

345038



14 SEP 1961

345038

PATENTE DE INVENCION

O. Z. 24 479.

345,038

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la fabricación de  
cuerpos moldeados a base de polímeros  
de propileno"

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entida  
dad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República  
Federal Alemana.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.

La presente invención se refiere a polímeros  
del propileno transformables en objetos moldeados según  
los procedimientos de moldeo por inyección o extrusión  
y a los que se puede conferir propiedades de aplicación  
5: particularmente ventajosas, sometiéndolos a un proceso

345038



posterior de estirado.

- Los polímeros de propileno obtenibles según los procedimientos de polimerización del propileno - usuales en la técnica industrial, contienen componentes cristalinos y amorfos. Según una teoría sostenida por muchos científicos, estos polímeros deben su capacidad de cristalización a ciertas regularidades estructurales de las moléculas en las cadenas, las cuales se designan con el nombre de "isotácticas". En cuanto a los componentes "atácticos", se supone que son ellos que constituyen la fase amorfa y que ello explica su fácil solubilidad en disolventes. Los polímeros del propileno del tipo llamado isotáctico han mostrado tener las propiedades exigidas de materias primas plásticas apropiadas para la fabricación de objetos moldeados, tales como piezas inyectadas, películas o fibras.
- 5.
- 10.
- 15.

- Hasta ahora, se ha considerado necesario mantener lo más reducido posible el contenido de los polímeros en componentes solubles. Por este motivo, se ha dirigido la polimerización del propileno hacia la formación de polímeros con un contenido lo más elevado posible en componentes isotácticos, es decir, componentes insolubles especialmente en n-heptano en estado de ebullición. Además, se solía someter los polímeros terminados a procedimientos de eliminación de los catalizadores contenidos en los productos de la polimerización, con los que se lograba a la vez, una disminución del contenido en componentes solubles. Sin embargo, al someter los polipropilenos así obtenidos a los procesos de transformación en cuerpos moldeados usuales en la industria trans
- 20.
- 25.
- 30.

- 3 -  
345038



formadora de plásticos termoplásticos, se ha mostrado que exigen temperaturas y presiones relativamente elevadas, es decir, las condiciones bajo las que es necesario trabajar, son considerablemente más severas que las aplicadas generalmente en la transformación de poliolefinas. Dichas dificultades han conducido al desarrollo de procedimientos para la producción de polipropilenos más fáciles de transformar, basados en la degradación de las moléculas del polímero a temperaturas relativamente elevadas. Sin embargo, estos procedimientos son complicados y costosos, además de proporcionar productos cuyas propiedades no satisfacen en todos los aspectos.

Encontróse sin embargo, que se obtienen objetos moldeados de propiedades extraordinariamente ventajosas, mediante el moldeo de polímeros de propileno en estado termoplástico y enfriamiento de los objetos moldeados obtenidos, si para este fin, se parte de polímeros del propileno que contienen, por lo menos, un 15% en peso de componentes solubles en n-heptano.

Por polímeros del propileno se entienden, para los efectos de la presente invención, los homopolímeros del propileno y sus copolímeros con otras olefinas, por ejemplo, etileno o buteno-1, que contengan, por lo menos, un 90 % de propileno incorporado por polimerización. Son particularmente apropiados los polímeros de propileno obtenidos según los procedimientos de polimerización en fase gaseosa, entendiéndose por tales, aquellos procedimientos en los que el propileno monómero es polimerizado en ausencia de disolventes o dispersantes, es decir, en fase

345038



- gaseosa. En particular, son apropiados aquellos polímeros de propileno obtenidos por polimerización en fase gaseosa con un rendimiento del catalizador superior a 10.000 partes de polímero/parte de catalizador, o sea,
5. que contienen menos de 100 ppm de cenizas aproximadamente. El mencionado rendimiento del catalizador se refiere al complejo de metal pesado contenido en el catalizador, por ejemplo  $\left[ \text{TiCl}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 \right]$ . Los polímeros así obtenidos contienen menos de 20 ppm de titanio y
10. menos de 60 ppm de cloro. Su contenido en componentes solubles en n-heptano debe ascender al 15 % como mínimo; en la mayoría de los casos, no ofrece, sin embargo, ventajas ulteriores un contenido en componentes solubles superior al 35 %. Se opera preferentemente con polímeros
15. cuyo contenido en componentes solubles en n-heptano está comprendido entre el 20 y 30 % en peso, entendiéndose por "componentes solubles en n-heptano" siempre la proporción en peso de los polímeros, soluble en n-heptano calentado hasta la ebullición, a presión normal. Para el
20. procedimiento de la presente invención, son apropiados en primer lugar, los polímeros cuya viscosidad intrínseca o límite está comprendida entre 3 y 15 (dl/g), preferentemente entre 6 y 8 (dl/g).

