

29 JUL 1963

286216



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.
V., entidad británica, establecida en 30 Carel van
Baylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIPROPILENO MODIFICA
DO"

Esta invención se relaciona con un polipropileno
modificado que tiene propiedades mejoradas y con un proce
dimiento para producirlo.

5 El propileno es un nuevo polímero termoplástico
que ha alcanzado últimamente mucha importancia comercial.
Se produce polimerizando propileno a temperaturas compren
didas entre aproximadamente 20°C. y aproximadamente 150°C.
y presiones inferiores a 35 kg/cm², en presencia de cata
lizadores que se designan generalmente como catalizadores
10 de la polimerización de baja presión y en general, se for



man partiendo de un haluro de un metal de transición y un compuesto orgánico metálico. Por una selección cuidadosa del catalizador y de las condiciones de trabajo empleadas es posible producir un polímero estereoespecífico.

5 En el polipropileno cada segundo átomo de carbono es asimétrico, estando unido no solo a un átomo de carbono de la cadena a uno u otro lado sino también a un átomo de hidrógeno y un grupo metilo. Cuando una porción de la cadena polipropileno se considera como colocada de tal manera que los átomos de hidrógeno de los grupos $-CH_2-$ están en un plano dado, pueden visualizarse las siguientes disposiciones: (1) todos los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono asimétricos están encima de dicho plano y todos los grupos metilo unidos a los átomos de carbono asimétricos están debajo de dicho plano o viceversa; (2) los átomos de hidrógeno y los grupos metilo de átomos de carbono asimétricos consecutivos están en planos opuestos el uno al otro; (3) el orden en el cual los átomos de hidrógeno y los grupos metilo están encima y debajo del plano es casual. Estas posibles disposiciones se han llamado respectivamente "isotáctica", "sindiotáctica" y "atáctica".

10

15

20

25 En la literatura se han descrito varios catalizadores de la polimerización estereoespecíficos. Incluyen catalizadores que producen polipropileno caracterizado por una proporción elevada de contenido isotáctico modificado y mejorado y con su preparación.

30 Es difícil, si no imposible, polimerizar propileno para obtener un polímero que tiene una estructura 100% isotáctica. Sin embargo, es posible producir con cataliza

286216



5 dores comercialmente prácticos polímeros que tienen una
proporción sumamente elevada de segmentos que son comple-
tamente isotácticos. Las propiedades que están asociadas
con la isotacticidad elevada del polipropileno son un gra-
do elevado de cristalinidad y una proporción elevada de
material que no es soluble en solventes de hidrocarburos
a la temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente
elevadas. El polipropileno altamente isotáctico tiene las
características deseables de tener una resistencia a la
10 tracción elevada y una dureza considerable. Todas estas
propiedades disminuyen cuando disminuye el contenido iso-
táctico. Un inconveniente del polipropileno en los inter-
valos comerciales de isotacticidad es su fragilidad y su
baja resistencia al impacto a temperaturas relativamente
15 bajas, como 0°C. o más bajas. Esto limita severamente la
aplicabilidad del polipropileno altamente isotáctico, por
ejemplo para hacer recipientes que durante su uso tienen
que someterse a choques mecánicos, particularmente a tem-
peraturas ambientes bajas. La resistencia al impacto a
20 20°C. y a temperaturas más altas es moderadamente buena
para el polipropileno de una isotacticidad moderadamente
elevada, pero disminuye cuando aumenta la cristalinidad.

Las propiedades del polipropileno son también
afectadas por su peso molecular. La cantidad que suele em-
25 plearse como una indicación del peso molecular del poli-
propileno es la llamada viscosidad intrínseca (V.I), me-
dida en decalina a 150°C. y expresada en dl/g. Las calida-
des del polipropileno que tienen que convertirse en artí-
culos por moldeo por inyección tienen preferiblemente una
30 viscosidad intrínseca comprendida entre 2,3 y 2,5, mien-



tras que para la producción de tubos, son satisfactorias viscosidades intrínsecas del orden de 5.

