

PATENTE DE INVENCION

SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION I. P. U.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

Your File CRD-47

372765

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de fibras de poliolefina
naciente.



Solicitante: CROWN ZELLERBACH CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en
One Bush Street, San Francisco, California
94119, EE. UU. de A.

5. La polimerización de olefinas en poliolefinas es una operación perfectamente establecida en esta rama de la industria. Los procedimientos anteriores para la polimerización de etileno emplean todos ellos el procedimiento denominado de alta presión para

372765

-2-

30



- producir polietileno de baja densidad. Un descubrimiento importante en la elaboración de poliolefinas fue el descubrimiento por Ziegler de que ciertos sistemas catalíticos que comprenden un catalizador de tetracloruro de titanio en combinación con un cocatalizador de un alquilo-alumínico permitía la polimerización de etileno a presiones mas bajas, incluyendo la presión atmosférica. Los experimentos de Natta establecieron que dichos sistemas catalíticos podrían emplearse en la polimerización de propileno. La formación de poliolefinas filamentosas para su utilización en la industria textil y otras artes se ha conseguido extruyendo fundidos o soluciones de poliolefinas a través de pequeños orificios (hileras) con la formación de longitudes continuas de filamentos. Las fibras de poliolefina podían formarse a partir de estos filamentos troceándolos en fibra cortada.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otro enfoque a la formación de "fibras" sintéticas polímeras es el descrito en la patente Estadounidense 2.999.788 de Morgan , que se caracteriza porque los filamentos tubulares producidos por la patente estadounidense 2.708.617 se someten a una operación de trituración o desmenuzamiento para formar los llamados "fíbridos". No obstante, este procedimiento particular queda limitado a los polímeros del tipo de condensación y los fíbridos así formados son muy pequeños, no quedando retenidos mas de un 10% de los mismos en un tamíz de malla 10, quedando retenido por lo menos un 90% en un tamíz de malla 200, cuando se clasifican por la prueba de clasificación de Clark (Tappi
- 20.
- 25.
- 30.



33.294-8, Nº 6, Junio de 1.950).

5. La patente de Morgan mencionada anteriormente describe también un procedimiento para la elaboración de fibridos añadiendo una solución de polímero sintético a un precipitante para el polímero en tales condiciones que el sistema tenga un índice de precipitación de por lo menos 100 aproximadamente y en condiciones de agitación violenta. Este último procedimiento se describe con mayor detalle en la patente estadounidense 2.988.782 de Parrish et al.

10. Recientemente, R.St. John Manley et al han llevado a cabo experimentos relativos a la morfología de poliolefinas nacientes de Ziegler-Natta. Manley et al han estudiado "fibrillas" formadas sin agitación.
15. Manley et al han descubierto que la morfología en bruto de ambos tipos de fibrillas eran de naturaleza similar y comprendían un sobrecrecimiento laminar en un filamento central, algo similar a los "shish-kabobs" observados anteriormente por Pennings en las fibrillas formadas a partir de soluciones de poliolefinas. Estos "shish-Kabobs" tienen aproximadamente menos de 1,0 micra de diámetro.

20. Mas recientemente, los laboratorios de la Shell Research de Ormston, Manchester, Reino Unido,
25. han publicado la formación de "microfibras" de poliolefina. Estas microfibras se forman con la ayuda de los llamados catalizadores de vanadio "solubles" en ausencia de agitación, dando por resultado una materia gelatinosa la cual, al ser examinada al microscopio,
30. revela que está formada por una estructura microfibrillosa.

372765

-4-



5. A pesar de que se ha sugerido en la profesión la elaboración de fibrillas, fibridos, microfibras, no existe precedente en técnicas anteriores de formar directamente fibras de poliolefina durante la polimerización que sean similares en morfología en bruto y tamaño a las fibras naturales.

10. El principal objeto del presente invento es proporcionar fibras de poliolefina, particularmente fibras que tengan una morfología en bruto y tamaño similares a las fibras naturales. Otro objeto adicional del presente invento es proporcionar un procedimiento para la producción de fibras de poliolefina durante la polimerización de la olefina.

15. El procedimiento del presente invento produce fibras de poliolefina naciente durante la polimerización de la olefina monómera llevando a cabo la polimerización a una velocidad de reacción relativamente rápida, en un medio de reacción apropiado para la poliolefina que se ha de formar, en presencia de un catalizador del tipo de coordinación y bajo condiciones de esfuerzo cortante.

20. El término "fibras de poliolefina naciente" se define como las fibras formadas durante la polimerización de olefinas, y no se pretende comprender en el mismo fibras formadas por hilatura en fundido o en disolvente de polímeros, o fibridos producidos por precipitación de polímeros desde una solución, ni se pretende incluir fibrillas per se, que son de un tamaño mucho menor.

30. Por la palabra "fibra" se entiende particu-

372765

-5-



las polímeras que tienen una relación de longitud a diámetro superior a 1,0, al contrario que las partículas no fibrosas o "grumos" que tienen una relación de longitud a diámetro de 1,0.

5. Con relación a los dibujos:

La figura 1 es una representación esquemática de un aparato apropiado para llevar a cabo el procedimiento del presente invento.

10. Las figuras 2 a 5 son representaciones esquemáticas de algunas de las fibras de poliolefina producidas por el procedimiento del presente invento.

15. Antes de entrar en los detalles relativos al procedimiento, materiales y condiciones, creemos oportuno exponer una breve descripción de un tipo de aparato apropiado para llevar a cabo el procedimiento del presente invento. En principio se hace referencia a la figura 1 del dibujo en la cual el número de referencia 10 se refiere al reactor en general. El reactor 10 está compuesto por un recipiente de reacción 11 equipado con un collar de vidrio molido 12. Una tapadera de caldera de resina 13 va colocada sobre el reactor dejándolo cerrado al aire exterior. Situado en el interior del recipiente de reacción se encuentra un pozo de termopar 14. A través del fondo de la camisa de refrigeración 25 y recipiente de reacción 11 se encuentra un eje 15 unido por su extremo exterior a un motor de velocidad variable 16 y que tiene en su otro extremo una paleta agitadora 17. Un brazo lateral 18 sobresale de la tapadera 13 penetrando en el interior del reactor y está provisto en su extremo exterior de

20.

25.

30.

-6-372765



- una caperuza 19 para añadir catalizador por medio de una jeringuilla hipodérmica. La boca de admisión de monómero 20 pasa a través de la tapadera 13 y está equipada de un rotámetro 21 para medir la velocidad de flujo de monómero gaseoso. El extremo del conducto de admisión de monómero 20 situado en el interior del recipiente de reacción está equipado en su extremidad de una boquilla de dispersión de vidrio fritado para efectuar la dispersión del monómero gaseoso en el disolvente polimerizante. El exceso de monómero gaseoso se saca del reactor por el conducto 22 que está igualmente equipado de un rotámetro 23 para medir la velocidad de flujo de monómero gaseoso. El condensador de reflujo 26 recicla los condensables al recipiente de reacción 11.
- 5.
- 10.
- 15.

El funcionamiento del aparato ilustrado en la figura 1 se describirá con mayor detalle mas adelante cuando se hagan referencia a ejemplos específicos.

Olefinas idóneas para ser utilizadas en el presente invento.

- 20.
- 25.
- 30.
- Cualquiera de aquellas olefinas monómeras que pueden ser polimerizadas mediante el empleo de un catalizador del tipo de coordinación se pueden emplear con el procedimiento del presente invento; no obstante, las olefinas preferidas son las mono-olefinas, etileno y propileno. Otras olefinas que se pueden emplear son las diolefinas, tales como butadieno e isopreno; alfaolefinas tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-dodeceno, y 4-metil-penteno-1; olefinas cíclicas como es el vinilciclohexano y arilolefinas como el es-



tireno. Además de formar homopolímeros fibrosos de las olefinas anteriores, se pueden formar copolímeros fibrosos y copolímeros en bloque mediante el empleo de mezclas de las olefinas citadas.

5. Medio de reacción de polimerización empleado con el presente invento.

Se ha descubierto que la naturaleza del medio de reacción empleado en las polimerizaciones del presente invento es importante para la formación de fibras poliolefinicas. El medio empleado deberá ser un medio de reacción idóneo para la poliolefina que se haya de formar durante la reacción de polimerización.

10. Se pueden citar como ejemplos ilustrativos de disolventes apropiados como el medio de reacción en el procedimiento presente los hidrocarburos alifáticos tal como el hexano, y ciclohexano, decalina, heptano, tetralina, p-xileno, disolventes clorados tolueno, isooctano, m y p-xileno, aceites minerales. Socal 1 (una mezcla de hidrocarburos alifáticos ramificados y normales, nafta y aromáticos) y mezclas de los mismos.
- 15.
- 20.

Por el término "medio de reacción apropiado" se entiende una composición en la que la poliolefina que se ha de formar sea hinchable o soluble hasta un grado sensible. No vamos a exponer una explicación detallada de la capacidad de hinchamiento o solubilidad de las poliolefinas en diversos "disolventes" puesto que dicha información es bien conocida para los expertos en la materia y se ha tratado en numerosos textos. Véase, por ejemplo, P.IV-344 del "Manual de los Polímeros", que se citará mas adelante. En general, la capacidad de

25.

30.

372765

-8-

30 DIC.



- hinchamiento se determina sumergiendo una cantidad predeterminada de poliolefina en el disolvente y, después de haberse establecido el equilibrio, o de haber transcurrido un cierto tiempo, se saca la poliolefina se seca con papel secante, y se mide la cantidad de disolvente absorbido. La capacidad de hinchamiento o solubilidad de las poliolefinas en diversos "disolventes" depende de factores tales como la temperatura y grado de reticulación, entre otros. Se ha averiguado que los disolventes en los que no sea hinchable la poliolefina que se ha de formar o soluble hasta un grado sensible a temperaturas que alcancen hasta 105°C aproximadamente, no permiten la formación de fibras poliolefínicas. Por "grado sensible" se entiende que la cantidad medida de "disolvente" absorbido por la poliolefina en equilibrio o después de haber transcurrido un cierto tiempo es mayor que aquella cantidad que pudiera clasificarse razonablemente como debida a error experimental en lugar de absorción real. Se ha comprobado que un 0,5% puede considerarse como un "grado sensible".
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una caracterización mas exacta de un medio de reacción idóneo es el "parámetro de solubilidad" (S) o "densidad de energía cohesiva" (S^2) del "disolvente". La densidad de energía cohesiva es especialmente útil para predecir la solubilidad y sensibilidad al disolvente de los polímeros. Las poliolefinas son solubles solamente en aquellos disolventes cuyo parámetro de solubilidad o densidad de energía cohesiva no sea demasiado diferente de la suya propia. Para ob-
- 25.
- 30.



