileno, 27 % en acetato de butilo, 16 % en bicloruro de etileno, 24 % en metil isobutil cetona, y 21 % en el éter monobutílico de glicol dietilénico (butil cellosolve).

Ejemplo 4

En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno provisto de una barra agitadora magnética, se agregan 134,5 milimoles de sesquicloruro de isobutil aluminio



bajo la forma de una solución al 25 % en n-heptano. Ajustando la temperatura a 0°C se agrega, a la solución agitada y en una sola adición, 80 milimoles de tetracloruro de titanio. Se agita la mezcla durante 4 h a 0°C y luego con agitación se la deja calentar hasta la temperatura ambiente durante 16 h después de lo cual se la calienta a 145°C durante 3 h y se la deja enfriar entonces. Se transfiere la lechada de reacción bajo nitrógeno a una centrifuga, se descarta el sobrenadante y bajo nitrógeno se lava el catalizador que contiene tricloruro de titanio, 3 veces con n-heptano por agitación y centrifugación cada vez. Se retorna a su volumen original mediante n-heptano.

En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se introduce 200 ml de un hidrocarburo aromático alquilado (gama de ebullición 185-213°C), se agrega 1 milimol de cloruro de dietil aluminio y 5 milimoles de anisol, seguido por 5 milimoles del catalizador tricloruro de titanio, preparado en la manera descrita antes descrita. Se calienta el recipiente y sus contenidos a 54°C y en una sola adición se agregan 40 milimoles de hexadeceno-1. Se mantiene la mezcla entre 50-53°C durante 1 hora, con sacudimiento ocasional.

A un recipiente de reacción llenado con nitrógeno que contiene 800 ml del hidrocarburo aromático descrito antes, se agregan 10 milimoles de cloruro de dietil aluminio, y con el reactor y sus contenidos a 50°C se agregan 120 cm³ de oxígeno y se deja reaccionar durante 15 min. Se separa entonces el oxígeno no reaccionado mediante regado con nitrógeno. Bajo nitrógeno se somete a presión en el reactor la dispersión coloidal de cataliza-



dor titanio prepara en la manera descrita antes. Se descarga entonces la presión hasta una presión atmosférica de nitrógeno. Se admite entonces propileno en el reactor para purgar el nitrógeno durante un período de 15 min.

5. Se aumenta gradualmente la presión de propileno hasta $3,51 \text{ kg/cm}^2$ y se mantiene esta presión hasta el término de la operación. Después de 30 min a partir de la primera adición de propileno, se introduce hidrógeno a fin de obtener 11 moles % de hidrógeno, y se amntiene así hasta el
- 10 término de la operación. Se introduce propileno e hidrógeno durante un tiempo total de 306 min, después de lo cual se agrega 20 ml de n-butanol y se agita la mezcla durante 30 min a 50°C y luego a temperatura ambiente durante 54 h. Se somete a presión la mezcla de reacción de polímero
- 15 en un frasco que contiene 325 ml de una resina intercambiadora iónica, catiónica y aniónica, en lecho mixto humedecido con agua, y se agita la mezcla durante 3 h a la temperatura ambiente bajo nitrógeno. Se hace pasar entonces la dispersión de polímero a través de un filtro con
- 20 tela para pintura a fin de separar la resina.

La dispersión de polipropileno coloidal así obtenida tiene un contenido total de sólidos de 17,9 % y el polipropileno tiene una viscosidad intrínseca de 2,1 y una cristalinidad de 60 %. El análisis demuestra que

25 tiene un contenido isotáctico de 90,8 % (contiene 9,2 % de polímero soluble en decahidronaftaleno). El tamaño térmico medio de las partículas primarias de polipropileno es aproximadamente 0,2 micrón y el aglomerado más grande detectado es 0,5 micrón.



Ejemplo 5

En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno equipado con agitador y enfriado a 0°C mediante agua enfriada con hielo se introduce 1 mol de tetracloruro de titanio agregado bajo la forma de una solución al 25 % en una fracción de petróleo purificada (que tiene una gama de ebullición de 165-200°C). A través de un período de 4 h se agrega 1,3 moles de sesquicloruro de etil aluminio bajo la forma de una solución al 25 % en la fracción de petróleo purificado. Se agita la mezcla de reacción durante otras 2 h a 0°C y se deja calentar entonces hasta la temperatura ambiente, después de lo cual se la calienta a 80-85°C durante 3 h para completar la reducción de titanio tetravalente a titanio trivalente. Se separa el precipitado que contiene tricloruro de titanio y se le lava con porciones de querosene, después de lo cual se mantiene a 100°C durante 24 h para completar la activación del catalizador.

