

25 MAY. 1963

P. 24.346

P. 4.088 Sp II



286438

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 26 de marzo de 1963, con el nº 286.438

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIPROPILENO MODIFICADO"

Este invento se refiere a un polipropileno modificado que tiene propiedades mejoradas y a un procedimiento para su producción.

5 El polipropileno es un nuevo polímero termo-
plástico que ha alcanzado recientemente importancia comercial.
Se obtiene polimerizando propileno a temperatura comprendidas
entre unos 20º C. y unos 150º C. y presiones por debajo de
unos 35 Kg/cm² man., en presencia de catalizadores que se
designan de modo general con el nombre de catalizadores de
10 polimerización de baja presión y se forman a partir de un



haluro de metal de transición y un compuesto organo-metálico. Escogiendo convenientemente el catalizador y las condiciones operatorias, se puede obtener un polímero estereoespecífico.

5 El polipropileno, cada segundo átomo de carbono es asimétrico, estando unido no sólo a un átomo de cadena carbonada por cada lado sino también a un hidrógeno y un grupo metilo. Cuando se supone una parte de la cadena de polipropileno dispuesta de tal modo que los átomos de hidrógeno de los grupos $-CH_2-$ están en un plano dado, 10 pueden imaginarse las siguientes disposiciones: (1) todos los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono asimétricos están por encima de dicho plano y todos los grupos metilo unidos a los carbonos asimétricos por debajo de dicho plano, o viceversa; (2) los átomos de hidrógeno y los grupos metilo de átomos de carbono asimétricos consecutivos están 15 en planos opuestos entre sí; (3) el orden en que los átomos de hidrógeno y los grupos metilo está por encima y por debajo del plano es arbitrario. Estas disposiciones posibles han recibido los nombres de "isotáctica", "sinodiotáctica" y "atáctica", respectivamente. 20

En la bibliografía se han descrito varios catalizadores de polimerización estereoespecífica. Entre estos se incluyen los catalizadores que producen polipropileno caracterizado por una elevada proporción de contenido isotáctico. El presente invento se refiere a polipropileno 25 isotáctico modificado, mejorado, y a su preparación.

Es difícil, si no imposible, polimerizar propileno hasta dar un polímero que tenga estructura isotáctica 100%. Pero se pueden producir, con catalizadores prácticos 30 comercialmente, polímeros que tengan una proporción ex-



traordinariamente alta de segmentos que son completamente isotácticos. Las propiedades que están asociadas con una alta isotacticidad del polipropileno son un elevado grado de cristalinidad o cristalizabilidad, y una elevada proporción de material que no es soluble en disolvente hidrocarbonado a temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas. El polipropileno muy isotáctico tiene las características convenientes de poseer una gran resistencia a la tracción y una dureza sustancial. Todas estas propiedades disminuyen al disminuir el contenido isotáctico. Un inconveniente del polipropileno dentro de los límites comerciales de isotacticidad es su fragilidad y su baja resistencia al impacto a temperaturas relativamente bajas, tales como de 0°C. y menores. Esto obstaculiza gravemente la aplicabilidad de polipropileno altamente isotáctico, por ejemplo para vasijas o recipientes que durante el uso puedan estar sujetas a choque mecánico, particularmente a temperaturas ambientes bajas. La resistencia al impacto a 20°C y mayores temperaturas, es moderadamente buena para polipropileno de isotacticidad moderadamente alta, pero disminuye al aumentar la cristalinidad.

Las propiedades del polipropileno resultan también afectadas por su peso molecular. La cantidad que usualmente se emplea como indicación del peso molecular del polipropileno es la denominada viscosidad intrínseca (V.I.), medida en decalina a 150°C y expresada en dl./gr. La viscosidad intrínseca de polipropileno isotáctico puede variar desde 0,3 o menos hasta 20 o más. La viscosidad intrínseca de las calidades de polipropileno para usos generales está comprendida en general entre 2 y 3,5. Las calidades de polipropileno que han de trabajarse para obtener artículos por moldeo de



inyección, conviene que tengan una viscosidad intrínseca comprendida entre 2,3 y 2,5, mientras que, para la producción de tuberías, son satisfactorias viscosidades intrínsecas del orden de 5.