372765 -9-

tener una explicación detallada de la teoría y matemáticas de la "densidad de energía cohesiva" y "parámetro de solubilidad", se hace referencia al manual de los polímeros (Polymer Handbook), editado por

5. Brandrup & Immergut, Interscience Publishers, 1966, pp. IV-341-368; y la "Enciclopedia de la Ciencia y Tecnología de los Polímeros" (Encyclopedia of Polymer Science and Technology), volumen 3, Interscience Publishers, pp. 833-862.

10. Los valores de los parámetros de solubilidad para los poliolefinas se encuentran en la tabla 4, página IV-362-367 del "Manual de los Polímeros", arriba citado. Por ejemplo, el polietileno tiene un parámetro de solubilidad comprendido entre 7,7 y 8,35 (cal/cc) ¹/₂; y el polipropileno entre 9,2 y 9,4 (cal/cc) ¹/₂.

15. Con el fin de calificar un medio de reacción idóneo para formar fibras de polietileno según el procedimiento presente, el parámetro de solubilidad del "disolvente" elegido deberá aproximarse lo más posible al parámetro de solubilidad de 7,7-8,35 (cal/cc) ¹/₂ del polietileno, preferiblemente entre 6,5 y 9,5 (cal/cc) ¹/₂ aproximadamente, pero no fuera de la escala de aproximadamente 6,0 a 10,0 (cal/cc) ¹/₂.

20. De un modo similar, el medio de reacción elegido para la producción de fibras de polipropileno deberá tener un parámetro de solubilidad del orden de aproximadamente 9,2 a 9,4 (cal/cc) ¹/₂. La escala preferida es la comprendida entre 7,5 y 10,5 (cal/cc) ¹/₂ aproximadamente.

25. A pesar de que el medio de reacción ele-

30.

303



-10-

372765

- gido deberá tener un parámetro de solubilidad que se aproxime al de la poliolefina que se ha de formar, para las poliolefinas que no sean polietileno el medio de reacción así elegido no deberá tener un parámetro de solubilidad tan próximo al de la poliolefina que produzca disolución de las fibras de poliolefina. La razón de que esta precaución no vaya con el polietileno se debe a la gran entalpía de fusión del polietileno, por lo que no existe el problema de la disolución de la fibra de polietileno, por debajo de la temperatura de disolución en fundido. No obstante, para otras poliolefinas que tengan una entalpía pequeña de fusión, cualquier fibra formada puede disolverse rápidamente si el parámetro de solubilidad elegido del medio de la reacción se aproxima demasiado al parámetro de solubilidad de la poliolefina en formación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se observará que como los parámetros de solubilidad indicados en la literatura de referencia (como es el "manual de los polímeros", tablas 1 y 2, páginas IV-347-358, arriba citado) se calculan a partir de calores de vaporización a 25°C, se obtendrían valores diferentes a temperaturas mas elevadas. A dichas temperaturas elevadas, el parámetro de solubilidad puede aproximarse lo suficiente al de la poliolefina que se ha de formar para que sea un medio de reacción útil, mientras que a temperaturas inferiores puede no ser útil. El límite superior de la temperatura para la formación de fibras es la temperatura de disolución del fundido puesto que a medida que se aproxima a esta temperatura las fibras se ven perjudicial-
- 20.
- 25.
- 30.



mente afectadas.

372765

- Además, la velocidad de reacción a una concentración dada de catalizador produce un efecto en la escala de parámetros de solubilidad que permite la formación de fibra. En general, cuanto mayor sea la velocidad de reacción a una concentración dada de catalizador, tanto mas amplia será la escala de parámetros de solubilidad que permiten dicha formación de fibra. Cuanto mas se aleje del parámetro óptimo de solubilidad, tanto mayor tendrá que ser la velocidad de reacción y tanto mas estrechos serán los límites de operación para la producción de fibras. El catalizador particular empleado producirá efecto en la escala de parámetros de solubilidad apropiada para producir fibras, en la medida en que el catalizador afecta a la velocidad de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

El parámetro de solubilidad para los disolventes puede calcularse para cualquier temperatura a partir de las tablas de calores de vaporización como una función de la temperatura empleando las relaciones:

20.

$$\Delta E = \Delta H - RT$$

$$S = (\Delta E/V)^{\frac{1}{2}}$$

en donde:

25. ΔE = energía de vaporización a un gas a una presión de cero
- ΔH = calor de vaporización a la temperatura $T^{\circ}K$
- R = constante gaseosa
- S = parámetro de solubilidad en $(\text{cal/cc})^{\frac{1}{2}}$ del disolvente
30. V = volumen molar

372765

-12-



Los parámetros de solubilidad para las poliolefinas a cualquier temperatura dada "t" pueden determinarse mediante la ecuación:

$$(S_p)_t = (S_p)_{25^{\circ}\text{C}} - K (25 - t)$$

5. en donde K es una constante empírica que es la pendiente de la curva obtenida trazando en un gráfico la temperatura contra el parámetro de solubilidad.

10. Otro modo de enfocar la definición de las características de solubilidad de los disolventes útiles para la práctica del presente invento es hallar la diferencia en el parámetro de solubilidad ($S_d - S_p$) del disolvente y la poliolefina. El calor de mezcla de disolvente y poliolefina depende de la cantidad $(S_d - S_p)^2$.

15. Si el calor de mezcla no es tan elevado que evite la formación de la misma, entonces $(S_d - S_p)^2$ deberá ser relativamente pequeña. Para el polietileno se ha determinado que $(S_d - S_p)^2$ deberá ser preferiblemente inferior a aproximadamente 3,0 (cal/cc) para la formación de fibra y, mejor aún, inferior a 1,5 aproximadamente.

20. Composición catalítica.

- Existen numerosos sistemas catalíticos de coordinación empleados tradicionalmente en la polimerización de olefinas. Los sistemas catalíticos de coordinación del tipo Ziegler son generalmente una combinación de un catalizador y un cocatalizador. El catalizador es un compuesto (normalmente un óxido o haluro) de un metal de transición de los Grupos IVB - VIIB y Grupo VIII de la Tabla Periódica y el cocatalizador es un alquilmetal en donde el metal es de los grupos IA, IIA, IIB o IIIA de la Tabla Periódica. La Tabla Periódica
- 25.
- 30.

372765-13-



mencionada es la expuesta en el "Manual de Química" de Lange, 7ª edición, páginas 58 y 59. Se cree que se puede emplear cualquier sistema catalítico tradicional del tipo Ziegler con el procedimiento del invento. Estos catalizadores se describen en las Patentes Belgas 533.362; 534.792 y 534.888.

5. Se ha averiguado que ciertos catalizadores y cocatalizadores son especialmente útiles. Los catalizadores de preferencia, en orden de mayor actividad en la formación de las fibras, son el tricloruro de titanio (violeta) y tetracloruro de titanio, tetracloruro de vanadio y oxitricloruro de vanadio. Los cocatalizadores de preferencia, en orden de mayor actividad, son los haluros de dialquilaluminio y trialkuilaminios.
10. La relación de cocatalizador a catalizador (v.g., Al:Ti o Al:V) empleada es preferiblemente del orden de 1:1 a 3:1, aun cuando se pueden emplear relaciones de tan solo 0,4:1 y que alcancen hasta 12:1 o superiores (con catalizadores de vanadio).
15. La concentración de catalizador empleada en el medio de reacción no es un factor crítico per se para la formación de fibra, y los expertos familiarizados con los catalizadores de coordinación podrán determinar fácilmente la concentración óptima a emplear para un cuadro dado de condiciones de reacción según se describe en la presente memoria. No obstante, es importante para la formación de la fibra presentar suficientes lugares de propagación de monómero a polímero en el catalizador para efectuar un régimen relativamente rápido de formación de polímero. La cantidad de monómero trans-
- 20.
- 25.
- 30.

372765



- portado a tales lugares depende, en parte, del grado de agitación (o mezcla) de la masa de reacción. Si el grado de agitación es relativamente elevado, la cantidad de monómero transportado es relativamente elevada y, por lo tanto, se puede emplear una elevada concentración de catalizador. Cuando el grado de agitación es relativamente bajo, el transporte de monómero es bajo, dando por resultado, consiguientemente, una velocidad mas baja de reacción a una concentración dada de catalizador. En este último caso, puede ser necesario reducir la concentración de catalizador con el fin de aumentar la velocidad de reacción al nivel donde tiene lugar la formación de fibra. Esto se explicará mas adelante al referirnos al esfuerzo cortante y régimen o velocidad de reacción. Las concentraciones catalíticas expuestas en los ejemplos de 1 a 10 mmoles/litro son para condiciones de agitación relativamente elevada. En condiciones de menor agitación, se emplearían menores concentraciones catalíticas para mantener un régimen de reacción relativamente elevado, pudiéndose emplear en esas circunstancias concentraciones de tan solo 0,05 mmoles/litro o aún menores.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otro factor en cuestión es la presión mantenida en el reactor. Se podrían emplear concentraciones catalíticas demasiado elevadas para efectuar la formación de fibra a presión atmosférica si se aumentara la presión del sistema, puesto que se sabe que la eficacia catalítica (y por lo tanto la conversión a olefina) aumenta de una forma casi lineal con la presión del sistema reactor.
- 25.
- 30.



- A pesar de que la formación de fibras de poliolefina naciente se describe en la presente haciendo referencia específicamente a los catalizadores de coordinación del tipo de Ziegler, se cree que se pueden utilizar también otros tipos de catalizadores de coordinación. Sirven como ejemplo de éstos los catalizadores de Phillips y los catalizadores de la Standard Oil Company de Indiana. El procedimiento de Phillips en solución se describe en la patente estadounidense 2.825.721; el procedimiento de Phillips en suspensión acuosa espesa se describe en la patente británica 853.414. El procedimiento de la Standard Oil se describe en las patentes estadounidenses 2.691.547; 2.726.231; 2.726.234; 2.728.758; 2.773.053; 2.791.575; 2.795.574 y 2.834.769.

Presión

- La presión empleada en el reactor de polimerización puede ser cualquier presión empleada normalmente para el tipo particular de olefina que se haya de polimerizar y del catalizador de coordinación utilizado. No obstante, puede ser necesario o conveniente emplear presiones ligeramente mayores que las empleadas tradicionalmente con el fin de aumentar la velocidad de reacción. Así, si se emplea un catalizador de coordinación del tipo Ziegler, y la olefina es etileno o propileno, las presiones empleadas tradicionalmente son en general de 1 - 2 atmósferas; con el procedimiento del invento también se pueden emplear estas presiones, pero si se desea aumentar la velocidad de reacción se pueden emplear mayores presiones de hasta

372765

-16-



- 10 atmósferas o aún mayores. Con los procedimientos Phillips en solución y en suspensión acuosa espesa, las presiones pueden alcanzar normalmente hasta 35 atmósferas. Con el procedimiento de polimerización de la Standard Oil se emplean normalmente presiones del orden de 35 - 105 atmósferas.