En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se introducen 200 ml de n-heptano, 12 milimoles de cloruro de dietil aluminio y 6 milimoles del catalizador tricloruro de titanio preparado en la manera descrita antes. Ajustando la temperatura a 50°C, se agregan 88 milimoles de n-octano-1 en una sola inyección. Se mantiene la mezcla durante 1 hora a 50°C, y durante este tiempo se dispersa el tricloruro de titanio hasta un coloide rojo transluciente. Se transfiere entonces la dispersión coloidal a un reactor en el cual se introdujó 2 lit de

22



heptano y 20 milimoles del producto de reacción de cloruro de dietil aluminio con un equivalente molar de 2-etilhexanol, todo ello bajo una atmósfera de nitrógeno a la presión atmosférica y una temperatura de 50°C. Se admite entonces propileno al reactor para elevar la presión a 1,05 kg/cm² a través de un período de 35 min, se descarga la presión para separar la mayoría del nitrógeno, se repite el sometimiento lento a presión de 1,05 kg/cm² de propileno durante 25 min y la descarga, y finalmente se lleva la presión a 3,16 kg/cm² durante un período de 50 min y se mantiene dicha presión durante toda la polimerización. Se mantiene la presión entre 3,16 y 3,51 kg/cm² hasta que ha transcurrido 7 h desde la primera introducción de propileno. Se detiene la reacción agregando 40 ml de n-butanol y se agita la mezcla de reacción durante la noche a 50°C. Se la transfiere a otro recipiente que contiene 500 ml de cloruro de hidrógeno acuoso al 3%, después de lo cual se la agita durante 3 h y finalmente se la lava hasta neutralidad con agua. La dispersión de polipropileno coloidal así obtenida tiene un contenido de sólidos de 25,7 %, del cual 89,1 % es polipropileno cristalizables. Las partículas de polipropileno tienen un tamaño menor de 0,5 micrón y no hay aglomerados de las partículas mayores de 4 micrones. El polímero total secado tiene una viscosidad intrínseca de 12,2 y una cristalinidad de 51 %.

Ejemplo 6

Se mantiene entre 12 y 14°C un recipiente de reacción llenado con nitrógeno en el cual se ha introducido



22

413 milimoles de sesquicloruro de isobutil aluminio bajo la forma de una solución al 25 % en un querosene purificado (gama de ebullición 165-200°C), y en una sola inyección se agregan 200 milimoles de tetracloruro de titanio. Después de 18 h, se eleva la temperatura a 110°C durante 4 h y luego a 130°C durante 3 h. Se separa el catalizador sólido que contiene tricloruro de titanio, se lava 4 veces con porciones de n-heptano y finalmente se vuelve a formar una lechada en querosene hasta 0,66 M de titanio.

En un reactor llenado con nitrógeno se introducen 100 ml de querosene (gama de ebullición 188-265°C), 0,5 milimol de cloruro de dietil aluminio, 2,5 milimoles del catalizador tricloruro de titanio, preparado en la manera descrita antes, y con la temperatura ajustada a 30°C 36 milimoles de octeno-1, y se deja avanzar la reacción durante 2 h. El catalizador coloidalmente dispersado, así obtenido, es bastante transparente ,

En un reactor llenado con nitrógeno se introduce 900 ml de un querosene refinado (gama de ebullición 188-265°C) y 10 milimoles de cloruro de dietil aluminio. Con la temperatura a 50°C se agregan 120 cm² de oxígeno. Después de 15 min se purga mediante nitrógeno cualquier oxígeno no reaccionado. Se somete a presión en el reactor el catalizador coloidal preparado en la manera descrita antes y se admite entonces lentamente propileno. Después de 50 min a partir del momento de la primera admisión de propileno, se introduce hidrógeno para mantener un contenido de hidrógeno de 4,5 moles % en la fase de gas y se mantiene una presión de propileno de 3,51 kg/cm². Al término de 410 min se detiene la polimerización agregando 20



ml de n-butanol y se deja agitar la mezcla de reacción a 50°C durante 16 horas. Se separan los residuos de catalizador mediante tratamiento con cloruro de hidrógeno acuoso, según lo descrito en el Ejemplo 2. Después de lavar con agua se centrifuga la dispersión para separar gotitas de agua suspendidas. La dispersión coloidal de polipropileno así obtenida tiene un contenido de sólidos de 33,1% del cual el 9% es soluble. La viscosidad intrínseca del polímero total es 2,79, y su cristalinidad es 54%. El tamaño término medio de las partículas del polipropileno es 0,2 a 0,3 micrón, sin aglomerados de un tamaño superior aproximadamente a 1 micrón.