La resistencia al impacto del polipropileno se prueba de una manera apropiada por el Método Estándar
5 ASTM D256-56 para la resistencia al impacto de los plásticos, usando la prueba de tipo Izod (Método A), cuya prueba mide la energía gastada por un péndulo para romper con un solo golpe una tira de prueba con muesca estándar expresándose los resultados en kg. cm./2,54 cm. muesca. Para
10 medir la resistencia al impacto a 0°C., tal como se usa en esta especificación, la muestra que se va a probar se acondiciona durante por lo menos 4 horas en una mezcla de hielo-agua y se pone en la máquina para medir el impacto y se prueba después de transcurrir 1 minuto, preferiblemente antes de transcurrir 15 segundos, después de sacarla del baño.

La resistencia al impacto a temperaturas bajas del polipropileno aumenta a medida que aumenta la viscosidad intrínseca, como se ilustrará más adelante. Por consiguiente, puede producirse un polímero de una resistencia
20 al impacto moderadamente elevada, incluso por una isotacticidad muy elevada, si se está dispuesto a llegar a una V.I. suficientemente alta. Sin embargo, el producto con una V.I. elevada presenta dificultades en el proceso de fabricación y puede por consiguiente no ser comercialmente aceptable o competitivo.

El problema que condujo a esta invención fue la necesidad de un polipropileno que conserve una parte substancial de su elevada resistencia a la tracción que está
30 asociada con una isotacticidad elevada y que sin embargo

286216



tenga una resistencia al impacto extraordinariamente elevada a temperaturas bajas y también tenga un peso molecular comprendido en el intervalo comercialmente deseable.

Es un objeto de esta invención proporcionar un polipropileno modificado caracterizado por una resistencia al impacto a una temperatura baja mejorada y por la retención de una resistencia a la tracción satisfactoria con viscosidades intrínsecas comprendidas entre 2 y 6 dl/g.

El polipropileno modificado de acuerdo con la invención consiste en un polímero altamente isotáctico de propileno que contiene 2 a 8% en peso de etileno y se caracteriza por una resistencia a la tracción (medida a 5 mm/min.) de por lo menos aproximadamente 210 kg/cm² y un valor de Impacto Izod a 0°C. de por lo menos 102 kg.cm/2,54 cm. muestra en valores de la V.I. comprendidos entre 2 y 3 dl/g, de por lo menos 136 kg.cm/2,5 cm. muestra en valores de V. I. comprendidos entre 3 y 3,5 dl/g. y de por lo menos 272 kg.cm/2,54 cm. muestra en valores de V.I. superiores a 3,5 dl/g.

Más específicamente la invención proporciona un polipropileno modificado que consiste en la proporción de por lo menos aproximadamente 90% de cadenas polipropileno altamente isotáctico ininterrumpidas por etileno y que tiene unido a los extremos de por lo menos una parte de las moléculas de polipropileno una porción de un copolímero etileno-propileno, siendo la cantidad total de etileno en el polímero del orden de 2 a 8% en peso y siendo la proporción de etileno en dicho copolímero etileno-propileno de 20 a 90%, preferiblemente comprendida entre 40 a 80% en peso.



La invención proporciona también un método para producir polipropileno modificado que tiene las propiedades antes mencionadas.

5 El nuevo polipropileno modificado de una cristalinidad elevada y una resistencia al impacto elevada a temperaturas bajas de esta invención puede prepararse polimerizando propileno por contacto con un sistema catalizador altamente estereoespecífico en condiciones de reacción que conducen a la producción de polipropileno altamente isotáctico hasta que la concentración de polímero en la mezcla de reacción es de por lo menos aproximadamente 90% de la concentración final deseada, continuando la polimerización en presencia de un solo suficiente etileno para proporcionar la cantidad deseada comprendida entre 2 y 8% basada en el polímero final, mientras se mantiene la concentración de propileno en exceso de la del etileno hasta que el etileno añadido ha sido polimerizado, e interrumpiendo después la reacción de polimerización y recuperando el polipropileno modificado.