Temperatura de polimerización

- No se ha observado que la temperatura de polimerización sea un factor crítico al rendimiento en polímero o porcentaje de fibras producidas. No obstante, la polimerización es exotérmica y, si no se regula la temperatura del reactor, las fibras pueden llegar a calentarse lo suficiente para que se fusionen entre sí. Según se ha mencionado anteriormente el límite superior de temperatura para la formación de fibra es la temperatura de disolución del fundido. Parece ser que la adherencia ocurre a temperaturas de aproximadamente 105°C y superiores para polietileno en decalina. Se han empleado temperaturas de tan solo 4°C.
- La temperatura óptima a emplear se determina fácilmente para cualquier olefina particular, disolvente y otras condiciones de reacción. Se ha descubierto que la morfología de la fibra se ve afectada por la temperatura de la polimerización. A temperaturas más bajas (v.g., inferiores a 30°C) se obtienen fibras más cortas y menos aglomeradas. A temperaturas más elevadas (v.g., 60°-80°C) se obtienen fibras más largas.

Esfuerzo cortante de la masa de reacción.

- Se ha descubierto que uno de los factores principales que contribuyen a la formación con éxito



- de fibras de poliolefina es el esfuerzo constante al que se somete la masa de reacción durante la polimerización. El esfuerzo cortante es esencial para una formación de fibras con éxito. No se comprende el mecanismo de la formación de las fibras con relación al esfuerzo cortante. No obstante, se mantiene la hipótesis que sometiendo la masa de la reacción a un esfuerzo cortante suficiente, no se permite que los microfibrillas de poliolefina naciente se plieguen sobre sí mismas formando por lo tanto glóbulos de polímeros, como se ha descrito respecto a la polimerización normal de poliolefina. El lugar de esto, debido al esfuerzo cortante, las microfibrillas se estiran en cadenas largas de fibrillas que se agregan formando fibras.
5. El esfuerzo cortante mínimo necesario para la formación de fibras depende en cierto modo de la poliolefina que se polimerice y del tipo de catalizador Ziegler empleado. El esfuerzo cortante mínimo necesario para la formación de fibras se determina fácilmente empleando los procedimientos y aparatos descritos en la presente memoria para cualquier sistema particular de olefina-catalizador a velocidades en aumento de la paleta agitadora, hasta que se observa la formación de fibra en las paletas agitadoras (la zona de esfuerzo cortante mas elevado). Las paletas agitadoras empleadas para determinar el esfuerzo mínimo cortante con el aparato descrito deberán aproximarse lo mas posible a una configuración de placas planas y en un ángulo de incidencia cero al flujo de fluido que pasa por las mismas, por lo que el esfuerzo cortante mínimo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

372765



-18-

para la formación de fibras puede calcularse empleando la ecuación siguiente:

$$T = C_f \cdot \frac{dv^2}{2} \cdot \frac{1}{g}$$

donde T = esfuerzo cortante medio en la superficie plana de la paleta agitadora

5. v = velocidad media de la masa principal de fluido
d = densidad de fluido
C_f = coeficiente medio de resistencia al avance para las dimensiones totales de la paleta en la dirección de flujo.
10. g = constante gravitacional

El esfuerzo cortante mínimo para la formación de fibras depende de otras condiciones de reacción y, por lo tanto, no se puede dar una cifra absoluta para dicho esfuerzo cortante mínimo. Con el fin de formar fibras que tengan una longitud mayor de unos 3 mm., el esfuerzo cortante mínimo deberá ser probablemente del orden de 0,48 kg. a 7,3 kg/m² para la mayoría de las condiciones de reacción y para la mayoría de las olefinas.

20. Con polietileno, el esfuerzo cortante mínimo para la formación de fibras se ha calculado en 7,3 kg/m². A medida que aumenta el esfuerzo cortante por encima del esfuerzo cortante mínimo necesario para la formación de fibras, las fibras tienden a alargarse.
25. Aun cuando no se ha descubierto ningún límite superior de esfuerzo cortante mas allá del cual no tenga lugar la formación de fibras, existen evidentemente superiores impuestos por consideraciones prácticas tales como limitaciones del equipo y tamaño de fibra deseado.
30. Asimismo, con índices extremadamente elevados de

3001



esfuerzo cortante las fibras se pueden romper, lo cual puede no ser conveniente. Para obtener un flujo laminar en el sistema o instalación descritos, el número de Reynolds (R_e) deberá ser inferior a aproximadamente 4×10^5 . El número de Reynolds para el sistema ilustrado en la figura 1 puede determinarse mediante la ecuación siguiente:

$$R_e = \frac{W \cdot V_o \cdot \rho}{\mu}$$

donde W = ancho de la paleta por término medio (m)

- 10. V_o = velocidad media de la paleta
- ρ = densidad del fluido, kg/m³
- μ = viscosidad del fluido, kg/m.seg.

Velocidad de reacción.

- 15. La velocidad de reacción de olefina a poliolefina debe ser relativamente rápida con el fin de formar fibras en lugar de grumos. Parece ser también que, cuanto más rápida es la velocidad de reacción, por encima del mínimo necesario para formar fibras, tanto mejor será la calidad de las fibras formadas.

- 20. La velocidad de reacción por unidad de catalizador, o velocidad específica aparente, puede describirse matemáticamente por la expresión

$$\frac{dM}{dtC_o}$$

- 25. en donde "M" es monómero consumido en milimoles, "t" es tiempo en segundos, y "C_o" es la cantidad inicial de catalizador en milimoles.

La velocidad específica aparente dependerá del tipo de catalizador, concentración de monómero

372765

-20-



en el medio de reacción, temperatura y presión.

- Como la velocidad específica aparente mínima necesaria para formar fibras desde cualquier olefina particular depende de todas las variables mencionadas, no se puede exponer un valor absoluto para las mismas, La velocidad específica aparente mínima necesaria para la formación de fibras para una olefina en particular y sistema catalítico particular a cualquier temperatura y presión deberán determinarse por cada uno de los cuadros de variables elegido dentro de los límites de cada variable según se especifica en la presente memoria. Como la elección de olefina, catalizador, temperatura y presión deja como la variable determinante de la velocidad específica aparente a la concentración de monómero en el medio de reacción, normalmente suele ser esta variable en la práctica la que determina si se consigue o no la velocidad mínima para la formación de fibra. La concentración de monómero en el medio depende , a su vez, de la velocidad de alimentación de monómero en el medio, la naturaleza del medio (solubilidad de monómero en el mismo) y el grado de agitación del medio (dispersión de monómero en el mismo). Como se suele alimentar un exceso de monómero en el medio y como el medio de reacción se elige dentro de los parámetros explicados anteriormente, la velocidad específica aparente se determina en la práctica ajustando el grado de agitación. La agitación necesaria para la formación de fibra se verá satisfecha o cumplida si se cumplen los requisitos de esfuerzo cortante expuestos anteriormente.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- Esto no quiere decir que no se deban emplear las demás variables en la práctica para obtener una velocidad de reacción suficientemente elevada para efectuar la formación de fibra. Por ejemplo, si se determina que para un cuadro particular de variables escogidas el esfuerzo cortante deberá ser tan elevado que resulte impracticable, entonces se deberán aumentar la temperatura o presión del sistema para aumentar la solubilidad del monómero en el medio de reacción,
5. aumentando con ello la concentración y elevando la velocidad específica aparente. Alternativamente, se puede emplear en lugar del anterior un catalizador de coordinación mas activo para aumentar de ese modo la velocidad específica aparente.
- 10.
15. En los ejemplos contenidos en la presente memoria se exponen numerosas muestras de velocidades de reacción para diversas condiciones de reacción.
- Ejemplos específicos para la preparación de poliolefinas
- A. Procedimientos generales.- El aparato ilustrado esquemáticamente en la figura 1 se empleó para todos los ejemplos expuestos a continuación. Puesto que se empleó el mismo procedimiento general en todos los ejemplos, se expondrá una breve explicación de estos procedimientos.
- 20.
25. Los alquilaluminios y los cloruros de titanio y vanadio se diluyeron a una solución 1 molar en el disolvente que se empleó en el reactor de polimerización y la mezcla se almacenó en botellas de 50 cc encapsuladas con una cápsula de caucho de cierre automático. Este procedimiento se llevó a cabo en una caja
- 30.

30010.1809

372765 -22-



"seca!"

- La caja seca utilizada fue una caja Labconco de manipulación con guantes y atmósfera controlada con un tren de recirculación. Aunque el tren de recirculación eliminó la humedad que penetraba debido
5. a la difusión a través de los guantes, pequeñas fugas, etc. se determinó por cálculo que era necesaria una purga con nitrógeno a un régimen de 600 cc/min. para mantener el nivel de oxígeno por debajo de 50 ppm.
10. Los componentes limpios de reactor ilustrado en la figura 1 se secaron en un horno a 100°C. dejándolos en el horno hasta el día siguiente por lo menos y se ensamblaron mientras estaban aún calientes. Se inundó la instalación con nitrógeno a un régimen
15. de aproximadamente 500 cc/min. hasta el día siguiente al objeto de asegurar la total eliminación de oxígeno y humedad residual. Después de haberse añadido el disolvente de polimerización, se burbujeó nitrógeno a través del mismo durante 4 horas para eliminar cualquier
20. oxígeno disuelto. Cuando se empleó refrigeración, se colocó hielo en la camisa de refrigeración que rodeaba al recipiente de reacción.
- Inmediatamente antes de la polimerización, se extrajeron las cantidades deseadas de componentes
25. catalíticos en jeringuillas en la caja seca, se sacaron de la caja seca, y se inyectaron en el reactor a través de la cápsula y brazo lateral 19. Se activó el agitador 17 antes de la adición de catalizador y durante dicha adición, con el fin de asegurar una buena
30. mezcla del mismo con los disolventes de polimeri-



5. zación. Durante la adición del catalizador o al terminarse la adición del mismo, se introdujo el monómero de olefina que se había de polimerizar en el recipiente de reacción a través del conducto 20 en una proporción de 1-6 litros por minuto a 21,1°C, a presión atmosférica. El exceso de monómero de olefina se extrajo a través del conducto 22.

10. Al final de un experimento, se terminó la reacción añadiendo 10 cc de alcohol isopropílico. Entonces se virtió el contenido del reactor en un vaso de filtración que contenía alcohol isopropílico, se filtró, se lavó con HCl al 10% en metanol, se aclaró varias veces con alcohol isopropílico y se secó en un horno al vacío a presión de aspirador y 40-50°C.