5 La resistencia del polipropileno al impacto se determina convenientemente por el Método Standard ASTM D 256-56 para resistencia al impacto de plásticos, empleando el ensayo de tipo Izod (Método A), cuyo ensayo mide la energía consumida por un péndulo para romper con un golpe una
10 tira de prueba entallada standard, expresándose los resultados como kgm/cm. de muesca. Para medir la resistencia al impacto a 0°C, tal como se emplea en esta Memoria descriptiva, se acondiciona la muestra de ensayo, por lo menos durante 4 horas, en una papilla de agua de hielo y se coloca sobre
15 la máquina de impacto y se ensaya dentro de un plazo de 30 segundos, preferiblemente dentro de los 10 segundos después de retirarla del baño frío.

 La resistencia al impacto a baja temperatura del polipropileno aumenta al aumentar la viscosidad intrínseca. Por consiguiente, puede obtenerse polimero de resistencia al impacto moderadamente alta, incluso a isotacticidad muy elevada, si se quiere llegar a una V.I. bastante alta. Sin embargo, el producto de alta V.I. presenta dificultades en el proceso de fabricación, y, por tanto, puede no ser
20 aceptable comercialmente o no sostener la competencia.

 El problema que condujo a este invento fué la necesidad de disponer de un producto de polipropileno que retuviera una parte sustancial de la elevada resistencia a la tracción que va asociada con la alta isotacticidad y que,
25 no obstante, tuviera una resistencia al impacto extraordina-



riamente alta a bajas temperaturas, y también un peso molecular dentro de los límites convenientes desde el punto de vista comercial.

Según el presente invento, se prepara un polipropileno modificado por un procedimiento que comprende copolimerizar propileno con cantidades sólomente suficientes de etileno para proporcionar la cantidad deseada de etileno combinado en el polipropileno modificado final dentro de los límites comprendidos entre 1 y 8% en peso, basado en el polipropileno modificado final, por contacto con un sistema catalítico altamente estereoespecífico hasta que la concentración de copolímero en la mezcla de reacción es no mayor de 10% de la concentración final del polipropileno modificado, y continuar después la polimerización por nueva adición de propileno como único monómero polimerizable a la misma mezcla de reacción en condiciones que normalmente conducen a la producción de un polipropileno altamente cristalino, hasta que la concentración del producto está al nivel final deseado, y parar luego la reacción de polimerización y recuperar el polipropileno modificado así obtenido.

El procedimiento del invento proporciona un polipropileno modificado que está constituido en la proporción de 90 por ciento, por lo menos, en peso, de cadenas de polipropileno altamente isotácticas ininterrumpidas por etileno y que tiene unidas al extremo de, por lo menos una parte de las moléculas de polipropileno, una porción de copolímero etileno-propileno, siendo la cantidad total de etileno combinado en el polímero del orden de 1-8% en peso basado en el polímero total.

El polipropileno modificado preparado de acuerdo



con el procedimiento del presente invento se caracteriza por resistencia al impacto a baja temperatura mejorada y por retención de una resistencia a la tracción satisfactoria, a viscosidades intrínsecas dentro de los límites de 2 a 6 dl./gr. teniendo más específicamente una resistencia límite a la tracción (medida a 0,50 cm./min.) de por lo menos 210 kg./cm², y un valor de impacto Izod medido a 0°C de por lo menos de 0,1 kgm./ 2,54 cm. muesca a valores de V.I. comprendidos entre 2 y 3 dl./gr., de por lo menos 0,14 kgm./ 2,54 cm. muesca a valores de V.I. entre 3 y 3,5 dl./gr.; y de por lo menos 0,28 kgm./2,54 cm. muesca a valores de V.I. por encima de 3,5 dl./gr.