10 20 El proceso de polimerización puede realizarse con cualquier sistema catalizador altamente estereoespecífico, de los cuales se han descrito muchos en la literatura. Estos catalizadores son especies o modificaciones de los llamados catalizadores Ziegler que consisten en general en sistemas de dos componentes que comprenden un compuesto de un metal de los subgrupos de la izquierda de los Grupos IV-VI o del grupo VIII de la Tabla Periódica de Mendeleeff y un elemento del Grupo I-III o una aleación o un hidruro o un derivado orgánico con una ligadura orgánica.



Los catalizadores más eficaces para la producción de polipropileno isotáctico conocidos hasta la fecha son los que comprenden tricloruro de titanio y ciertos alquil aluminios o alquil haluros de aluminio. Pueden elegirse ca
5 talizadores apropiados entre las referencias que se han indicado en las páginas 350 a 361 de "Linear ad Stereoregular Addition Polymers" por Gaylord y Mark, Interscience Publishers Inc., Nueva York, 1959.

El tricloruro de titanio puede ser el resultado de la reducción del tetracloruro de titanio durante el
10 curso de la preparación del catalizador. En la preparación de catalizadores particularmente y altamente estereoespecíficos, el tricloruro de titanio se prepara reduciendo tetracloruro de titanio por contacto con trietil aluminio u otro trialkil aluminio y usando después el producto total de la reacción del primer paso de la reacción con suficiente trietil aluminio o cloruro de dietil aluminio pa
15 ra dar una razón molar total del aluminio al titanio de por lo menos 1:1. Las razones molares preferidas del aluminio al titanio están comprendidas entre los límites de 2:1 y 3:1, pero a veces se usan razones de hasta 4,5:1, y si se desea pueden usarse razones aún mayores.

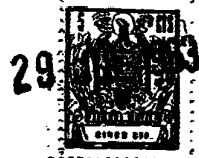
Las condiciones en las cuales se produce la polimerización son convencionales para la polimerización de
25 propileno. La presión está generalmente comprendida entre la presión atmosférica y 35 kg/cm^2 y es en parte una función de la temperatura y del solvente empleado. La temperatura está comprendida entre 0 y 120°C ., y de preferencia entre 25 y 70°C .. A las temperaturas más bajas de estos in
30 tervalos la isotacticidad del producto es mayor, pero la



velocidad de reacción es menor y al elegir una temperatura de reacción tiene que hacerse una transacción entre esos dos efectos. Una temperatura particularmente apropiada está generalmente comprendida entre 50 y 60°C. La reacción se realiza en un medio solvente en fase líquida. El medio solvente puede ser cualquier hidrocarburo desde propano hasta las fracciones parafínicas en el intervalo de ebullición de la gasolina o el keroseno.

Pueden estar presentes en la mezcla de la reacción compuestos que modifican la acción del catalizador. Por ejemplo, pueden añadirse hidrógeno o dietil zinc u otro alquil zinc para limitar el peso molecular del polímero. Pueden añadirse compuestos que tienden a aumentar la cristalinidad del polímero, como fosfito de tributilo, acetato de etilo o dimetil formamida. El uso de estos y otros aditivos se ha indicado y pueden usarse en cantidades y de una manera conocida para producir el efecto deseado.

Para preparar el polipropileno modificado de esta invención se polimeriza propileno en condiciones apropiadas para la polimerización estereoespecífica hasta que se ha obtenido una conversión de por lo menos aproximadamente 90%, por ejemplo aproximadamente 95% del polipropileno deseado. Esta conversión suele ser una función de la concentración máxima de las partículas sólidas de polipropileno en la mezcla de reacción que pueden manejarse de una manera práctica. Un intervalo apropiado de concentración del polímero final es 5 a 30% en peso, basado en la masa de la reacción, prefiriéndose una concentración de 10 a 20%. Después que se ha obtenido la conversión deseada del propileno, se añade etileno a la mezcla de la reacción en una



proporción controlada con respecto al propileno y se continúa la reacción hasta que se ha alcanzado la conversión total deseada, deteniéndose entonces la reacción y recuperándose el producto.