- Los polímeros pueden someterse a los procesos
25. de moldeo como tales o en mezcla con otras sustancias. Los compuestos de moldeo a base de los polímeros del propileno a emplear conforme a la presente invención (por regla general, en forma de polvo) pueden contener, por ejemplo, pigmentos, estabilizantes, productos de protección
30. contra el envejecimiento, rellenos o también otras

345038

14 SEP 1957



materias plásticas, tales como, por ejemplo, polietileno lineal, polietileno de alta presión o poli(cloruro de vinilo).

5. Por "moldeo en estado termoplástico y enfriamien  
to de los objetos moldeados" se entienden, para los efec  
tos de la presente invención, los procedimientos de mol  
deo por inyección y extrusión, usuales en el campo de la  
transformación de los plásticos. Es decir: los objetos  
moldeados terminados pueden presentar dimensiones mayo  
res en una dirección que en otras, lo cual es el caso,  
10. por ejemplo, en los filamentos, fibras, cintas, pelícu  
las, o cuerpos perfilados, por ejemplo tubos,

15. En comparación con los polímeros de propileno  
convencionales, los polipropilenos de la presente inven  
ción, con un contenido relativamente elevado en componen  
tes solubles, son mucho más fáciles de transformar y se  
distinguen, además, por una resiliencia considerablemente  
mejorada. En la tabla 1, se compara la moldeabilidad de  
20. diferentes polipropilenos, utilizando como magnitudes de  
medición el momento de giro del husillo  $M_D \sqrt{\text{Kg.m}}$  a un nú  
mero constante de revoluciones del husillo, por un lado,  
y la potencia motriz específica  $A_S \sqrt{\frac{\text{Kg m/sec}}{\text{Kg / sec}}}$ , por el  
otro lado.

T A B L A 1

25.

	L $[\%]$	$[\eta]$ antes	$[\eta]$ después	$M_D$ $[\text{Kg.m}]$	$A_S$ $[\frac{\text{Kg m/sec.}}{\text{Kg / sec.}}]$
	25,0	3,49	2,94	0,78	7,76
	3,5	2,87	2,67	1,04	9,12
30.	4,0	2,22	-	0,86	7,47

14 SEP 1964

345038

En la columna 1, se indica el contenido en componentes solubles en n-heptano, expresado en % en peso; en las columnas 2 y 3, se dan los índices de viscosidad intrínseca antes y después del moldeo en la extrusionado

5. ra de medición.

La resiliencia se ensayó por medio de un ensayo llamado de perno de caída. Dicho ensayo consiste en hacer caer un perno de peso constante, desde diferentes alturas, sobre el centro de laminillas circulares moldeadas por inyección o compresión. En la tabla 2, se comparan las energías de rotura, expresadas en  $[kg \cdot cm]$ , a  $+ 20^{\circ}C$ .

10.

T A B L A 2

L [%]	$[\eta]$	Plancha moldeada por inyección	Plancha moldeada por compresión
25,0	4,5	308,0	208
<1	4,2	3,25	127

15.

La pieza moldeada por inyección acusa diferencias considerables, mientras que en la plancha moldeada por compresión, las diferencias son, comparativamente, mucho menos marcadas.

20.

Los valores indicados en la tabla 2 se refieren a homopolipropilenos. A temperatura ambiente, se observa pues, en este material una energía de rotura en dos magnitudes mayor, y a  $0^{\circ}C$ , el valor correspondiente es todavía superior en el factor 10. En cambio, a  $- 20^{\circ}C$ , ya no existen prácticamente diferencias en el homopolímero.

25.