Antes de continuar la polimerización por nueva adición de propileno como único monómero polimerizable, conviene eliminar de la mezcla de reacción la totalidad del monómero etileno que no ha reaccionado que queda de la copolimerización etileno-propileno. Esta eliminación de monómero etileno que no ha reaccionado se efectúa preferiblemente evacuando el espacio de vapor del reactor mientras se mantiene la mezcla de reacción líquida en condiciones de reacción que aseguren la conversión completa de monómeros a copolímero. Posteriormente, se añade propileno y se continúa la polimerización en presencia de propileno como único monómero polimerizable hasta que el contenido de etileno polimerizado del polipropileno modificado total está dentro de los límites bajos deseados.

Durante la fase de copolimerización del proceso de polimerización total conviene copolimerizar propileno con cantidades de etileno únicamente suficientes para proporcionar la cantidad deseada de etileno combinado en el



polipropileno modificado final dentro de los límites de 2 a 5% en peso, basado en el polipropileno modificado final. Como el polipropileno modificado obtenido de acuerdo con el procedimiento del presente invento está constituido por lo menos por 90%, aproximadamente, en peso, de cadenas de polipropileno muy isotáctico ininterrumpidas por etileno y que tienen unidas al extremo de una parte, por lo menos, de las moléculas de polipropileno una porción de copolímero etileno-propileno, estando comprendida la cantidad total de etileno combinado en el polipropileno modificado total entre 1 y 8%, preferiblemente entre 2 y 5%, en peso, la cantidad de etileno combinado en dicho copolímero de etileno-propileno está entre los límites de 10 y 80%, preferiblemente entre 20 y 50% en peso, basado en el copolímero etileno-propileno.

El procedimiento de polimerización puede ponerse en práctica con un sistema catalítico altamente estereoespecífico cualquiera, de los cuales se ha descrito en la bibliografía una gran variedad. Son catalizadores efectivos conocidos especies o modificaciones de los catalizadores denominados de Ziegler que están constituidos, en líneas generales, por 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 Mendeleev, y un elemento de los Grupos I-III o aleación o hidruro o devidado orgánico que tenga un enlace organometálico. Pueden seleccionarse catalizadores adecuados por las referencias que figuran en las listas de las páginas 350 a 361 de "Linear and Stereoregular Addition Polymers", de Gaylord y Mark, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.

286438



Los catalizadores de máxima efectividad para la producción de polipropileno isotáctico conocidos hasta la fecha son los que contienen tricloruro de titanio y ciertos aluminio-alcoholes o haluros de aluminio-alcoholo. El tricloruro de titanio empelado en dichos catalizadores puede resultar de la reducción de tetracloruro de titanio durante la preparación del catalizador. En la preparación de catalizadores particularmente muy estereoespecíficos, se obtiene tricloruro de titanio reduciendo tetracloruro de titanio por contacto con aluminio-trietilo u otro aluminio-trialcoholo, y empleando después el producto de reacción total de esta primera fase de reacción con suficiente aluminio-trietilo o cloruro de aluminio-dietilo para llegar a una relación molar total de aluminio a titanio de 1:1, por lo menos. Las relaciones molares de aluminio a titanio preferidas están entre los límites de 2:1 y 3:1, pero, algunas veces, se emplean relaciones que llegan hasta 4:1 o 5:1 y, si se desea, pueden emplearse relaciones todavía más altas.

Las condiciones en que tiene lugar la reacción son las corrientes para la polimerización de propileno. La presión está comprendida generalmente entre la atmosférica y 35 kg./cm². y, en parte, es función de la temperatura y del disolvente que se emplee. La temperatura está comprendida entre los límites de 0 y 120°C, y preferiblemente entre 25 y 70°C. A temperaturas menores dentro de estos límites, la isotacticidad del producto es mayor, pero la velocidad de reacción es menor, y, cuando haya que elegir una temperatura de reacción hay que encontrar una solución de compromiso entre estos dos efectos. Una temperatura particularmente conveniente está comprendida en general entre 50°C y 60°C.