5 El punto en el cual tiene que terminarse la reacción para producir un polipropileno modificado que tiene el contenido deseado de etileno puede determinarse por experiencia con otros experimentos en un grupo dado de condiciones o bien puede determinarse muestreando la mezcla
10 de la reacción y determinando el contenido de etileno del polímero en cualquier momento dado.

La reacción se termina de la manera bien conocida, por ejemplo añadiendo un líquido polar, como un alcohol, a la mezcla de la reacción y el polímero se trata después
15 de la manera bien conocida para la producción de polipropileno.

El proceso de polimerización puede realizarse de una manera intermitente o continua. En la reacción intermitente la polimerización se realiza exactamente como en
20 la polimerización convencional del propileno hasta que por lo menos aproximadamente 90% de la cantidad deseada de propileno ha sido polimerizado, añadiéndose después etileno a la mezcla de la reacción. Las reacciones intermitentes suelen realizarse en un recipiente agitado en el
25 cual se añade olefina adicional a medida que se va agotando el suministro de olefina. En el momento en el cual la adición de etileno tiene que comenzarse puede añadirse el etileno mezclado con propileno o bien el etileno y el propileno pueden añadirse en forma de corrientes separadas.

30 Si el proceso tiene que realizarse de una manera



continua, es conveniente producir el polipropileno modificado de la misma manera que se produciría el propileno convencional en un proceso continuo. En un modo preferido del proceso continuo se operan una pluralidad de reacciones con el paso en serie de la lechada de polímero desde un reactor al siguiente y con alimentación separada de olefina a cada uno de los reactores. Modificando este procedimiento para preparar el producto de la invención, se controla la polimerización de manera que la polimerización del propileno se realiza en prácticamente todos los reactores menos el último que están en serie, y en dicho reactor se carga una mezcla de etileno y propileno para proveer a la polimerización final que introduce la cantidad deseada de etileno. Si se desea, pueden usarse solamente dos reactores, el primero para producir polipropileno y el segundo para completar la polimerización en presencia de etileno.

La manera como se controla la adición del etileno para obtener el producto de esta invención depende del tipo de sistema de reacción empleado. Es sabido que el etileno es bastante menos soluble en los solventes hidrocarburos parafínicos que el propileno. Por otro lado, la velocidad de polimerización del etileno en presencia de catalizadores estereoespecíficos es mucho mayor que la del propileno. Estos dos factores trabajan en oposición el uno con el otro y permiten un control razonable de la polimerización.

Un método ilustrativo que se estudia más en detalle en el Ejemplo I que sigue es apropiado para la reacción intermitente. Durante la polimerización de propileno



la velocidad de adición del propileno se controla en un valor conocido. Después, cuando se ha obtenido por lo menos aproximadamente 90% de la concentración deseada de polipropileno en la mezcla de la reacción, se reduce la velocidad de adición del propileno y el etileno se añade con una velocidad igual o inferior a la velocidad de adición del propileno. La cantidad de etileno añadida al reactor es solo suficiente para proporcionar el contenido de etileno deseado en el producto final. La razón de las velocidades de adición del etileno al propileno pueden estar comprendidas entre 0,01:1 y 1:1.

En un sistema continuo en el cual se produce polipropileno en un reactor o en una pluralidad de reactores y la lechada que contiene polipropileno y catalizador se pasa después a otro reactor en el cual están presentes a la vez propileno y etileno, el resultado deseado puede obtenerse controlando la razón del etileno al propileno en la alimentación a dicho otro reactor y el tiempo que permanece la lechada en este reactor. La razón del etileno al propileno en la zona de reacción final de un proceso continuo está convenientemente comprendida entre 0.01:1 y 1:1.