Ejemplo 7

Se repite el ejemplo 6 con la excepción de que se lleve a cabo durante una hora a 72°C la preparación de la dispersión coloidal del catalizador que contiene tricloruro de titanio. El tiempo de polimerización del propileno es 357 minutos. Se separan los residuos de catalizador por tratamiento con cloruro de hidrógeno acuoso de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 2. Las dispersiones de polipropileno coloidal así obtenidas, contienen 32,1% de sólidos, con 11,5% soluble, y la viscosidad intrínseca del polímero total es 2,76. Las partículas de polímero tienen un tamaño término medio de aproximadamente 0,2 a 0,3 micrón y no hay aglomerados de un tamaño mayor de 1 micrón.

Ejemplo 8



5 En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se introduce 1,5 moles de sesquicloruro de etil aluminio bajo la forma de una solución libre al 25% en una fracción de petróleo purificado. Con la temperatura ajustada a 0°C se agrega 1,15 moles de tetracloruro de titanio y se agitan, los contenidos del reactor durante 4 horas a 0°C, se deja calentar hasta la temperatura ambiente y se calienta a 140°C durante 4 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se lava la mezcla 3 veces con la fracción purificada, se agita durante 16 horas con una cantidad molar doble de una solución al 25% de cloruro de dietil aluminio en n-heptano, y finalmente se lava 3 veces el precipitado con n-heptano que fue seco y purificado haciendolo pasar sobre gel de sílice y regando con nitrógeno y dejándolo suspendido en n-heptano.

15 En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se introducen 400 ml de n-heptano al cual se ha purificado haciendolo pasar sobre gel de sílice y regando con gas nitrógeno. Se agregan 20 milimoles de cloruro de dietil aluminio y 10 milimoles del catalizador tricloruro de titanio preparado en la manera descrita antes. Se calienta la mezcla hasta 55 a 60°C y se agregan 150 milimoles de octeno-1. Se mantiene la mezcla entre aproximadamente 55 y 60°C durante 20 minutos, con sacudimiento ocasional. Al término de este tiempo, la suspensión de catalizador es una solución clara roja debido a la escisión de los cristallitos de tricloruro de titanio hasta



tamaño coloidal. Se analiza la suspensión y se comprueba que contiene aproximadamente 25 milimoles de titanio.

A otro recipiente de reacción provisto de una cabeza de acero inoxidable, serpentines de enfriamiento y un agitador impulsado por aire, se introducen 2lt. de n-heptano que fué purificado con gel de sílice y nitrógeno. Se evacua el reactor y se le somete a presión a 3,16 kg/cm² con propileno y se calienta a 50°C. Se agrega al reactor 20 milimoles de cloruro de dietil aluminio. Se comienza la adición del catalizador tricloruro de titanio coloidal y se la continúa a un régimen apropiado para mantener presión constante del gas en el espacio de la cabeza del reactor durante el período de reacción que es 54 minutos y se consumen 2,87 milimoles del catalizador tricloruro de titanio. Se mide la introducción de propileno y etileno en el reactor mediante rotómetros de manera que la relación molar del gas de alimentación permanece constante a una relación 92/8 entre propileno y etileno. El análisis cromatográfico del gas en el espacio de la cabeza muestra un valor constante de 0,56 moles de etileno durante la operación.

Al término de 54 minutos se apaga la reacción agregando 20 ml de n-butanol y agitando durante aproximadamente 16 horas a 50°C. Se lava la mezcla con ácido clorhídrico al 5% y agua destilada para separar los residuos de catalizador desactivados. El producto resultante es una suspensión lechosa que tiene aproximadamente 8,5% de copolímero, que no sedimenta por reposo durante varias semanas.

El tamaño término medio de las partículas del



5 copolímero en esta dispersión según se mide en la manera descrita antes, es 0,3 micrón. Se seca por evaporación el diluyente de un espécimen del copolímero y se le caracteriza. Tiene una viscosidad intrínseca de 8,8, un contenido de etileno de 5,5 % en peso, es 83,6 % cristalizabile y tiene una cristalinidad de 53 %.

Ejemplo 9

10 En un reactor se introduce 1,8 lt de n-heptano bajo nitrógeno, seguido por 8 ml de una solución al 25 % de cloruro de dietil aluminio en heptano y 400 ml de catalizador tricloruro de titanio coloidal 25 milimolar preparado según el Ejemplo 1. Se calienta el reactor a 50°C, se descarga nitrógeno a la atmósfera y se introduce gas propileno a razón de 2 lt/min hasta que se agregó aproximadamente 450 g. Se interrumpe la introducción de pro-
15 pileno y se descarga el reactor hacia la atmósfera en este punto. Se introduce entonces gas etileno a razón de 500 ml/min hasta que se agregó 113 g, después de lo cual se detiene la alimentación y se deja continuar la reacción
20 hasta que alcanza la presión atmosférica.