La reacción se realiza en un medio disolvente en fase líquida. El medio disolvente puede ser cualquier hidrocarburo desde propano hasta fracciones parafínicas de los límites de ebullición de gasolina o queroseno.

5 En la mezcla de reacción puede haber presentes compuestos que modifiquen la acción del catalizador. Por ejemplo, puede añadirse hidrógeno o cinc-dietilo u otro cinc-alcoholo para limitar el peso molecular del polímero. Pueden añadirse compuestos que tienden a aumentar la cristalinidad del polímero, por ejemplo, fosfito de tributilo, acetato de etilo, o dimetilformamida. Se ha dado a conocer el empleo de estos y de otros aditivos, y pueden emplearse en cantidades y maneras conocidas para alcanzar los efectos apetecidos.

10 El momento en que han de terminarse las reacciones de copolimerización y homopolimerización para obtener un polipropileno modificado que tenga el contenido de etileno deseado puede determinarse por la experiencia adquirida en otros ensayos bajo una serie de condiciones dadas, o bien puede determinarse tomando una muestra de la mezcla de reacción y determinando el contenido de etileno del polímero en cualquier tiempo dado.

15 La reacción se termina por un procedimiento bien conocido, p.ej. añadiendo un líquido polar, tal como un alcohol, sobre la mezcla de reacción, y el polipropileno modificado se sigue tratando del modo bien conocido ya para la producción de polipropileno.

20 El procedimiento del invento puede ponerse en práctica de modo continuo o discontinuo. Una característica del procedimiento para la producción de polipropileno



modificado de este invento es que la homopolimerización y la copolimerización se realizan ambas con el mismo catalizador. Entre las dos fases de reacción no interviene ninguna fase de descomposición de catalizador. Si se han de realizar las dos fases en vasijas separadas, la masa de reacción que se traslada contiene el polímero y el catalizador.

El procedimiento de polimerización continua puede realizarse convenientemente de modo continuo en una pluralidad de reactores que trabajan con flujo en serie de mezcla de reacción desde un reactor al siguiente, y que tienen alimentación olefínica separada a cada uno de los reactores. Al modificar dicho procedimiento para preparar el producto de este invento, la homopolimerización de la polimerización de propileno se realiza en todos los reactores en serie menos en el primero y , en dicho reactor, se carga y se copolimeriza una mezcla de etileno y propileno. Si se desea, pueden emplearse únicamente dos reactores: el primero, para producir copolímero etileno-propileno y el segundo, para completar la polimerización por homopolimerización de propileno. Al poner en práctica el procedimiento con una pluralidad de reactores, se controla la copolimerización de etileno y propileno de manera que se asegure la conversión completa de monómeros a copolímeros antes de introducir la mezcla de reacción en el segundo reactor. La manera de controlar la adición del etileno para conseguir el producto de este invento depende del tipo de sistema de reacción que se emplee. Es sabido que el etileno es mucho menos soluble en disolventes hidrocarbonados parafínicos que el propileno. Por otra parte, la velocidad de polimerización de etileno en presencia de



5 catalizadores estereoespecíficos es mucho mayor que la velocidad de polimerización de propileno. Estos dos factores, actuando en oposición mutua, permiten un control razonable de la polimerización. La relación de etileno a propileno en la zona de reacción final de un procedimiento continuo conviene que esté entre 0,01: 1 y 1:1.

10 Si se desea, pueden mezclarse con el polímero, por métodos en sí ya conocidos, inhibidores de oxidación o termo-estabilizadores, estabilizadores contra ultravioleta aditivos promotores de flujo aditivos de deslizamiento, aditivos antistáticos, pigmentos o cargas.