Gracias a su fluidez relativamente favorable, los polímeros de propileno son, por ejemplo, extraordinariamen

30.



te fáciles de transformar según el procedimiento de moldeado por inyección. Los cuerpos moldeados pueden someterse a un tratamiento térmico, que consiste en dejarlos en reposo a temperaturas comprendidas, por ejemplo, entre 100 y 160°C, en cuyo caso se observa un depósito de pequeñas cantidades (menos de un 1 % en peso) de componentes muy solubles de peso molecular muy bajo, en la superficie de los cuerpos moldeados. Estos componentes exudados, cuya cantidad, como se ha dicho, es mucho menor que la proporción de componentes solubles en n-heptano, son fáciles de quitar de la superficie de los objetos moldeados. Al repetir el tratamiento térmico mencionado, la formación de dichos depósitos es considerablemente menor, o bien, cesa completamente. Los cuerpos moldeados así obtenidos no sólo se distinguen por sus buenas características en cuanto a resiliencia y resistencia a la rotura a temperaturas bajas, sino también por su buena dureza superficial.

Los polímeros de propileno a emplear conforme a la presente invención, son de gran interés en el campo de la fabricación de objetos moldeados estirados en una o dos direcciones, por ejemplo, hilos, fibras, cintas o películas. Los polímeros tienen excelentes propiedades de flujo.

Los filamentos, cintas o películas fabricadas siguiendo el procedimiento objeto de la presente invención, son fáciles de estirar a temperatura ambiente, proceso cuya realización presenta enormes dificultades en el caso de polipropilenos con proporciones reducidas de componentes solubles. Los hilos, cintas y películas estirados obtenibles a partir de los polímeros de propileno de la pre

- 8 -  
345038



- sente invención no se diferencian prácticamente en sus características mecánicas de objetos moldeados a base de polipropilenos con contenidos reducidos en componentes solubles. Los cuerpos moldeados obtenidos según el
5. presente invento se distinguen, además, por su resiliencia extraordinariamente elevada a temperaturas bajas. En efecto, sorprende el hecho de que estos cuerpos moldeados, a pesar de la gran cantidad de componentes solubles en el material de partida, poseen una buena estabilidad dimensional al calor y que también la dureza de sus superficies es suficiente para la mayoría de los usos a que estén destinados. Sorprende además la falta absoluta de pegajosidad superficial en las fibras, cintas y películas obtenidas, la cual no era de esperar en vista del
10. elevado contenido en componentes solubles, de los materiales de partida. Ahora bien; los cuerpos moldeados estirados mono o biaxialmente contienen cantidades mucho menores de componentes solubles que el material de partida. Así, al estirar, por ejemplo, un polipropileno con un 35
15. % en peso de componentes solubles, a fibras de 100  $\mu$  de grueso, la proporción soluble es prácticamente la misma en estas fibras que en el material de partida; pero esta proporción se reduce al 15 - 20 % al estirar la fibra hasta 10 - 12 veces su longitud original. Lo mismo ocurre al
20. recocer fibras sin estirar o películas moldeadas por compresión; también en estos casos, la proporción inicialmente elevada de componentes solubles se reduce sensiblemente como consecuencia de la orientación lograda por medio del recocido. De lo anterior se deduce, pues, que debido
25. a la capacidad marcada de cristalización que poseen los
- 30.

345038



componentes solubles, las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados son mejoradas considerablemente durante el estirado o recocado, en comparación con las propiedades correspondientes del material de partida.

5. Se ha descubierto, pues, el hecho sorprendente de que, contrario a la teoría hasta ahora sostenida, se obtienen cuerpos moldeados de propiedades muy ventajosas a partir de polímeros de propileno con un contenido relativamente elevado en componentes solubles, producidos por polimerización en fase gaseosa del propileno con rendimientos elevados del catalizador.

Las partes y tantos por ciento indicados en los siguientes ejemplos, se refieren al peso.

Ejemplo 1:

15. Un polipropileno producido por polimerización, en fase gaseosa, de propileno con un rendimiento del catalizador de 16.000 partes de polímero/parte de  $TiCl_3$ .  $1/3 AlCl_3$ , cuyo contenido en componentes solubles asciende al 35 % y que presenta una viscosidad intrínseca de 8 (dl/g), se transforma, en una extrusora, en una cinta de 20 mm de ancho y 2 mm de grueso. Como consecuencia de la degradación molecular que tiene lugar mientras se verifica la expulsión de la cinta, la viscosidad intrínseca del polímero contenido en la cinta se reduce a 5,5, (dl/g). Esta cinta se estira a temperatura ambiente, hasta 10 veces su longitud inicial, obteniéndose entonces una cinta blanca turbia de 9 mm de ancho y 0,7 mm de grueso, cuya resistencia al desgarramiento asciende a  $35 \text{ kg/mm}^2$ .
- 20.
- 25.
30. Al estirar, a temperatura ambiente, una cinta



345038

fabricada bajo las mismas condiciones, a partir de un polipropileno con un 3 % de componentes solubles, se produjeron estricciones, de modo que al continuar estirando, las cintas se rompieron en dichas zonas.