15. Después se pesó el contenido y se registró como gramos de rendimiento en polímero.

20. La separación de las fibras de los gránulos de polímero o "grumos" se llevó a cabo a mano o empleando una técnica de separación basada en la diferencia de densidad de las fibras y grumos que existe antes del lavado. Este último procedimiento se efectuó depositando el polímero sin lavar en una columna de gradiente de densidad de etanol-agua. Los residuos catalíticos en las fibras se lavaron inmediatamente; no obstante, los residuos catalíticos quedaron confinados en los grumos según se puso de evidencia por su color amarillo. Debido a la mayor densidad de los grumos, se hunden hasta el fondo de la columna de gradiente de densidad mientras que las fibras flotan.

30. A continuación se describen los materiales

372765

-24-



empleados en las polimerizaciones.

- Se utilizó nitrógeno previamente purificado obtenido de la Air Reduction Company, que tenía especificaciones típicas de 1-2 ppm de oxígeno y 1-2 ppm de agua para proteger todas las destilaciones, preparaciones de catalizador y polimerizaciones. Cuando se empleó para inundar el equipo o para proteger la polimerización se hizo pasar primero a través de un purificador Matheson modelo 450 (Tamiz molecular). El nitrógeno empleado en la caja seca se hizo recircular a un régimen de 31,1 litros/min. a través de columnas de 2 tamices moleculares (Linde 5A y 13X).
- 5.
- 10.

- El monómero de etileno empleado en los ejemplos fue de una clase Mattheson CP purificado haciéndolo pasar a través de P_2O_5 granular burbujéandolo a través de una torre de benzofenonacetilo Na-K y tetralina (Ejemplo 11) o etileno Phillips (grado puro), especificaciones mínimas, 99 moles %, 5 ppm de oxígeno y 10 ppm de agua (pasado a través de un purificador Matheson modelo 450) empleado en los ejemplos restantes para el etileno.
- 15.
- 20.

- En los ejemplos que emplean decalina como disolvente, se empleó Aldrich N^o D-25 y se purificó lavando de 3 a 4 veces con ácido sulfúrico concentrado, agua y bicarbonato acuoso, seguido de filtración a través de $CaCl_2$. Después de la purificación, se almacenó la decalina con Drierite. Antes de ser empleado en la reacción de polimerización, se agitó con hidruro de calcio durante varios días y después se destiló; estas operaciones se realizaron en una atmós-
- 25.
- 30.



-25- 372765

fera protectora de nitrógeno. La decalina y otros disolventes empleados se transfirieron al recipiente de polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno y a través de un sistema de transferencia, todo él de vidrio.

5.

El tetracloruro de titanio empleado en el ejemplo 11 era del grado práctico de Matheson, Coleman and Bell; el empleado en los demás ejemplos era de grado puro de MC & B. Estos se utilizaron sin purificación adicional así como el cloruro de trietilaluminio (K y K) y el cloruro de dietilaluminio (alquilos de Texas). El tricloruro de titanio empleado fue del grado AA de Stauffer Chemical Company. El oxi tricloruro de vanadio se obtuvo de Stauffer Chemical Company y el tetracloruro de vanadio se obtuvo de Research Organic/Inorganic Chemical Company.

10.

15.

El porcentaje de cristalinidad de las fibras y del polímero no fibroso (grumos) se obtuvo midiendo la entalpía de la fusión con un calorímetro de exploración diferencial Perkin DSC-1 B. El valor obtenido se dividió entonces por 68,4 calorías por gramo, el valor para un polietileno 100% cristalino. Los puntos de fusión cristalina (T_m) se tomaron como la cresta de la curva de entalpía.

20.

25.

Se obtuvieron las distribuciones de peso molecular utilizando la técnica de precipitación y cromatografía que se caracteriza porque un gradiente de disolvente se superpone en un gradiente de temperatura. Los pesos moleculares promedios según la viscosidad se tomaron en decalina a 135°C utilizando visco-

30.



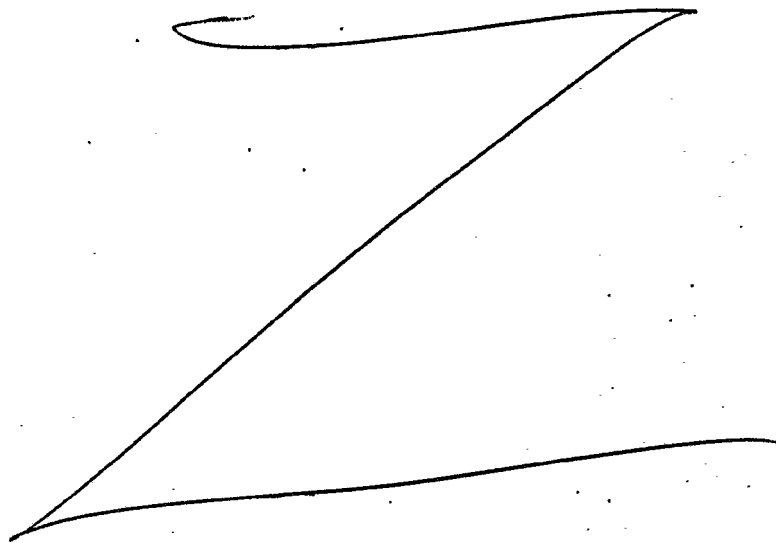
símetros Ubbelohde Nº 50 o 75.

En los ejemplos expuestos a continuación se emplean las claves siguientes:

5. a = $TiCl_4 + Et_3Al$
 b = $TiCl_4 + Et_2AlCl$
 c = $TiCl_3 + Et_2AlCl$
 d = $VOCl_3 + Et_3Al$
 e = $VCl_4 + Et_3Al$
 f = (Ti o V)X añadido primero
10. g = R-AL añadido primero

B. Ejemplos de diferentes disolventes.- Los ejemplos expuestos en la tabla 1 que sigue ilustran el empleo de diversos disolventes en la reacción de polimerización.

15. El monómero empleado era etileno. El régimen de adición de monómero fue de aproximadamente 1,0 litro por minuto en los ejemplos 2 a 4 y de aproximadamente 6 litros por minuto del ejemplo 1.



372765

T A B L A 1

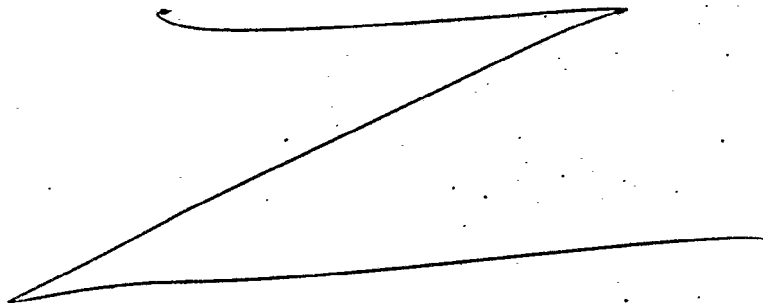
Ejemplo nº	Diferentes disolventes			
	1	2	3	4
Catalizador	a	a	a	a
Envejecimiento del catalizador (minutos)	Ninguna	10	10	Ninguna
Ti (m moles/l)	1,0	4	2,5	2,5
Al/Ti	3:1	3:1	3:1	3:1
Orden de adición	f	f	f	f
Disolventes	C-hex.	dec.	P-xyl.	hep.
Temperatura, °C	78-80	28-46	60-68	75-98
Mezclador, RPMx10 ⁻³	7,8-6,8	3-2,1	4-5	7,8-7,4
Esfuerzo cortante kg/m ²	6-3,3	2,5-1,3	4,1-2,8	2,9-2,5
Nº de Reynolds x10 ⁻³	83-148	13-12,5	36-32	237-260
Parámetro de solubilidad (d _g)	8,2-7,5	8,4-8,3	8,1	6,8-6,5
(S _d - S _p) ²	0,0046-0,023	0,15-0,14	0,12-0,11	0,78-0,985
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmoles de catalizador, seg.)	2,756	0,050	0,084	4,141
Rendimiento en polímero, gramos	22,5	2,8	1,1	14,5
Porcentaje de fibra	100	100	100	100
Porcentaje de cristalinidad				
Fibra	56	75	71	Sin determinar
Grumo	-	-	-	-
Temperatura de fusión (T _m)°C				
Fibra	128	134	135	Sin determinar
Grumo	-	-	-	-

372765

-28-



- En los datos indicados en la tabla 1 y en tablas subsiguientes, se han escalas de temperatura, r.p.m. del mezclador, esfuerzos cortantes y número de Reynolds puesto que estos variaron de el curso de la polimerización. El esfuerzo cortante varió porque la acumulación en las paletas del agitador las hizo aminorar su velocidad. Por lo tanto, se formaron fibras cuando el esfuerzo cortante se encontraba por encima del mínimo necesario para la formación de las fibras aún cuando durante la última parte de experimento el régimen de esfuerzo cortante pudiera haber descendido por debajo del valor mínimo. El parámetro de solubilidad y $(S_L - S_P)^2$ se indican como escalas puesto que estos variaban con la temperatura.
- 5.
- 10.
15. En la tabla anterior, C-hex es ciclohexano, dec es decalina, p-sil es p-sileno y hep es heptano.
20. C. Sistemas catalíticos. Los ejemplos que siguen ilustran el empleo de varios catalizadores del tipo Ziegler en la práctica del procedimiento del invento. La olefina empleada fue etileno. El monómero se añadió a una velocidad de flujo de aproximadamente de 1,0 litro por minuto en los ejemplos 5-7 y 9. La velocidad de flujo fue de aproximadamente 6,0 litros por minuto en el ejemplo 8.