Se apaga la reacción mediante 20 ml de n-butanol y se agita durante 16 h. Se agita la dispersión de polímero con 5 % en volumen de solución de cloruro de hidrógeno, se lava con agua destilada hasta neutralidad. El
25 producto es una dispersión blanca lechosa que contiene que contiene 25 % de sólidos en peso con un tamaño término medio de partículas primarias de 0,4 micrón. El copolímero contiene 25 % en peso de etileno, es 85 % cristaliza-
12.1.68 - 37 -



ble y tiene una cristalinidad de 61 %. El polímero total tiene una viscosidad intrínseca de 11.

Ejemplo 10

5 En un recipiente de reacción con atmósfera de nitrógeno se introduce 300 ml de un querosene refinado que tiene una gama de ebullición de 188 a 265°C, 17 milimoles de cloruro de dietil aluminio y 8,5 milimoles del catalizador tricloruro de titanio preparado según el Ejemplo 5. Se calienta la mezcla a 50°C y se agrega en una sola inyección 125 milimoles de octeno-1, y se mantiene la mezcla de reacción a 50°C durante 1 hora.

15 En un reactor de polimerización llenado con nitrógeno se introducen 1500 ml de querosene refinado y 20 milimoles de cloruro de dietil aluminio a 55°C. Se somete a presión en el reactor el catalizador coloidal preparado de acuerdo con lo descrito antes, y se introduce lentamente propileno hasta que la presión alcanza 3,16 kg/cm² a través de 60 min. Se mantiene la presión de propileno y se agrega hidrógeno después de que el reactor alcanza plena presión, para mantener aproximadamente 5 moles % de hidrógeno en la fase de gas. Se agrega incrementos de 5 ml de octeno-1 a los tiempos de polimerización: 30, 90, 150, 270 y 425 min. A los 510 min se detiene la polimerización mediante la adición de 40 ml de n-butanol, y se agita la mezcla durante aproximadamente 10 h a 55°C. Se transfiere el producto bajo nitrógeno a otro recipiente que contiene aproximadamente 1 lt de agua y se lava el producto librándolo de residuos de catalizador. El produc



42 42

to final contiene 30,2 % de sólidos en total de los cuales
91,6 % son cristalizables, y no hay esencialmente aglome-
rados de polímero mayores de 3 micrones. El polímero total
secado contiene aproximadamente 2,9 % en peso de octeno-1
y tiene una viscosidad intrínseca de 3,24. Su cristalini-
dad es 49 % según se la mide con rayos X.

Ejemplo 11

En un reactor con atmósfera de nitrógeno se in-
troduce 1,8 lt de n-heptano purificado y 20 milimoles de
cloruro de dietil aluminio (bajo la forma de una solución
al 25 % en heptano). Después de evacuar el gas se introdu-
ce una mezcla de gases de propileno y buteno-1 de manera
que el espacio de la cabeza del reactor encima del hepta-
no contiene 90 moles % de propileno y 10 moles % de bute-
no-1 a 50°C y una presión absoluta de 3 atmósferas. Se in-
troduce catalizador tricloruro de titanio coloidal (un to-
tal de 5 milimoles) preparado según el Ejemplo 1, a un
régimen tal que se mantiene la presión de reacción a 2,11
kg/cm² mientras se introduce una mezcla de gases que con-
tiene 8 moles % de buteno-1 y 92 moles % de propileno a
un régimen de 1 lt/min (temperatura y presión normales).
Al término de 1 hora se detiene la reacción, se la apaga
con 20 ml de n-butanol y se agita durante 16 h. Se lava
la dispersión de polímero con cloruro de hidrógeno acuoso
al 5 % y luego hasta neutralidad con agua. La dispersión
así obtenida contiene 5 % de sólidos y el tamaño término
medio de las partículas primarias es 0,3 micrón, sin aglo-
merados mayores de 3 micrones. El copolímero contiene



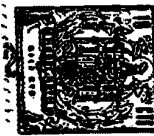
11,3 % en peso de buteno-1, es 83 % cristalizabile y tiene una cristalinidad de 60 %. El polímero total tiene una viscosidad intrínseca de 8,8.

Ejemplo 12

5 En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno provisto con una barra agitadora magnética, se introducen 77,5 milimoles de sesquicloruro de isobutil aluminio bajo la forma de una solución al 25 % en una fracción de querosene purificado (gama de ebullición 165-200°C).
10 Con la temperatura a 0°C se agregan 40 milimoles de tetracloruro de titanio en una sola inyección. Se agita la mezcla de reacción durante 5 h a 0°C y se la deja calentar hasta la temperatura ambiente durante 16 h. Se eleva la temperatura durante un período de 1,5 h hasta 130°C y se
15 la mantiene así durante 30 h. Se separa el catalizador sólido que contiene tricloruro de titanio y se lava 3 veces con porciones de 50 ml de n-heptano.