15 Es particularmente ventajoso incorporar en el polipropileno modificado de este invento una pequeña cantidad de un agente modificador de cristal es de la clase conocida de modo general con el nombre de agentes nucleantes. La adición de una pequeña cantidad de tales materiales conduce a un nuevo incremento sustancial en la resistencia del producto al impacto a bajas temperaturas. Son particularmente útiles como agentes nucleantes para este fin ciertos ácidos carboxílicos, sus anhídridos y sus sales de aluminio. Los ácidos carboxílicos particularmente convenientes pueden clasificarse como sigue:

25 (a) ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos o sus anhídridos, denominados aquí para abreviar compuestos de tipo ácido dicarboxílico.

(b) ácido monocarboxílicos que contienen estructuras anulares o sus anhídridos;

(1) ácidos monocarboxílicos que tienen

30 el grupo carboxilo unido a un átomo de carbono anular o sus anhídridos (denomi-



nados aquí para abreviar compuestos de tipo ácido benzoico);

(2) ácidos monocarboxílicos que tienen el grupo carboxilo unido a un átomo de carbono alifático y el anillo unido al mismo átomo de carbono alifático o a otro (denominados aquí para abreviar compuestos de tipo ácido arilalcanoico).

Las sales de aluminio de estos ácidos que pueden emplearse pueden ser sales de aluminio neutras de los ácidos o pueden ser sales básicas que tiene hasta dos grupos OH por átomo de aluminio.

Entre los agentes nucleantes típicos figuran entre otros ácido glutárico, adipico, difenilacético, ácido p-terc.butilbenzoico, anhídrido benzoico, ácido beta-beta-difenilpropiónico, benzoato de aluminio terc.-butilo y succinato de aluminio.

La eficacia de los agentes nucleantes de tipo ácido o anhídrido se consigue sólo en productos poliméricos que contengan por lo menos una pequeña cantidad de residuo catalítico. Para que los agentes nucleantes de tipo ácido arriba descritos sean completamente eficaces, es preciso que el polímero contenga por lo menos 50 ppm. del residuo de uno al menos de los componentes del catalizador, calculadas como el correspondiente compuesto de metal de transición o compuesto organo-alumínico. Las sales de aluminio son igualmente eficaces en polímeros que no contengan en absoluto ningún residuo de catalizador.

Las concentraciones convenientes de los agentes nucleantes ácidos arriba citados en el polipropileno

285438



A

modificado de este invento están comprendidas entre los límites de 0,05 y 5% en peso. Un límite de concentración inferior preferido es el de 0,1% en peso aproximadamente. Los compuestos ácidos de máxima eficacia se emplean preferiblemente en concentraciones por debajo de 1%. p.ej. entre 0,1 y 0,5 o hasta 0,8% en peso. Pueden emplearse compuestos ácidos menos eficaces en cantidades hasta de 1 o 2% en peso. Las sales aluminicas de ácidos carboxílicos son eficaces en concentraciones menores que los ácidos mismos. Las concentraciones convenientes están comprendidas entre los límites de 0,0001 y 1% en peso. Un límite de concentración inferior preferido es el de 0,001% aproximadamente. Los compuestos de máxima eficacia se emplean preferiblemente en concentraciones por debajo de 0,5%, p.ej. entre 0,001 y 0,3 o hasta 0,5%. Pueden emplearse otros compuestos en cantidades hasta de 1%. El polipropileno modificado producido por el procedimiento del presente invento puede transformarse por cualquiera de los métodos conocidos por sí mismos en hojas, películas, fibras, tubos, filamentos, barras, varillas o moldeos sólidos como artículos de fabricación.

EJEMPLO

En una vasija de presión agitada, de 12 litros, se coloca una mezcla de 6 l. (litros) de heptano, 24 milimoles de tricloruro de titanio y 84 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo. El tricloruro de titanio empleado se prepara convenientemente por medio de reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metálico o por medio de aluminio-trietilo. La vasija se lleva a una temperatura de 45°C. y se introduce propileno en dicha vasija hasta que se han añadido 300 gramos, con el fin de llevar la presión en el

286438



interior de la vasija hasta 3,16 kg./cm². Posteriormente se continúa la adición de propileno a razón de 5 gr. por minuto y se inicia la adición de etileno a razón de 5 gr. por minuto.