5. Ejemplo 2:

A partir del mismo material descrito en el ejemplo 1, se fabrica por extrusión, una cuerda de sección circular, con un diámetro de 3,5 mm, aproximadamente.

10. Al estirar esta cuerda hasta 12 veces su longitud inicial, bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, se obtiene una cuerda blanca turbia de aproximadamente 1,5 mm de diámetro. Su resistencia al desgarramiento asciende a  $42 \text{ kg/mm}^2$ .

15. Esta cuerda se sujeta en el bastidor de una raqueta de tenis, con la tensión usual de 22 kg/sección de cuerdas. La tensión de la red de la raqueta resulta inalterada después de varias semanas de juego diario, e incluso al cabo de otros seis meses no se constaban pérdidas de tensión en las cuerdas.

20. Ejemplo 3:

25. A partir de un polímero de propileno, que contiene un 27 % en peso de componentes solubles en n-heptano y 90 ppm de cenizas, y que ha sido obtenido con un rendimiento del catalizador de 20.000 partes de polímero/parte de catalizador, se fabrica, en un dispositivo de extrusión, una película tubular, la cual se estira biaxialmente a una relación de alargamiento superficial de 1:51, obteniéndose entonces una película transparente de 6  $\mu$  de grueso. La superficie de la película, que antes del estirado estaba algo pegajosa, ha perdido esta pegajosi-

30.



dad después de terminado el estirado de la película.

5. Al estirar esta misma película tubular en una sola dirección, hasta 10 veces, aproximadamente, su longitud inicial, se obtiene una película casi transparente de 15  $\mu$  de grueso. En la superficie de esta película no se comprueba pegajosidad. Al someter la película a un ensayo de resistencia al agrietamiento, se producen hendeduras paralelas a la dirección del estirado.

Ejemplo 4:

10. El polímero de propileno descrito en el ejemplo 3 se moldea por extrusión en una extrusora provista de una tobera de ranura ancha, para obtener una película de 400 mm de ancho y 100  $\mu$  de grueso. La película así fabricada presenta una superficie pegajosa.
15. Sin embargo, al someterla a un proceso de estirado biaxial hasta a una relación superficial de 1:50, la película pierde su pegajosidad; su grueso asciende entonces a 5  $\mu$ .

Ejemplo 5:

20. Un polipropileno producido por polimerización en fase gaseosa con un rendimiento del catalizador de 14.000 partes de polímero/parte de  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ , que contiene un 35 % en peso de componentes solubles en n-heptano, cuya viscosidad intrínseca asciende a 6,0
25. (dl/g) y que contiene 107 ppm de cenizas, 16 ppm de titanio y 35 ppm de cloro, se hila a una seda de multifilamentos, la cual se estira en la relación 11:1. La resistencia al desgarramiento de esta seda asciende a 9 (g/den), con lo que es comparable con una seda fabricada a partir de polipropilenos con un contenido redu-
- 30.

345038



cido en componentes solubles. La seda embobinada tiene un brillo excelente, casi metálico; no se comprueba en ella ni la menor pegajosidad.

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 Alemania con el nº B 88 923 de 15 de Septiembre de 1966, acogiendo 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 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS A BASE DE POLIMEROS DE PROPILENO", caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
20. 1.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a base de polímeros de propileno, caracterizado porque se moldean polímeros del propileno en estado termostático que contienen, por lo menos, un 15 % en peso de componentes solubles en n-heptano y menos de
25. 100 ppm de cenizas y que han sido obtenidos por polimerización de propileno en fase gaseosa con un rendimiento del catalizador superior a 10.000 partes de polímero/parte de catalizador, enfriándose a continuación, los objetos moldeados resultantes.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



345038 14 SEP 1961

caracterizado porque el moldeo comprende un proceso de estirado mono o biaxial.

5. 3.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a base de polímeros de propileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

14 SEP 1961

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
a. p. Firmados F. Hernández Rutz