El polipropileno modificado de esta invención, preparado como se ha descrito antes, contiene de 2 a 8% en peso de unidades etileno. Para obtener los mejores resultados, se controla la reacción para producir un polímero que contiene de 3 a 5% de unidades de etileno. Con contenidos de etileno superiores a aproximadamente 5% la resistencia a la tracción del producto empieza a disminuir apreciablemente y con un contenido de etileno inferior a



2% el aumento en la resistencia al impacto no es suficiente para tener como resultado un producto comercialmente deseable.

5 El polímero formado durante el período en el cual está presente etileno en el reactor se cree que es un copolímero de etileno y propileno que contiene entre 20 y 90% y de preferencia entre aproximadamente 40 y 80% en peso de unidades etileno. Se cree que este copolímero se desarrolla principalmente en los extremos de las moléculas de polipropileno existentes. Independientemente de cuales puedan ser las disposiciones químicas, el producto hecho de acuerdo con esta invención difiere substancialmente en lo que respecta a sus características de y es en realidad, muy superior al producto hecho mezclando simplemente poli-
10 propileno y copolímero etileno-propileno en proporciones que dan como resultado un contenido semejante de etileno, o bien copolimerizando etileno con propileno en las mismas proporciones, pero de una manera diferente a como se ha descrito.

20 Esto es ilustrado además por referencia al dibujo, en el cual la Fig. 1 es una representación gráfica de la variación del Impacto Izod a 0°C. (en kg. cm./2.54 cm. muestra), con una viscosidad intrínseca (V.I. en dl/g) para diversos polipropilenos y la Fig. 2 es un gráfico de la variación del Impacto Izod a 0°C. (en kg.cm/ cm. muestra), con un contenido de etileno de polipropileno modificado.
25

Examinando la Fig. 1 se ve inmediatamente que los productos A-1 y A-3, que son polipropilenos típicos modificados de acuerdo con esta invención, que contienen 3,3%
30



y 4,6%, respectivamente, de etileno, muestran un aumento enorme en la resistencia al impacto a temperaturas bajas con un peso molecular creciente comparado con el polipropileno isotáctico no modificado (producto B) y que el producto C, que es un polímero de bloque ordinario de propileno y etileno, que tiene un contenido de etileno de 3,4% (que es por consiguiente comparable al del producto A-1) no es apreciablemente mejor que el del polipropileno ordinario.

La Fig. 2 ilustra que para una viscosidad intrínseca dada el Impacto Izod de 0°C. del producto A (un polipropileno modificado de esta invención que tiene una viscosidad intrínseca de 3,1) aumenta muy significativamente con el contenido de etileno y que el producto E (preparado moliendo polipropileno isotáctico con un copolímero etileno-propileno) no muestra prácticamente ningún aumento en la resistencia al impacto con contenidos de etileno superior a aproximadamente 2%.

Para preparar el producto de esta invención, se determina el grado de isotacticidad por la elección de un catalizador y las condiciones de reacción, incluyendo la pureza de los reactivos. Estos efectos son conocidos. Variables importantes que pueden ser alteradas deliberadamente son la viscosidad intrínseca del producto y el contenido de etileno. A medida que aumenta el contenido de etileno se produce alguna disminución en la resistencia a la tracción, aunque no es muy importante hasta que se excede el límite superior preferido de 5% de etileno. Es evidente examinando las Figs. 1 y 2 que pueden obtenerse productos satisfactorios con una resistencia al Impacto

286216



to Izod de 102 kg. cm./2,54 cm. muesca a 0°C. incluso con viscosidades intrínsecas tan bajas como 2 usando un contenido de etileno relativamente elevado. En general, para una V.I. deseada del producto, se añadirá la cantidad más baja posible de etileno que proporcione la resistencia al impacto deseada.

La invención se comprenderá mejor por los Ejemplos que siguen, que, sin embargo, se presentan solamente para el fin de ilustrar algunos modos preferidos de la invención y los resultados que pueden obtenerse así y no deben considerarse como limitando la invención.