Después de que se han añadido 27 gr. de etileno a lo largo de un período de 8 minutos, se interrumpe la adición de etileno. Al cabo de otro minuto más, se interrumpe la adición de propileno. Al llegar a este punto, la cantidad total de propileno añadida es 345 gr. Se agita la vasija y se mantiene

a 45°C. durante 16 minutos contados a partir de la primera adición de propileno. Posteriormente se abre la vasija para que quede a la presión atmosférica, se inunda con nitrógeno durante 10 minutos y se mantiene bajo presión positiva de nitrógeno durante 30 minutos a una temperatura de 45°C. Du-

rante este período, cualquier monómero que haya quedado retenido en la mezcla de reacción se convierte en copolímero.

Luego se comienza una nueva adición de propileno añadiendo 200 gr. para llevar la presión en el interior de la vasija nuevamente hasta una presión de 3,16 kg./cm². man. Se continúa la adición de propileno a razón de 10 gr. por minuto.

Al cabo de 5 minutos, se inicia la adición de hidrógeno para controlar el peso molecular. Se añade un total de 650 gr. de propileno a lo largo de un período de 40 minutos. Entonces se descompone el catalizador presente en la mezcla de reacción mediante adición de 6 litros de isopropanol que contiene

50 cm³ de HCl acuoso concentrado, después de lo cual se separa el polímero de la papilla de reacción filtrando y luego se lava hasta que se le libera de residuos catalíticos.

El polipropileno modificado recuperado



tiene las siguientes propiedades:

	Contenido de etileno, % en peso	2,2
	Viscosidad intrínseca, dl./gr.	3,1
	Resistencia a la tracción límite	
5	en kg./cm ² (medida a 0,5 cm/min).	247
	Elongación en el límite, %	15
	Resistencia al impacto, entellado	
	Izod, kgm./ 2,54 cm. muesca	
	a 23 ^o C	0,73 engoz-
10		nado)
	a 0 ^o C	0,17
	Dureza, Rockwell M	11
	Insolubilidad en heptano hirviente, %	82

Se incluye la Tabla siguiente con el fin de
15 comparar las propiedades favorables del polipropileno modificado, preparado según se ha descrito en el Ejemplo, con otros varios productos. En esta Tabla, el producto B es polipropileno isotáctico sin modificar, preparado sin adición de ningún otro monómero. Los productos C-1 y C-2 se prepararon
20 mediante un procedimiento de polimerización en bloque de tipo corriente, en el que se interrumpía periódicamente la polimerización de propileno, por adición de etileno que se quería copolimerizar, con propileno, durante un breve período, después de lo cual se interrumpía nuevamente la adición de
25 etileno. La adición periódica de etileno se realizó añadiendo 1 parte de etileno cada vez después de haber añadido unas 25 partes de propileno; se hicieron por lo menos seis adiciones separadas de etileno durante cada prueba; los polímeros de bloque finales C₁ y C₂ contenía 2,3 y 2,5% de etileno, respectivamente. Los productos D-1 a D-9 eran mezclas de polipro-

30



pileno no modificado altamente cristalino con copolímero etileno-propileno. Las mezclas se prepararon recubriendo polvo de polipropileno con una solución del copolímero, secando y moliendo luego sobre un molino de rodillos durante 3 minutos a 180-200°C.

Por los datos de la Tabla, se ve que puede prepararse fácilmente un producto de polipropileno modificado, de acuerdo con este invento, dotado de alta resistencia al impacto, a viscosidades intrínsecas bajas.