372765

- 29 -

372765

T A B L A 2

Diferentes catalizadores

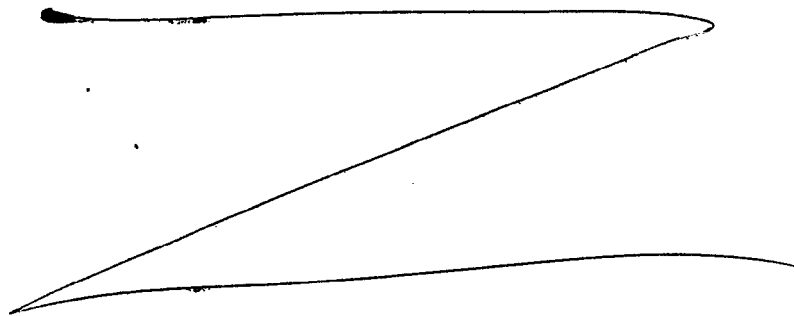
Ejemplo nº	5	6	7	8	9
Catalizador	a	b	c	d	e
Envejecimiento del catalizador	10	30	30	Ninguna	Ninguna
Ti o V (mmoles/l)	4	10	10	2,5	6
Al/Ti o Al/V	3:1	0,43:1	0,43:1	3:1	2:1
Orden de adición	f	g	g	f	f
Disolvente	dec.	dec.	dec.	sec.	dec.
Temperatura, °C	28-46	30-8	104-112	30-50	28-81
Mezclador, RPM x 10 ⁻³	3-2,1	9-2,8	11,1	7,7-4,8	7-1,6
Esfuerzo cortante, kg/m ²	2,5-1,3	1,7-1,5	10	10-3	9-1
Nº de Reynolds x 10 ⁻³	13-125	22-46	138-149	34-27	30-15
Parámetro de solubilidad (d _g)	8,4-8,3	7,7-8,1	7,7-7,6	8,4-8,2	8,4-7,9
(S _d - S _p) ²	0,149-0,137	0,08-0,11	0,08	0,149-0,126	0,160-0,106
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmoles de catalizador, seg.)	0,050	—	—	0,630	1,613
Rendimiento en polímero, gramos	2,8	0,02	0,02	4,8	18,6
Porcentaje en fibra	100	85	39	100	40
Porcentaje de cristalinidad, fibra	75	43	Sin determinar	58	60
Temperatura de fusión (EM) °C, fibra	134	128	Sin determinar	128	127

372765

T A B L A 2

Diferentes catalizadores

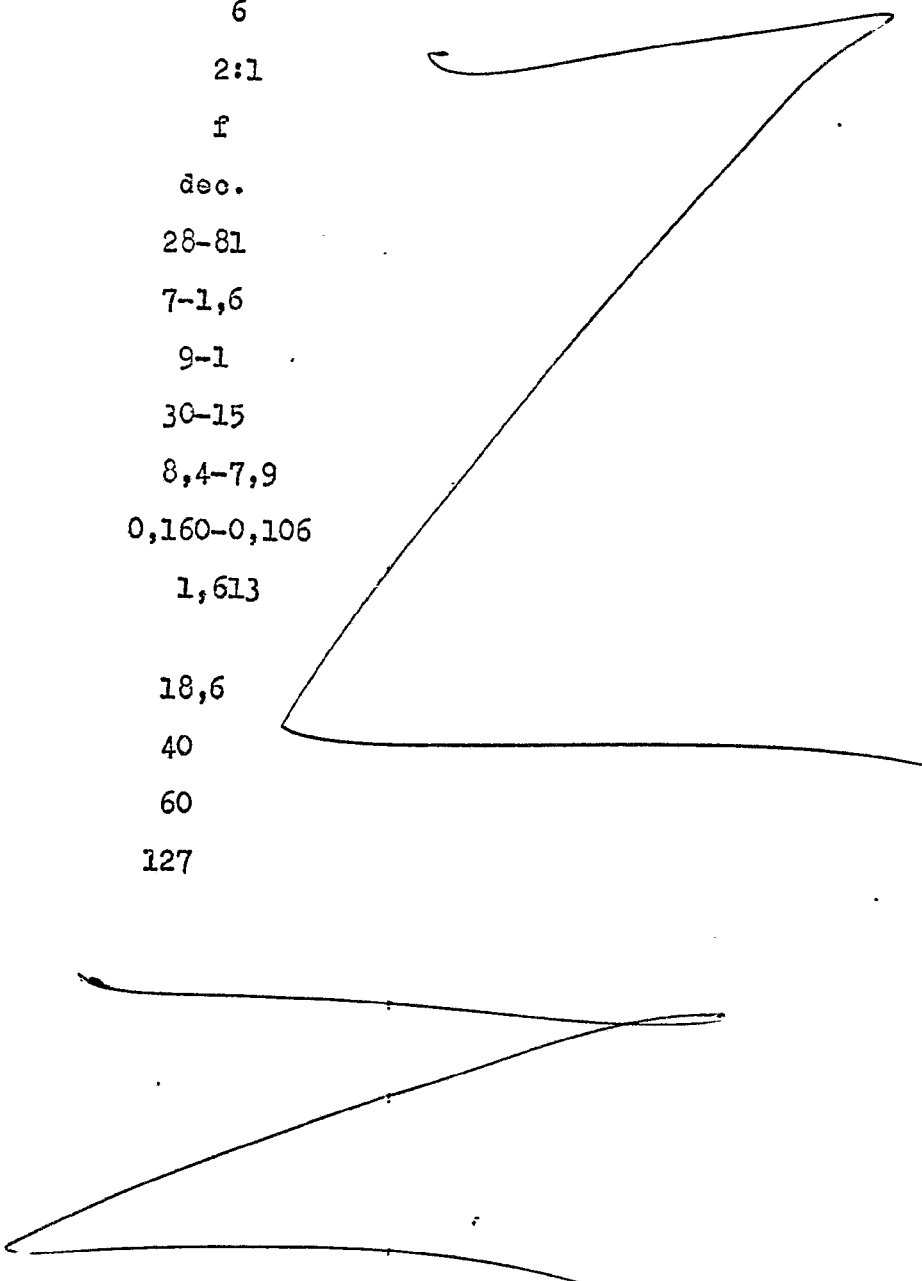
Ejemplo nº	5	6	7	
Catalizador	a	b	c	
Envejecimiento del catalizador	10	30	30	Nin.
Ti o V (mmoles/l)	4	10	10	2
Al/Ti o Al/V	3:1	0,43:1	0,43:1	3
Orden de adición	f	g	g	f
Disolvente	dec.	dec.	sec.	20
Temperatura, °C	28-46	30-8	104-112	30-1
Mezclador, RPM x 10 ⁻³	3-2,1	9-2,8	11,1	7,7-
Esfuerzo cortante, kg/m ²	2,5-1,3	1,7-1,5	10	10-
Nº de Reynolds x 10 ⁻³	13-125	22-46	138-149	34-
Parámetro de solubilidad (d _g)	8,4-8,3	7,7-8,1	7,7-7,6	3,4-8
(S _d - S _p) ²	0,149-0,137	0,08-0,11	0,08	0,149
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmole de catalizador,seg.)	0,050	—	—	0,62
Rendimiento en polímero, gramos	2,8	0,02	0,02	4,8
Porcentaje en fibra	100	85	30	100
Porcentaje de cristalinidad, fibra	75	43	Sin determinar	58
Temperatura de fusión (FM)°C, fibra	134	128	Sin determinar	128



379785

ves

	8	9
	d	c
	Ninguna	Ninguna
	2,5	6
1	3:1	2:1
	f	f
	dec.	dec.
.112	30-50	28-81
	7,7-4,8	7-1,6
	10-3	9-1
9	34-27	30-15
6	3,4-8,2	8,4-7,9
	0,149-0,126	0,160-0,106
	0,630	1,613
	4,8	18,6
	100	40
inar	58	60
inar	128	127





1969

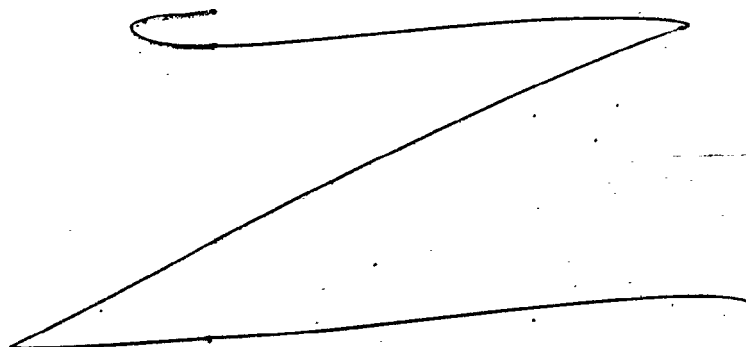
372765

Se observará por la tabla 2 anterior que se pueden emplear diversas combinaciones de catalizadores y cocatalizadores del tipo Ziegler para obtener fibras en las condiciones del presente invento.

- 5. Además de estos sistemas catalíticos del tipo Ziegler específicamente ilustrados, se pueden emplear otros sistemas catalíticos del tipo Ziegler. Por ejemplo, se pueden emplear catalizadores de tres componentes $RAlX_2$ en los que se añaden de una forma efectiva compuestos de tres componentes al sistema catalítico para producir fibras de poliolefina. Estos parecen ofrecer una utilidad especial cuando la olefina es propileno.
- 10.

D. Proporciones de catalizador y cocatalizador. Los

- 15. ejemplos expuestos en la tabla 3 siguiente ilustran varias relaciones de catalizador a cocatalizador que se pueden emplear para producir las fibras del presente invento. La olefina empleada fue etileno. El monómero se añadió al medio de reacción a una velocidad de flujo
- 20. de aproximadamente 1,0 litro por minuto en todos los ejemplos.



372765

-31-

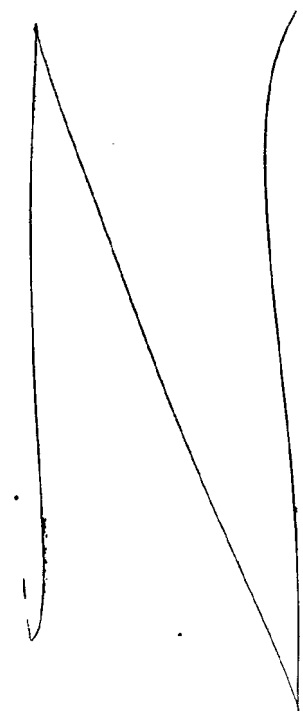
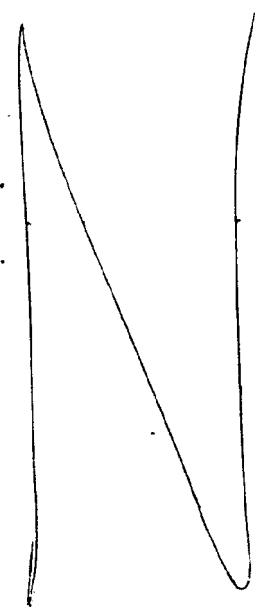
T A B L A 3

10

372765

Relación de catalizador variable

Ejemplo nº	10	11	12	13
Catalizador	b	a	a	a
Envejecimiento del catalizador	30	30	10	45
Ti (m moles/l)	10	6,7	4	10
Al/Ti	0,43	1,6	3	6
Orden de adición	e	f	f	e
Disolvente	dec.	dec.	dec.	dec.
Temperatura, °C	70-90	24-94	28-45	99-117
Mezclador, RPM x 10 ⁻³	9-3	12-0	3-2	9,4-8,9
Esfuerzo cortante kg/m ²	1,7-1,5	19-12	1,9-1,1	8-6,6
Nº de Reynolds x 10 ⁻³	22-16	54-0	11-13	110-126
Parámetro de solubilidad (d _s)	7,7-8,1	8,4-7,8	8,4-8,3	7,8-7,6
Velocidad de reacción (mmoles polímero/mmole de catalizador)	0,08-0,11	0,10-0,16	0,13-0,15	0,09-0,08
Rendimiento en polímero, gramos	0,02	95	2,8	0,2
Porcentaje en fibra	85	50	100	8
Porcentaje de cristalinidad, fibra	43	69	75	-
Temperatura de fusión (Tm°C), fibra	128	132	134	-