EJEMPLO I

En un recipiente de presión agitado de una capacidad de 1,5 litros se introdujo una mezcla de 1200 cc. de heptano, 4 mmoles (milimoles) de tricloruro de titanio y 12 a 16 mmoles de cloruro de dietil aluminio. El tricloruro de titanio usado se prepara convenientemente por reducción del tetracloruro de titanio con aluminio metálico o por medio de trietil aluminio. Al recipiente utilizado para la reacción se le añaden 50 a 100 cc. de hidrógeno, dependiendo la cantidad de la V.I. que se desea para el producto final. Para dar una ilustración específica, se añaden 60 cc. de hidrógeno, medido a la temperatura y la presión atmosféricas. La autoclave se cierra y se calienta a una temperatura de 60°C. Después se introduce rápidamente propileno a razón de 7 gramos por minuto, hasta que la presión en el recipiente es de 3,15 kg/cm². Se añaden así aproximadamente 60 gramos de propileno. Después se disminuye la velocidad de adición del propileno hasta 2 gramos



por minuto, manteniéndose esta presión. Cuando se han añá
dido 140 gramos de propileno la velocidad de adición de
propileno se disminuye hasta 1 gramo por minuto y se co-
mienza la adición del etileno a razón de aproximadamente
5 1/2 gramo por minuto. Tanto la adición del propileno como
la del etileno se interrumpen 10 minutos después. La can-
tidad total de propileno así añadida es 150 gramos y la
cantidad de etileno añadida es 5 gramos. La agitación se
continúa durante un período breve de tiempo hasta que la
10 presión del gas empieza a bajar por debajo de 3,15 kg/cm².
En este punto prácticamente todo el etileno que se había
introducido ha sido polimerizado. El catalizador presen-
te en la mezcla de la reacción se descompone después aña-
diendo 50 cc. de HCl al 10% en alcohol isopropílico, y
15 después se separa el polímero de la lechada de la reacción
filtrando y se lava para privarlo del residuo de cataliza-
dor.

El polipropileno modificado que se recupera tiene
las siguientes propiedades:

20	Contenido de etileno, % en peso	3,7
	Viscosidad intrínseca, dl/g	3,0
	Resistencia a la tracción (medida en 5 mm/min), kg/cm ²	266
	Alargamiento en el límite de elasticidad, %	10
25	Módulo en la tensión, kg/cm ²	0,8 x 10 ⁵
	Resistencia al impacto, kg.cm/2,54 cm. muesca	
	Izod a 23°C.	Ninguna ruptura
30	a 0°C.	190
	Dureza, Rockwell M	16

286216



EJEMPLO II

La resistencia al impacto a temperaturas bajas del polipropileno modificado preparado de acuerdo con esta invención y su resistencia a la tracción se compararon con algunas propiedades de otros productos relacionados. Los datos resultantes se dan en la Tabla I que sigue y que se han representado también gráficamente en parte en las Figs. 1 y 2 del dibujo.

En la preparación de todos los productos comparados en la Tabla I y en el dibujo, la polimerización se realizó con catalizadores estereoespecíficos esencialmente idénticos al usado en el Ejemplo I. Los productos A-1, A-2 y A-3 son productos de acuerdo con esta invención, preparados como se ha descrito en el Ejemplo I, de manera que en A-1 el contenido de etileno era 3,3% en A-2 era 3,8% y en A-3 era 4,6%. El producto B es polipropileno isotáctico, preparado con adición de cualquier otro monómero. Los productos C-1 y C-2 se preparan por un tipo convencional de polimerización de bloque en el cual la polimerización del propileno se interrumpía periódicamente añadiendo etileno para ser copolimerizado con el propileno durante un período de tiempo breve, y después se interrumpía de nuevo la adición de etileno, realizándose esta adición periódica de etileno añadiendo 1 parte de etileno cada vez después que se habían añadido aproximadamente 25 partes de propileno y haciéndose por lo menos seis adiciones separadas de etileno usualmente durante un experimento; los polímeros de bloque finales C-1 y C-2 contenían 3,4 y 3,6% de etileno, respectivamente. El producto D se preparó manteniendo una pequeña concentración de etileno juntamente con propileno