 En un recipiente de reacción llenado con nitrógeno se introducen 100 ml de un querosene purificado (gama de ebullición 188-265°C), 0,5 milimol de cloruro de dietil aluminio, 2,5 milimoles del catalizador preparado más
20 arriba, y manteniendo la temperatura a 50°C se agregan 36 milimoles de octeno-1. Se mantiene la reacción a 50°C durante 1 hora y el análisis demuestra que ha reaccionado
25 92 % del octeno.

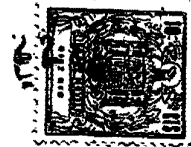
 En un reactor llenado con nitrógeno se cargan 900 ml de querosene purificado (gama de ebullición 188-265°C), 10 milimoles de cloruro de dietil aluminio y 120



cm³ de oxígeno. Después de 15 min a 50°C se purga el reactor con nitrógeno para eliminar cualquier oxígeno no reaccionado, y se agrega el catalizador coloidal preparado más arriba. Se introduce entonces propileno y se aumenta lentamente la presión a 3,51 kg/cm² y se mantiene esta presión durante la polimerización. Después de 6 h, se obtiene la polimerización agregando 20 ml de butanol y se agita la mezcla de reacción a 50°C durante 16 h. Se la transfiere a un recipiente que contiene 300 cm³ de resina intercambiadora de iones en lecho mixto humedecido con agua, y se agita bajo nitrógeno durante 5 h a temperatura ambiente, después de lo cual se la vierte a través de un filtro de tela para pintura para separar la resina. La dispersión así obtenida contiene 22,9 % de sólidos y el polipropileno, que contiene 7,2% de polímero soluble en decahidronafteleno, tiene una viscosidad intrínseca de 10,5. Las partículas primarias tienen un tamaño término medio de aproximadamente 0,3 micrón y no hay cantidad significativa de aglomerados de un tamaño superior a 2 micrones.

Ejemplos 13-15

La dispersión de polipropileno coloidal usada en los Ejemplos 13, 14 y 15 es la preparada según el Ejemplo 12. Se estabiliza la dispersión agregando 0,5 % de antioxidante fenólico y 0,25 % de tiodipropionato de laurilo, basándose los porcentajes en el peso de polipropileno. Se cuelean películas de la dispersión y se funden las películas coladas. En la siguiente tabla se indica el



ajuste de las cuchillas de colada, el porcentaje de sólidos en la dispersión coloidal de polipropileno y la viscosidad intrínseca (V.I.) del polímero, juntamente con la temperatura y tiempo de fusión y el espesor final de la película así producida. En cada caso se preparan las películas mediante colado sobre paneles de latón cromado, se hornea a las temperaturas indicadas para fundir el polímero y separar el solvente, y se las apaga en agua corriente fría.

5

	<u>Ej. 13</u>	<u>Ej. 14</u>	<u>Ej. 15</u>
Ajuste de cuchilla de colada, mm	0,508	Vertido	Vertido
Dispersión coloidal, % de sólidos	22,9	22,9	21,2
V.I. del polímero	10,5	10,5	10,5
Fusión, min/°C	8/200	1/165 +8/200	3/170 +20/175 +20/200
Espesor de la película, mm	0,0711	0,178- 0,203	0,508 0,635

Las películas obtenidas según los Ejemplos 13 y 14 son claras y chispeantes. Las películas preparadas según el Ejemplo 15, que tienen un espesor de 0,508 mm o más, son levemente nebulosas. Con las películas de los Ejemplos 13 y 14 se lleva a cabo mediciones de las propiedades físicas, lográndose los siguientes resultados:

10

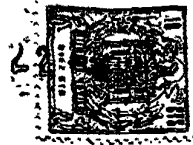


Propiedades de la película (no orientada)

<u>Propiedades de la película</u>	<u>Ej. 13</u>	<u>Ej. 14</u>
Espesor de la película, mm.	0,0711	0,178-0,203
V.I del polímero	10,05	10,5
Régimen de alargamiento, %/min	100 %	100.000 %
Resistencia final, kg/cm ²	302	422 (0°C) 513 (-20°C)
Alargamiento, %	500	20 (0°C) 3,9 (-20°C)
Módulo, kg/cm ²	7.740	11.300 (0°C) 12.700 (-20°C)
Resistencia hasta la ceden- cia, kg/cm ²	154
Energía de rotura, kilográme- tros/cm ³	 0,426 (0°C) 0,108 (-20°C)

Ejemplo 16

Se preparan películas según el Ejemplo 14, usán-
do en el Ejemplo 16 la dispersión preparada en el Ejemplo
12. Se orienta entonces uniaxialmente estas películas en
5 un estirador T.M. Long a temperaturas elevadas, en la si-
guiente tabla se indica las propiedades físicas de las pe-
lículas. Se emplean especímenes de una extensión de 2,54
cm y se los ensaya a un régimen de alargamiento de: 2,54
cm/min.