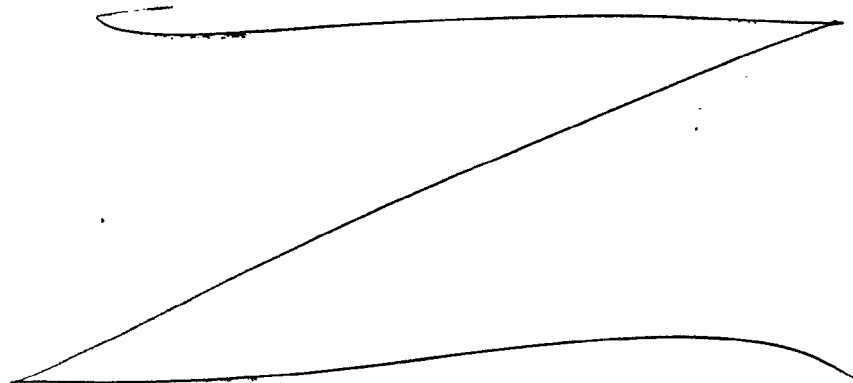


372765

-31-

T A B L A 3

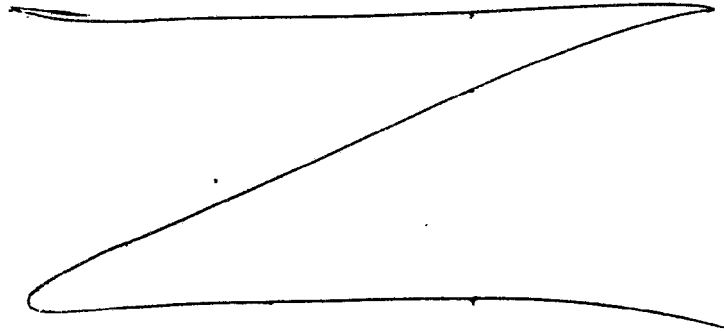
Ejemplo nº	10
Catalizador	b
Envejecimiento del catalizador	30
Ti (m moles/l)	10
Al/Ti	0,43
Orden de adición	c
Disolvente	ác.
Temperatura, °C	70-90
Mezclador, RPMx10 ⁻³	9-3
Esfuerzo cortante kg/m ²	1,7-1,5
Nº de Reynolds x 10 ⁻³	22-46
Parámetro de solubilidad (\bar{d}_s)	7,7-8,1
$(S_d - S_p)^2$	0,08-0,1
Velocidad de reacción (m moles polímero/m moles de catalizador)	—
Rendimiento en polímero, gramos	0,02
Porcentaje en fibra	85
Porcentaje de cristalinidad, fibra	43
Temperatura de fusión (Tm°C), fibra	128



372765

Relación de catalizador variable

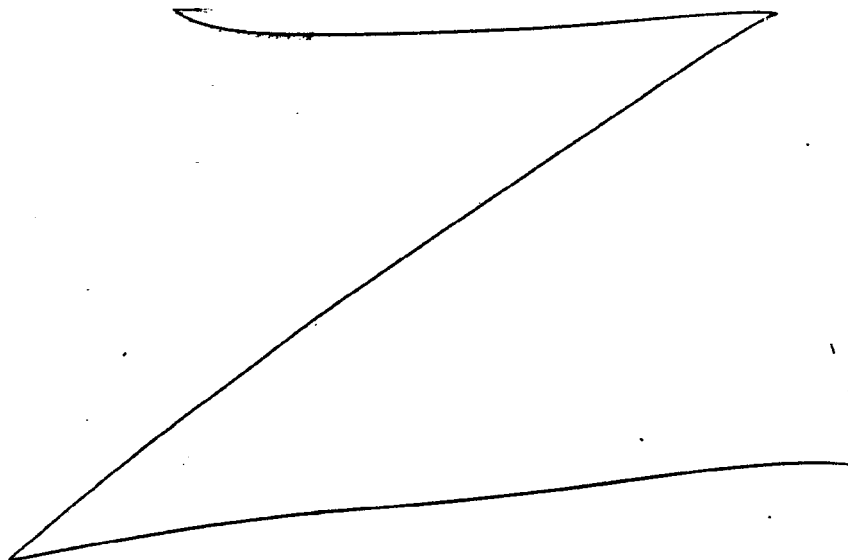
10	11	12	13
b	a	a	a
30	30	10	45
10	6,7	4	10
0,43	1,6	3	6
e	f	f	e
dec.	dec.	dec.	dec.
70-90	24-94	28-45	99-117
9-3	12-0	3-2	9,4-8,9
1,7-1,5	19-12	1,9-1,1	8-6,6
22-16	54-0	11-13	110-126
7,7-8,1	8,4-7,8	8,4-8,3	7,8-7,6
0,08-0,11	0,10-0,16	0,13-0,15	0,09-0,08
---	---	0,050	---
0,02	95	2,8	0,2
85	50	100	8
43	69	75	-
128	132	134	-





Se observará por los ejemplos anteriores que la relación de alquilaluminio:haluro de titanio puede variar dentro de una amplia escala para producir fibras de poliolefina.

5. El Variación del grado de esfuerzo cortante de la masa de polimerización. Los ejemplos expuestos en la tabla 4 que sigue ilustran la importancia que tienen los esfuerzos cortantes elevados para efectuar la formación de fibras según el procedimiento del invento. Observéese que cuando el esfuerzo cortante es inferior a aproximadamente a 7,3 kg/m² (como en los ejemplos 14 y 15) no se forman fibras. Cuando el esfuerzo cortante excede de 7,3 kg/m² se obtienen fibras. La olefina empleada fue etileno. El monómero se añadió a una velocidad de flujo de aproximadamente 1,0 litro por minuto en todos los ejemplos.
- 10.
- 15.



Ejemplo nº	Esfuerzos cortantes variables							
	14	15	16	17	18	19		
Catalizador	a	a	a	a	a	a	a	a
Envejecimiento del catalizador	0	10	10	10	10	10	10	0
Ti (mmoles/l)	4	2	4	7	2,5	2,5	2,5	2
Al/ti	3	3	3	3	3	3	3	3
Orden de adición	f	g	f	f	f	f	f	g
Disolvente	dec.	dec.	dec.	dec.	dec.	dec.	dec.	dec.
Temperatura, °C.	28	25	28-35	60-68	71-94	71-94	71-94	28-97
Mezclador, RPM x 10 ⁻³	0	1,4	3-2,1	4-5	8	8	8	11,6-4,7
Esfuerzo cortante, kg/m ²	0	0,7-1,0	2,5-1,5	4,1-2,8	7,9-3,4	7,9-3,4	7,9-3,4	19-3
Nº de Reynolds x 10 ⁻³	0	5,7-7,2	11-13	36-32	76-51	76-51	76-51	50-99
Parámetro de solubilidad (d _g)	8,4	8,4	8,4-8,5	8,1	8,0-7,8	8,0-7,8	8,0-7,8	8,4-7,8
(S _d - S _p) ²	0,15	0,15	0,15-0,13	0,09	0,11-0,09	0,11-0,09	0,11-0,09	0,16-0,09
Rendimiento del polímero, gramos	0,1	0,1	2,8	1,1	1,6	1,6	1,6	16,2
Porcentaje de fibra	0	0	100	100	100	100	100	90
Porcentaje de cristalinidad, fibra	-	-	75	71	60	60	60	65
Temperatura de fusión (T _m °C), fibra	-	-	134	135	134	134	134	127
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmoles de catalizador. seg.)	0,0001	0,408	0,050	0,084	0,098	0,098	0,098	---

372765

-33-

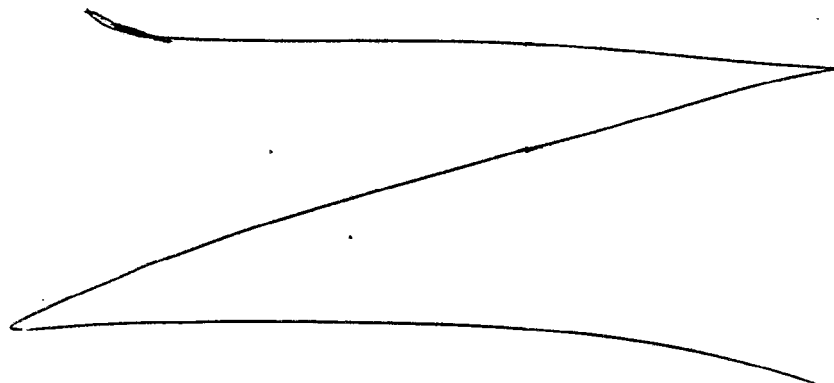
T A B L A 4

Ejemplo nº	14	15	16
Catalizador	a	a	a
Envejecimiento del catalizador	0	10	10
Ti (mmoles/l)	4	2	4
Al/ti	3	3	3
Orden de adición	f	g	f
Disolvente	dec.	dec.	dec
Temperatura, °C.	28	29	28-4
Mezclador, RPM x 10 ⁻³	0	1,4	3-2,
Esfuerzo cortante, kg/m ²	0	0,7-1,0	2,5-1
Nº de Reynolds x 10 ⁻³	0	5,7-7,2	11-13
Parámetro de solubilidad (d _s)	8,4	8,4	8,4-8,
(S _d - S _p) ²	0,15	0,15	0,15-0
Rendimiento del polímero, gramos	0,1	0,1	2,8
Porcentaje de fibra	0	0	100
Porcentaje de cristalinidad, fibra	-	-	75
Temperatura de fusión (T _m °C), fibra.	-	-	134
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmoles de catalizador. seg.)	0,0001	0,408	0,05

372765

Esfuerzos cortantes variables

5	16	17	18	19
a	a	a	a	a
0	10	10	10	0
2	4	7	2,5	2
3	3	3	3	3
g	f	f	f	g
ec.	dec.	dec.	dec.	dec.
9	28-45	60-68	71-94	28-97
1,4	3-2,1	4-5	8	11,6-4,7
1,0	2,5-1,5	4,1-2,8	7,9-3,4	19-3
7,2	11-13	36-32	76-51	50-99
4	8,4-8,5	8,1	8,0-7,8	8,4-7,8
15	0,15-0,13	0,09	0,11-0,09	0,16-0,09
1	2,8	1,1	1,6	16,2
	100	100	100	90
	75	71	60	65
	134	135	134	127
408	0,050	0,084	0,098	---