TABLA

<u>Método</u>	<u>Producto</u>	<u>Resistencia en el límite en kg./cm² (medida a 0,09 cm/min.)</u>	<u>Etileno % en peso</u>	<u>Resistencia al impacto Izod, a 0°C., kgm./2,54 cm. muesca</u>
<u>Viscosidad intrínseca (dl./gr.)</u>				
Este invento	A	247	2.2	2.2 2.9 3.1 4.8
Polipropileno isotáctico sin modificar	B		0	0,03 0,05 0,08
Polimerización en bloque periódica	C-1	265	2.3	0,05
	C-2	256	2.5	0,45 0,06

<u>Mezcla de copolímero etileno-propileno y polipropileno isotáctico sin modificar</u>	<u>Copolímero etileno en partes p. Copolímero, % cien c.</u>	<u>Resistencia al impacto Izod, a 0°C., kgm./2,54 cm. muesca</u>
D-1	43	0,09
D-2	53	0,09
D-3	41	0,10
D-4	43	0,09
D-5	53	0,09
D-6	77	0,12
D-7	65	0,08
D-8	65	0,11
D-9	65	0,11

25
0,11



280438



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el día 28 de marzo de 1962, bajo el nº 183.145 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

10

1.- Un procedimiento para preparar un polipropileno no modificado, que comprende copolimerizar propileno solo con cantidades suficientes de etileno para dar la cantidad deseada de etileno combinado en el polipropileno modificado final, dentro de los límites de 1 a 8% en peso referidos al polipropileno modificado final, por contacto con un sistema catalítico muy estereoespecífico hasta que la concentración de copolímero en la mezcla de reacción no sea mayor del 10% de la concentración final del polipropileno modificado y continuar luego la polimerización por ulterior adición de propileno como único monómero polimerizable a la misma mezcla de reacción en condiciones que normalmente conducen a la producción de un polipropileno muy cristalino hasta que la concentración del producto está al valor final deseado y detener luego la reacción de polimerización y recuperar el polipropileno modificado así producido.

15

20

25

2.- Un procedimiento según el punto 1 en el cual todo el monómero de etileno que queda sin reaccionar se elimina de la mezcla de reacción antes de que se continúe la polimerización por adición ulterior de propileno como único monómero polimerizable.

30



3.- Un procedimiento según el punto 2 en el cual todo el monómero de etileno que queda sin reaccionar se retira de la mezcla de reacción evacuando el espacio de vapor del reactor y manteniendo la mezcla líquida de reacción en condiciones de reacción para asegurar la conversión completa de monómeros de etileno y propileno en el copolímero.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3 en el cual, durante la copolimerización de etileno y propileno están presentes sólo cantidades suficientes de etileno para dar la deseada cantidad de etileno combinado en el polipropileno modificado final en la escala de 2 a 5% en peso, referida al polipropileno modificado final.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4 en el cual el sistema catalítico estereoespecífico es un sistema catalítico 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 Mendeleiev y un elemento de los grupos I a III o una aleación o un hidruro o un derivado orgánico que contiene un enlace organometálico.

6.- Un procedimiento según el punto 5 en el cual el sistema catalizador estereoespecífico comprende tricloruro de titanio y un aluminio trialcohilo o aluminio alcohilo haluro.

7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6 en el cual la copolimerización y la subsiguiente polimerización se realiza a una temperatura entre 25 y 70°C. de preferencia entre 50 y 60°C.

8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 7 en el cual la polimerización se efectúa de una manera continua en una pluralidad de reactores operados con



paso en serie de la mezcla de reacción de un reactor al siguiente y alimentación separada de olefina a cada uno de los reactores, gobernándose la polimerización de tal manera que la homopolimerización del propileno se realiza en todos los reactores salvo el primero y que la copolimerización del propileno y etileno solo se realice en el primer reactor, y, si se desea, en la sección de transporte entre el primer y el segundo reactor, para asegurar una conversión completa del etileno y el propileno a copolímero antes de que la mezcla de reacción sea introducida en el segundo reactor.

9.- Un procedimiento según el punto 8 en el cual la relación de etileno y propileno en el primer reactor está dentro de los límites de 0,01:1 a 1:1.

10.- Un procedimiento para preparar un polipropileno modificado.

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

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

Madrid,

25 MAY. 1963

P.A.

Alberto de Euzkadi
Por Firmar

286438