V.I. del polímero	10,5
Relación de estiramiento/ $^{\circ}$ C	7,2/149
Espesor estirado, mm	0,0358-0,0432
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	
D.M. (1)	2.950
D.T. (2)	324
Alargamiento, %	
D.M. (1)	24
D.M. (2)	710
Módulo de tracción, kg/cm ²	
D.M.	12.700
D.T.	6.120

(1) Dirección de la máquina

(2) Dirección transversal

Según puede verse de acuerdo con estos datos, el polímero de alto peso molecular muestra significativas ventajas de resistencia para uso como película.

Ejemplo 17

5 Se preparan películas según el ejemplo 15 y se las orienta biaxialmente en un estirador T.M. Long, a temperaturas elevadas. En la siguiente Tabla se indican las propiedades físicas de estas películas.

V.I. del polímero	10,5
Espesor de la película no estirada	0,533 mm
Relación de estiramiento/ $^{\circ}$ C	5,5/149
Densidad de la película, g/cm ³	0,8943
Módulo sónico, kg/cm ² (1)	34.000



Encogimiento lineal (2)

14 %

- (1) El módulo sónico es el módulo de Young de la película según se mide por la velocidad de propagación de un impulso sónico transmitido a través de una longitud de la muestra entre dos transductores.
- (2) Porcentaje de encogimiento lineal por calentamiento durante 5 seg a 120°C.

Estos datos demuestran la utilidad de la película preparada a partir de alto peso molecular para aplicaciones de empaquetamiento por encogimiento.

Ejemplos 18 y 19

5

Estos ejemplos demuestran el uso de las dispersiones de polipropileno coloidal en esmaltes pigmentados.

10

Mediante el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2 se prepara la dispersión coloidal de polipropileno empleada en el Ejemplo 18, con la excepción de que se prepara en xileno el catalizador tricloruro de titanio coloidal y se lleva a cabo la polimerización en una fracción de petróleo aromático alquilado (gama de ebullición 185-213°C). La dispersión tiene un contenido total de sólidos de 17,8 %, contiene 5,8 % de polímero soluble y el polipropileno tiene una viscosidad intrínseca de 3,12 y una cristalinidad de 60 %.

15

20

Se prepara la dispersión coloidal usada en el Ejemplo 19 mediante el procedimiento general del Ejemplo 3, con la excepción de que se usa a través del mismo una fracción de petróleo aromático alquilado (gama de ebullición 185-213°C). La dispersión tiene un contenido total de sólidos de 16 %, contiene 6,6 % de polímero soluble y el polipropileno tiene una viscosidad intrínseca de 2,8



y una cristalinidad de 61 %. Se estabiliza cada una de estas dispersiones agregando 0,5 % de un antioxidante fenólico y 0,25 % de tiodipropionato de laurilo en base al peso del polipropileno.

5

Se prepara una dispersión de pigmento moliendo durante 21 h en un molino de porcelana, una mezcla de 45 partes de polipropileno cristalino modificado con maleico, 900 partes de bióxido de titanio, 900 partes de la fracción de hidrocarburo de petróleo aromático alquilado, 0,22 partes de un antioxidante fenólico y 0,11 partes de tiodipropionato de laurilo. Después de 20 h de molienda se agregan otras 250 partes de hidrocarburo de petróleo aromático. Se preparan recubrimientos mezclando la dispersión coloidal especificada de polipropileno con la dispersión de pigmento preparada en la manera descrita más arriba, en una relación tal que la relación entre pigmento y aglomerante es 1:3 en cada caso.

10

15

20

Se prepara una pintura de base de tamaño fino de partícula disolviendo 10 partes de un polipropileno cristalino modificado con anhídrido maleico que contiene aproximadamente 0,6% de anhídrido maleico, en 1000 partes de xileno a 130°C bajo nitrógeno y dejando enfriar lentamente la solución hasta la temperatura ambiente para precipitarla en forma de partículas finas.

25

Se rocían paneles de acero tratados con fosfato con una capa leve de la pintura de primera mano en forma de partículas finas, se seca al aire durante 5 min, se hornea durante 4 min a 200°C y se enfría al aire. Se aplica por rociado a estos paneles los dos recubrimientos mencionados antes, se hornea durante 7 min a 200°C y se en-

30



fría rápidamente en agua enfriada con hielo. En cada caso se obtienen recubrimientos uniformes lustrosos que tienen las siguientes propiedades:

<u>Ejemplo</u>	<u>Espesor, mm</u>	<u>Lustre Gardner 60°</u>	<u>Dureza Sward</u>
18	0,0302	85	24
19a	0,0381	76	24
19b	0,0508	87	26

El recubrimiento sobre el panel producido en el Ejemplo 19a es continuo, según queda demostrado mediante el ensayo de chispa con 2000 V c.c., tanto antes como después de impacto inverso con una bolilla de un diámetro de 1,27 cm a 2,30 kilogrametros a 25°C.