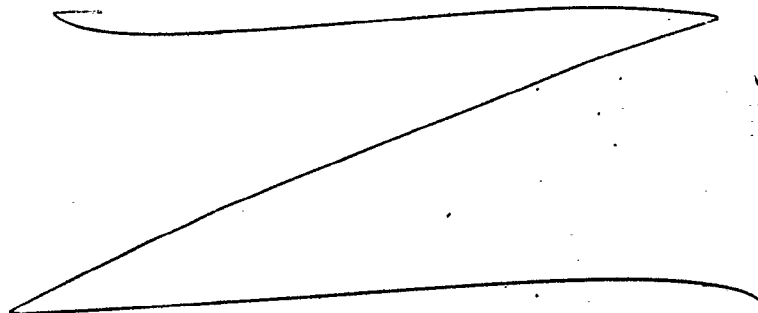
V

372765

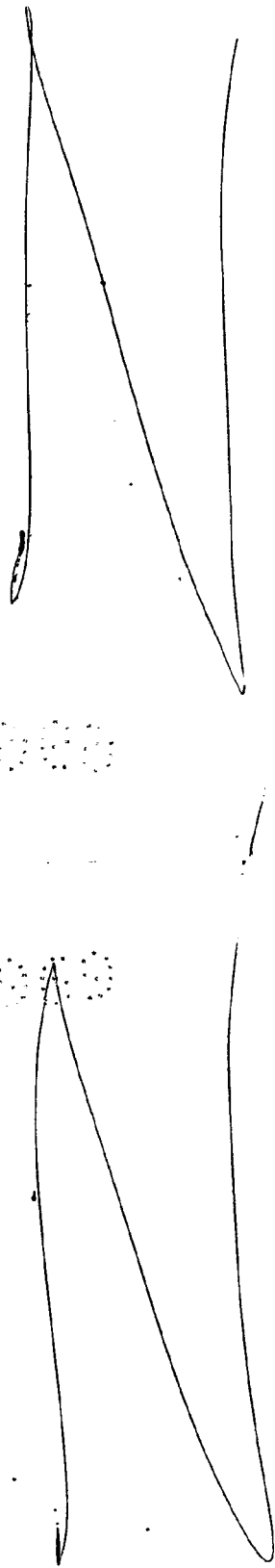
-34-



- F. Variación de la velocidad de reacción. Los ejemplos expuestos en la Tabla 5 que sigue ilustran el efecto producido por la velocidad de reacción en la formación de fibra de polietileno. En los ejemplos 20 y 21 las condiciones de reacción son muy similares a excepción de la velocidad de reacción y, de igual modo en los ejemplos 22 y 23 las condiciones de reacción son muy similares excepto en la velocidad de reacción. En el ejemplo 20 se obtuvieron fibras pero no en el ejemplo 21 debido a que la velocidad de reacción era demasiado baja en este ejemplo 21. La velocidad de reacción en el ejemplo 21 era mas baja que la velocidad de reacción en el ejemplo 20, evidentemente debido a la menor temperatura de reacción empleada en el ejemplo 21. Igualmente, se obtuvieron fibras en el ejemplo 22 pero no en el ejemplo 23 debido a que la velocidad de reacción en el ejemplo 23 era demasiado baja. Parece ser que la menor temperatura de reacción del ejemplo 23 se debió a la menor agitación del medio de reacción en dicho ejemplo 23, según se pudo observar comparando los regímenes de esfuerzo cortante de los ejemplos 22 y 23.



Ejemplo n.º	20	21	22	23
Catalizador	a	a	a	a
Envejecimiento del catalizador	0	0	0	10 min.
Ti (mmoles/l.)	2,5	2,5	1,0	1,0
Al/Ti	3	3	3	3
Orden de adición	f	f	f	f
Disolvente	n-heptano	n-heptano	isooctano	isooctano
Temperatura, °C	75-98	17-40	32-85	33-57
Mezclador, RFMx10-3	7,4-78	6,1-68	5,2-56	3,8-41
Esfuerzo cortante, kg/m ²	12,2-14,64	12,2-14,64	8,78-10,7	6,53-7,26
Número de Reynolds x10-3	235-257	113-156	93-146	69-91
Parámetro de solubilidad (d _s)	6,4-67	7,2-1,5	6,1-6,7	6,5-6,7
(S _d -S _p) ²	1,4-1,8	0,65-0,93	2,1-3,0	2,2-2,5
Rendimientos en polímero	14,5	9,0	31,3	9,4
% en fibra	100	0	100	0
% en cristalinidad, fibra	60	-	49	-
Punto de fusión (T _m C), fibra	126,8	-	135	-
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmole de catalizador. seg.)	4,1	0,92	9,2	1,09



372765

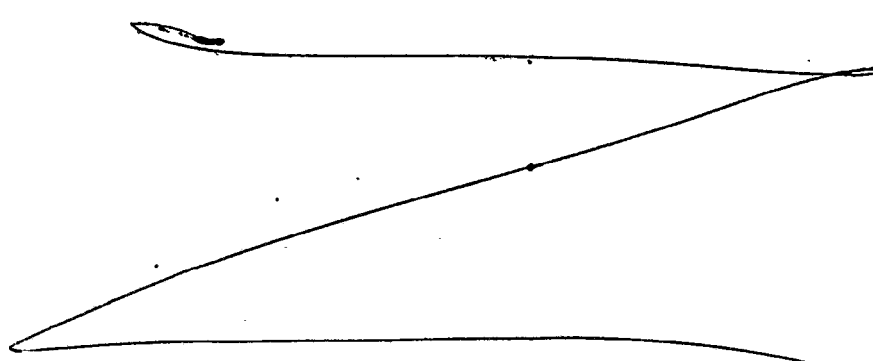
-35-

T A B L A 5

Ejemplo nº	20
Catalizador	a
Envejecimiento del catalizador	0
Ti (mmoles/l.)	2,5
Al/Ti	3
Orden de adición	f
Disolvente	n-heptano
Temperatura, °C	75-98
Mezclador, RPMx10-3	7,4-78
Esfuerzo cortante, kg/m ²	12,2-14,6
Número de Reynolds x10-3	235-257
Parámetro de solubilidad (d _s)	6,4-67
(S _d -S _p) ²	1,4-1,8
Rendimientos en polímero	14,5
% en fibra	100
% en cristalinidad, fibra	60
Punto de fusión (T _m °C), fibra	126,8
Velocidad de reacción (mmoles de polímero/mmoles de catalizador. seg.)	4,1

372765

20	21	22	23
a	a	a	a
0	0	0	10 min.
2,5	2,5	1,0	1,0
3	3	3	3
f	f	f	f
n-heptano	n-heptano	isooctano	isooctano
75-98	17-40	32-85	33-57
7,4-78	6,1-68	5,2-56	3,8-41
12,2-14,64	12,2-14,64	8,78-10,7	6,53-7,26
235-257	113-156	93-146	69-91
6,4-67	7,2-1,5	6,1-6,7	6,5-6,7
1,4-1,8	0,65-0,93	2,1-3,0	2,2-2,5
14,5	9,0	31,3	9,4
100	0	100	0
60	-	49	-
126,8	-	135	-
de 4,1	0,92	9,2	1,09





5. G. Producción de fibra de polipropileno. El ejemplo 24 que sigue ilustra la polimerización de propileno en fibras de polipropileno según el presente invento. El monómero de propileno se añadió a una velocidad de flujo de aproximadamente 1,0 litro por minuto.

Ejemplo 24 -

	Catalizador	$AlEt_3/TiCl_3$
	Envejecimiento de catalizador	0
	Ti(mmoles/l.)	2,5
10.	Al/Ti	1,8:1
	Orden de adición	f
	Disolvente	dec.
	Temperatura, °C	65
	Mezclador, $RPM \times 10^{-3}$	3,0
15.	Esfuerzo cortante, kg/m^2	37,5 - 39,5
	Número de Reynolds $\times 10^{-3}$	61 - 59
	Parámetro de solubilidad (S_g)	8,1
	Velocidad de reacción (mmoles de polímero/ mmoles de catalizador, seg.)	0,071
20.	Rendimiento en polímero, g.	0,1
	% en fibra	40
	$(S_g - S_p)^2$	0,48

Peso molecular de moléculas en fibra de poliolefina
naciente

25. Los pesos moleculares de las moléculas de poliolefina producida según el presente invento varían de aproximadamente medio millón a aproximadamente diez millones. La tabla que sigue expone pesos moleculares promedios según la viscosidad (\bar{M}_v) determinados para varios de los ejemplos expuestos anteriormen-
- 30.



te, a excepción del ejemplo 25, que se explicará mas adelante con detalle:

T A B L A 5

<u>Ejemplo nº</u>	<u>M_v</u>	
5.	2	436.000
	3	995.000
	11	550.000
	18	630.000
	25	1.420.000

10. Morfología de la fibra

Antes de describir algunas de las diversas morfologías de la fibra obtenida por el procedimiento del presente invento se hace incapié en que el tamaño y morfología de las fibras de poliolefina obtenidas depende de diversas condiciones del proceso de elaboración empleado y en particular del grado de esfuerzo cortante impuesto en la masa de polimerización. En

15. líneas generales, a medida que aumenta el esfuerzo cortante, se obtienen fibras de mayor longitud. Además, las diversas fibras obtenidas en un solo experimento variarán de fibra a fibra tanto en la morfología como en el tamaño y se creó que esta diferencia se debe a variaciones locales en los lugares de formación del polímero que se encuentran inherentemente

20. presentes. Las fibras de tamaño y morfología variables son, de hecho, deseables cuando las fibras han de emplearse en la fabricación de una tela no tejida y la situación es análoga a la encontrada en las fibras celulósicas naturales para la fabricación del

25.

372765

-38-



papel. Las fibras naturales idóneas para la fabricación del papel deberán ser mas largas de 3 mm y las fibras para usos textiles deberán ser mas largas de 15 mm.

5. Teniendo presente lo antedicho, hacemos referencia a las figuras 2 a 5, en las que se ilustran las principales morfologías de la fibra.

10. El tipo morfológico ilustrado en la figura 2 se denomina "tipo de haz de macrofibrillas". La fibra 40 tiene una configuración cilíndrica y se compone de un haz de macrofibrillas 41 ilustrado en la figura 2 como si estuviera deshecho por uno de sus extremos con fines de ilustración. La palabra "macrofibrillas" se emplea para distinguirla de las "fibrillas" descritas por varios investigadores para las esferulitas, shish-kabobs, etc. Las "fibrillas" mencionadas en publicaciones anteriores al invento son del orden de 300 a 10.000 unidades angstrom (0,03-1,0 micra) de diámetro y suelen ser visibles solamente mediante el empleo de un microscopio electrónico. Para distinguirlas de éstas, las "macrofibrillas" que componen las fibras del presente invento son visibles bajo un microscopio ordinario y son sensiblemente mayores que las obtenidas en técnicas anteriores, generalmente mayores de 1,0 de micra de diámetro aproximadamente. Pudiera ser que las macrofibrillas del presente invento se compusieran de micro-fibrillas similares en naturaleza a las fibrillas de técnicas anteriores; no obstante, esto es simplemente una conjetura puesto que no se han obtenido micro-fotografías electrónicas
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

372765

-39-



de las fibrillas del presente invento. El ancho o diámetro de las fibras del presente invento se ha observado dentro de la escala de aproximadamente 20 micras a aproximadamente 400 micras.