286216



00000

5

durante toda la polimerización de modo que se produjo un copolímero uniforme que contenía 4,3% de etileno. Los productos E-1 a E-6 eran mezclas de polipropileno altamente cristalino con copolímero etileno-propileno, cuyas mezclas se prepararon revistiendo polvo de polipropileno con una solución del copolímero, secando y moliendo después en un molino de cilindros durante 3 minutos a 180-200°C.



Puede verse por los datos de la Tabla I (que pueden visualizarse más fácilmente por referencia a las Figs. 1 y 2 del dibujo) que los productos con una resistencia elevada al impacto a temperatura baja pueden prepararse fácilmente de acuerdo con esta invención con viscosidades intrínsecas bajas. Para la mayoría de los fines de la práctica, son indeseables viscosidades intrínsecas superiores a aproximadamente 3. Por consiguiente, la presente invención resuelve una seria limitación práctica del producto de una manera elegante que no puede obtenerse por ningún otro método.

Se observará además en la Tabla I que la resistencia a la tracción del producto de esta invención es satisfactoriamente elevada, estando comprendida entre 252 y 262 kg/cm², medida a razón de 5 mm por minuto. En contraste, la resistencia a la tracción de un producto preparado por una copolimerización continua de etileno con propileno (producto D), es insatisfactoriamente baja con contenido de etileno comparables.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar un polipropileno modificado que comprende polimerizar propileno por



contacto con un catalizador de la polimerización altamente estereoespecífico en condiciones de polimerización apropiadas para producir un polipropileno altamente cristalino hasta que la concentración del polímero en la mezcla de reacción es por lo menos aproximadamente 90% de la concentración final deseada, continuar la polimerización en presencia de solo la cantidad suficiente de etileno para proporcionar la cantidad deseada de etileno combinado comprendida entre 2 y 8% basado en el polímero final, mientras se mantiene la concentración de propileno en exceso de la de etileno hasta que el etileno añadido ha sido polimerizado, e interrumpir después la reacción de polimerización y recuperar el polipropileno modificado.

2.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la cláusula 1, en el cual el catalizador estereoespecífico es un sistema de dos componentes que comprende un compuesto de un metal de los subgrupos de la izquierda de los Grupos IV a VI o del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Mendeleeff y un elemento de los Grupos I a III o una aleación o un hidruro o un derivado orgánico que contiene una ligadura organometálica.

3.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la cláusula 2, en el cual el catalizador estereoespecífico comprende tricloruro de titanio y un alquil aluminio o un haluro de alquil aluminio.

4.- Un procedimiento como se ha reivindicado en las cláusulas 1 a 3, en el cual la polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre 25°C. y 70°C. de preferencia entre 50°C y 60°C.

5.- Un procedimiento como se ha reivindicado en

286216



5 cualquiera de las cláusulas 1 a 4, en el cual la polimerización se realiza de una manera continua en una pluralidad de reactores que funcionan con un paso en serie de la lechada del polímero desde un reactor al siguiente y se
 10 alimenta una olefina separada a cada uno de los reactores, controlándose la polimerización de manera que la polimerización de propileno se realiza en todos salvo el último reactor y en dicho reactor se introduce una mezcla de etileno y propileno para proveer a la polimerización final que introduce la cantidad deseada de etileno.

6.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la cláusula 5, en el cual la razón del etileno al propileno en el reactor final está comprendida entre 0,01:1 y 1:1.

15 7.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las cláusulas 1 a 4, en el cual la polimerización se realiza en una reacción intermitente hasta que por lo menos aproximadamente el 90% de la cantidad deseada de propileno ha sido polimerizada y después se
 20 añade etileno a la mezcla de la reacción.