Ejemplo 20

Se prepara una dispersión de pigmento mezclando 12,5 partes de negro de humo canal, 12,5 partes de un polipropileno amorfo modificado con anhídrido maleico (que contiene aproximadamente 1,4 % de anhídrido maleico), 237,5 partes de un hidrocarburo de petróleo aromático alquilado que tiene una gama de ebullición de aproximadamente 185-213°C, y 4,75 partes de isopropanol y se muele la mezcla en un molino a bolas. Esta dispersión contiene 9,4 % de sólidos en total y contiene 4,7 % de negro de humo.

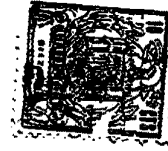
A 100 partes de la dispersión coloidal de polipropileno preparada según el Ejemplo 4, se agrega 0,5 % de un antioxidante fenólico y 0,25 % de tiodipropionato de laurilo, en base al polipropileno, 38,5 partes de la dis-



filtración los sólidos coagulados, se los lava 2 veces con porciones de 200 ml de metanol y una vez con una porción de 200 ml de metanol a la cual se agregó 0,5 % de un antioxidante fenólico y 0,25 % de tiodipropionato de laurilo. Se separan nuevamente los sólidos por filtración y se los seca bajo presión reducida. Se agita el polvo seco en un mezclador durante 3 min. El examen del polvo seco muestra que las partículas tienen un tamaño de 1 a 2 micrones, estando aglomeradas en aglomerados de 10 a 15 micrones de forma irregular.

Se distribuye el polvo seco uniformemente sobre la superficie de una hoja de papel de fotocopia, habiéndose aplicado una carga electrostática a una mitad de la superficie. Se desprende la tinta en exceso del papel golpeándolo levemente y luego se hornea el papel durante 1 min a 200°C. La tinta queda retenida sobre la superficie que fue cargada, pero no se deposita esencialmente sobre el área no cargada.

También es posible preparar filamentos a partir de dispersiones de las pequeñas partículas de polímero de esta invención. Se puede efectuar la formación de filamentos expulsando las dispersiones en forma de filamentos sobre una correa o tambor o también hilando los filamentos en una atmósfera caliente, seguido por calentamiento para evaporar el diluyente y fundir el polímero en una estructura continua. Se pueden someter estos filamentos a cualquiera de las operaciones a las cuales se someten normalmente los filamentos de poliolefina, por ejemplo orientación.

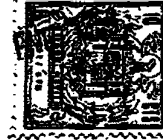


Ejemplo 22

En la manera descrita más arriba se prepara una dispersión de 22,9 % de homopolímero de polipropileno de partículas pequeñas que tiene una viscosidad intrínseca de 10,5 y un tamaño término medio de las partículas de 0,3 micrón sin cantidad significativa de aglomerados de un tamaño superior aproximadamente a 2 micrones y se la expulsa a través de una cabeza hiladora para formar un filamento. Se le expulsa a 25°C dentro de una chimenea de hilado barrida con gas nitrógeno calentado aproximadamente a 200°C. Sobre una distancia de aproximadamente 1,22 m se evapora sustancialmente la totalidad del solvente y se funden las partículas de polímero. Se hace pasar el filamento fundido crudo a través de una zona de enfriamiento en la cual se solidifica y se le recoge sobre un carrete. El filamento terminado tiene una sección transversal circular sustancialmente uniforme y un diámetro de aproximadamente 0,0762 mm. Este filamento manifiesta propiedades a la tracción según se indica a continuación:

Tenacidad (g/denier)	0,9
Alargamiento hasta la rotura	100 %
Módulo (kg/cm ²)	7.740

Se estira la fibra preparada en la manera descrita más arriba estirando 5X entre un rodillo alimentador calentado hasta aproximadamente 70°C y un rodillo estirador frío a un régimen de aproximadamente 1000 %/min. Se



obtiene como resultado una fibra extremadamente fuerte y tenaz. El análisis demuestra que la viscosidad intrínseca del polímero no ha cambiado sustancialmente durante el hilado, fusión y estiramiento.

5

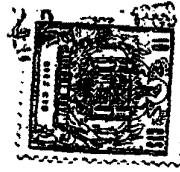
Ejemplo 23

Se recubre por rociado una plancha de "hierro negro" laminada en frío (calibre 31) con una dispersión al 5 % en querosene de un polipropileno cristalino modificado con anhídrido maleico que contiene 0,6 moles % de anhídrido maleico. Durante 3 min se hornea a 200°C las chapas recubiertas para fundir la primera mano. El espesor de recubrimiento de la primera mano es 0,00508 a 0,00762 mm.