5.

El tipo de fibra morfológica ilustrada en la figura 3 se denomina del tipo de "cinta" y es una fibra aplanada 50 compuesta de fibrillas 51. La apariencia general de la fibra 50 es la de una cinta aplanada en lugar de tener configuración cilíndrica. El ancho de este tipo de cinta se ha observado dentro de la escala de aproximadamente 25 micras a aproximadamente 350 micras.

10.

El tipo morfológico ilustrado en la figura 4 se denomina tipo "arponado" y se compone de un núcleo de fibra central 60 compuesto de macrofibrillas, teniendo el núcleo salientes de forma espiciforme o forma de gancho 61 que salen de su superficie. El diámetro de este tipo de fibra se ha observado dentro de la escala de aproximadamente 20 micras aproximadamente 75 micras.

15.

20.

El otro tipo morfológico principal de fibra obtenido por el procedimiento del presente invento se ilustra en la figura 5 y se denomina tipo "monofilamento". Este tipo morfológico está compuesto por un monofilamento de poliolefina 70 y no parece estar compuesto de macrofibrillas unidas entre sí en un haz. El diámetro de este tipo de fibra se ha observado en la escala de aproximadamente 20 micras aproximadamente 75 micras.

25.

30.

Por motivos de comparación, se observará que las fibras celulósicas de madera de pino Douglas

372765

-40-

30

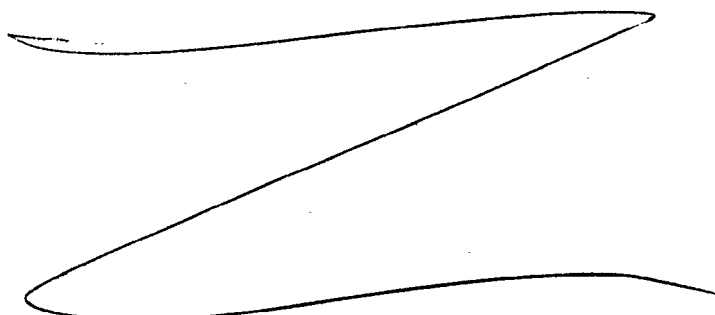


5. tienen un diámetro del orden de aproximadamente 35-45 micras y una longitud de aproximadamente 5,0 mm y las fibras celulósicas de abeto del Canadá tienen diámetros del orden de aproximadamente 30-40 micras y una longitud de aproximadamente 4,0 mm. De este modo se observará que las fibras del presente invento tienen un diámetro del mismo orden de magnitud que las fibras celulósicas naturales para la fabricación del papel.

10. Hacemos hincapié en que se pueden obtener otro tipo morfológico de fibras además de las ilustradas en las figuras 2 a 5; no obstante, las ilustradas parecen ser los tipos morfológicos principales obtenidos.

15. La tabla siguiente expone distribuciones de longitud de fibras de poliolefina obtenidas en diversas polimerizaciones. Los números de los ejemplos se refieren a los indicados en tablas anteriores, que se pueden tomar como referencia para obtener otros datos relativos a los mismos. El ejemplo 2 se indica con un porcentaje en peso de la muestra y los ejemplos 3 y 18 se indican como porcentajes numéricos. Las longitudes se determinaron mediante examen al microscópio.

20.



372765

-41-



T A B L A 6

Distribuciones de longitud de fibra

Ejemplo nº	2	3	
Longitud de fibra, mm	Porcentaje en peso	Porcentaje en nº	Porcentaje en nº
< 0,254 - 1,524	10	-	--
1,524 - 5,08	10	58	66
5,08 - 12,7	80	26	19
12,7 - 25,4	-	14	10
25,4 - 38,1	-	2	2,5
38,1 - 50,8	-	-	1,5
50,8 - 76,2	-	-	0,5
76,2 - 101,6	-	-	0,25
101,6 - 127	-	-	0,25

Utilidad.

- Las fibras de poliolefina naciente del presente invento tienen utilidad particular en la manufactura de telas no tejidas. Dichas telas pueden fabricarse por deposición con agua o con deposición con aire.
5. Las fibras de poliolefina naciente pueden mezclarse con otras materias fibrosas o no fibrosas para realizar la resistencia o apariencia de las telas. Las fibras pueden adoptar forma de hilado para aplicaciones textiles.
10. Las fibras de poliolefina naciente pueden emplearse como refuerzo en laminados, como aislamiento, en aplicaciones de moldeo por compresión, en recubrimientos o revestimientos y en la fabricación de filtros.

Prácticamente cualquiera de los usos a los



que están destinadas las fibras normales pueden emplear las fibras del presente invento.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. Nº 769.501 de 22 de octubre de 1.968 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
10. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS DE POLIOLEFINA NACIENTE; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª - Procedimiento para la producción de fibras de poliolefina naciente, con un peso molecular promedio según la viscosidad del orden de 500.000 a
20. 10.000.000, caracterizado porque comprende introducir una olefina monómera en una masa de reacción compuesta de un medio de reacción apropiado y un catalizador de coordinación y someter la masa de reacción
25. a un esfuerzo cortante suficiente para efectuar la formación de fibras de poliolefina naciente.
30. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de reacción es una composición en la que es hinchable la poliolefina que se ha de formar en un grado notablemente sensible.



5. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de reacción es una composición cuyo parámetro de solubilidad se aproxima al parámetro de solubilidad de la poliolefina que se ha de formar.
10. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3 caracterizado porque la olefina se elige del grupo consistente en etileno, propileno y mezclas de los mismos.
15. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliolefina que se ha de formar es polietileno y porque el parámetro de solubilidad del medio de reacción se encuentra comprendido entre 6,0 y 10,0 (cal/cc)^{1/2} aproximadamente.
20. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el parámetro de solubilidad se encuentra comprendido entre 6,5 y 9,5 (cal/cc)^{1/2} aproximadamente.
25. 7ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina es propileno y porque el parámetro de solubilidad del medio de reacción se encuentra comprendido entre 7,5 y 10,5 (cal/cc)^{1/2} aproximadamente.
30. 8ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el medio de reacción es un compuesto elegido del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos tal como el hexano, y ciclohexano, decalina, heptano, tetralina, o-xileno, m-xileno, p-xileno, disolventes clorados, tolueno, isoc-

372765



-44-

tano, aceites minerales y mezclas de los mismos.

- 9^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador comprende un catalizador del tipo Ziegler elegido del grupo consistente en tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de vanadio y oxitricloruro de vanadio y un cocatalizador elegido del grupo consistente en haluros de dialquilaluminio y trialquilaluminios.
- 5.
10. 10^a - Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la masa de reacción se mantiene a una presión de aproximadamente 1 a 10 atmósferas.
15. 11^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el medio de reacción se somete a un esfuerzo cortante mínimo suficiente para formar fibras de una longitud de 3 mm por lo menos.
20. 12^a - Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho esfuerzo cortante mínimo es de aproximadamente 0,48 kg/m² a 7,3 kg/m².
25. 13^a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el esfuerzo cortante se induce en la masa de reacción mediante agitación.
30. 14^a - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se introduce un exceso de olefina monómera en la masa de reacción.
- 15^a - Procedimiento para la producción de fibras de poliolefina naciente, tal y como queda

372765

-45-



sustancialmente descrito en la presente Memoria e
ilustrado en los dibujos adjuntos.

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

Madrid

GROWN ZELLERBACH CORPORATION,

GONZALEZ, ALONSO Y MUÑOZ
Abogados y Procuradores



372765

FIG. 1

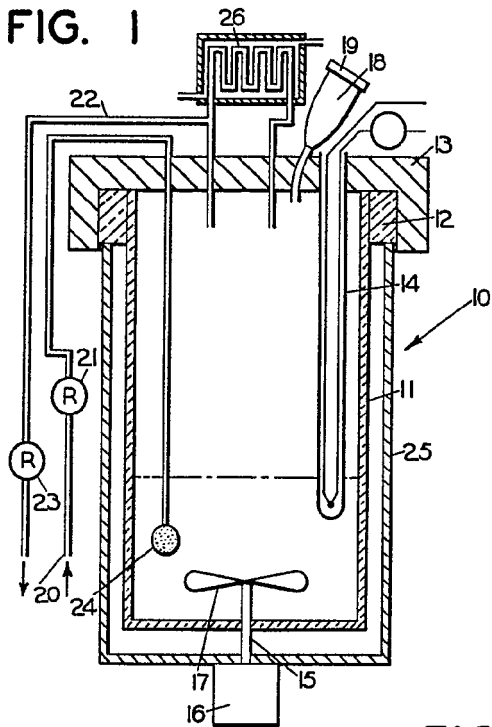


FIG. 2

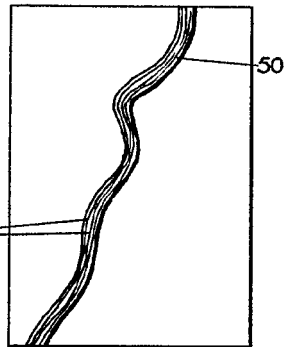
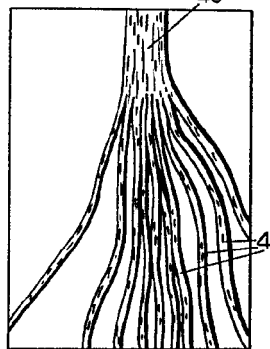


FIG. 3

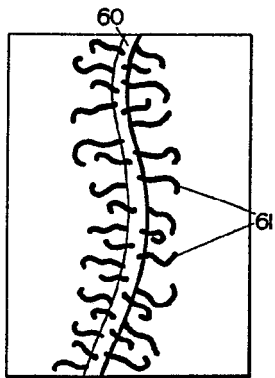
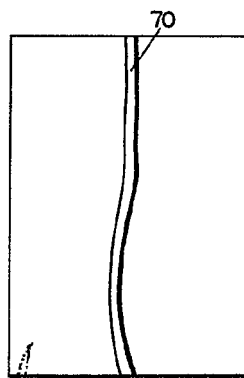


FIG. 4

FIG. 5



Handwritten signature and some illegible text at the bottom of the page.