8.- Un procedimiento para preparar un polipropileno modificado.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

286216

280216 29



Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 JUN 1912
[Handwritten signature]



286216

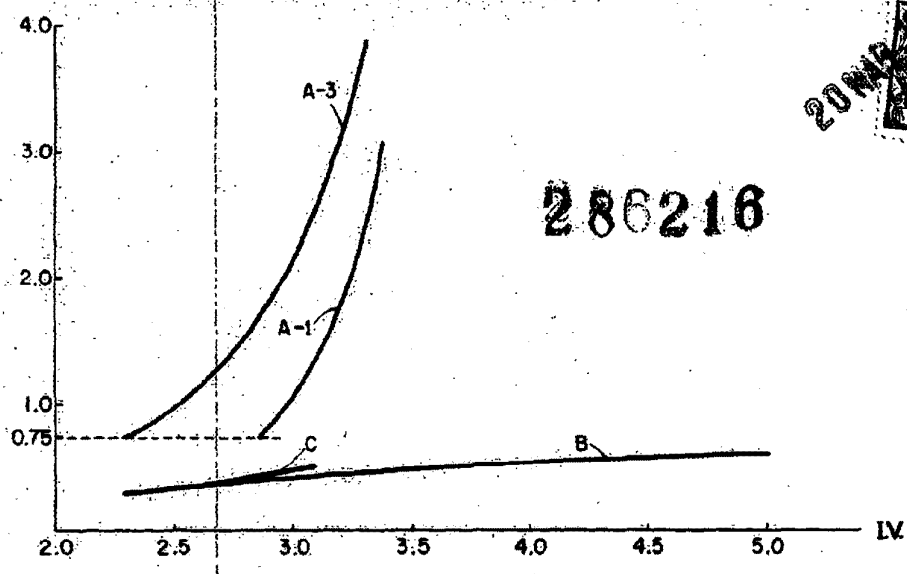


FIG. 1

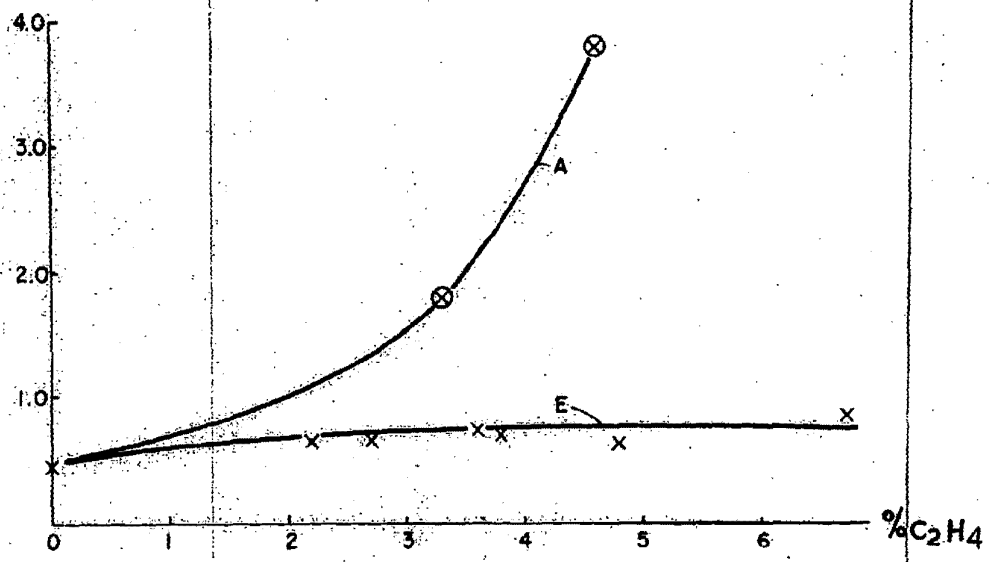


FIG. 2

Alberto de Elzabete
Pisa