Se recubre entonces a rodillo las chapas así provistas de la primera mano, con una dispersión en querosene que contiene 24,5 % de un copolímero de aproximadamente 91 moles % de propileno y 9 moles % de etileno. El copolímero se encuentra bajo la forma de partículas de aproximadamente 0,3 micrón y tiene una viscosidad intrínseca de 11,3, y se le estabiliza con 0,25 % en peso de tiodi-propionato de diestearilo y 0,5 % de un antioxidante fenólico. Durante 3 min se hornea a 205°C las chapas así recubiertas, y se las enfría bruscamente en agua enfriada con hielo.

25

Los recubrimientos resultantes son lisos, tienen un alto lustre y resultan muy difíciles de desprender utilizando el ensayo común con cinta de celofán.



Ejemplos 24 y 25

En los Ejemplos 24 y 25 se preparan películas con las dispersiones de copolímero preparada según los Ejemplos 8 y 9 respectivamente. En cada caso se cuele la dispersión sobre un panel metálico, se seca al aire, se funde por horneado y se enfría bruscamente en agua corriente fría. En la siguiente tabla se indica las condiciones de formación de película.

	<u>Ej. 24</u>	<u>Ej. 25</u>
% de sólidos en la dispersión	8,5	25,1
V.I. del copolímero	8,8	11
Fusión, min/°C (después de secado al aire)	5/177	5/177
Espesor de la película (mm)	0,0302	0,0381

En cada caso, las películas son lustrosas y transparentes, bastante tenaces, y son arrastrables a través de un cuello, lo cual indica que tiene lugar orientación molecular.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 30 de Diciembre de 1966, con el número 605.953, 606.046 y 606.047; el 25 de Agosto de 1967, con el número 663.230 y el 13 de Noviembre de 1967 con los números 682.561 y 682.555, 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:

5
10
15
20
25

1.- Un procedimiento para preparar copolímeros coloidalmente dispersables, que comprende: (a) tratar un catalizador que contiene tricloruro de titanio, en presencia de un haluro de dialquilaluminio en la relación de 0,1 a 4 moles por mol de titanio y una alfa-olefina que tiene por lo menos aproximadamente 6 átomos de carbono, siendo efectuado dicho tratamiento en un diluyente orgánico inerte; (b) agregar a un diluyente orgánico que contiene un activador de alquil aluminio el catalizador de (a) que contiene el titanio trivalente; y (c) agregar por lo menos un monómero seleccionado de la clase definida anteriormente, siendo por lo menos uno de estos agregado continuamente durante la reacción de polimerización, y recuperar el producto en la forma deseada.

20
25

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende conformar el producto en una película o fibra, mientras se encuentra en la forma de una dispersión, y calentar dicha dispersión para separar el diluyente de dispersión y fundir el polímero, enfriar el polímero fundido y recuperar una película o fibra del mismo que se soporta por sí sola.

3.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-



dicación 2, que incluye la etapa adicional de estirar la película para impartirle orientación.

4.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la fibra producida tiene una viscosidad intrínseca mayor de aproximadamente 10.

5.- Un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende: (a) aplicar a la superficie del sustrato una dispersión coloidal de un polímero de olefina en un diluyente orgánico líquido, teniendo las partículas del polímero un tamaño término medio de partículas primarias comprendido en la gama de 0,02 a 0,5 micrones con por lo menos 75% de las mismas estando dentro de la gama de 0,1 a 0,4 micrones, estando esencialmente libres de aglomerados irreversibles de partículas mayores de 5 micrones, y estando dicho polímero de olefina seleccionado de la clase que consiste de homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con hasta 25% de una segunda alfa-olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; (b) calentar el recubrimiento hasta una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C; y (c) enfriar el recubrimiento fundido hasta una temperatura inferior al punto de fusión del polímero.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la dispersión coloidal contiene también hasta aproximadamente el 50% en peso de un pigmento y de 0,1 a 25% en peso, basado en el peso del polímero de propileno, de un polímero de propileno modificado con anhídrido maléico que contiene aproximadamente 0,05 a 5% en peso de anhídrido maléico combinado químicamente.

7.- Un procedimiento que comprende aplicar

28 FEB



una composición de recubrimiento a un substrato, calentar dicha composición para fundir el polímero y enfriar el polímero fundido.

8.- Un procedimiento para preparar copolímeros coloidalmente dispersables.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

28 FEB 1969

Ministro de Industria

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'M. J. V.', written over a horizontal line.