

F.C. 28-7-76



Int. Cl.         C08 F          
430227

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

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen-  
te en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana), por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO DE MOLDEO A  
BASE DE POLIPROPILENO".

-----

Memoria descriptiva

Es sabido que el etileno, el propileno y las  $\alpha$ -olefinas  
superiores, así como sus mezclas, pueden ser polimerizados en  
presencia de catalizadores mixtos organometálicos complejos.  
Para ello se emplean por lo general combinaciones de compues-  
tos de los elementos de los grupos principales 1<sup>o</sup> al 3<sup>o</sup> del -

5

**POOR  
QUALITY**



Sistema Periódico, con otros de los subgrupos 4º al 6º. El peso molecular de los polímeros obtenidos con estos catalizadores en suspensión, solución o en la fase gaseosa, puede ser influenciado dentro de una gama comprendida aproximadamente entre 50.000 y 5.000.000 unidades mediante la adición de sustancias reguladoras apropiadas, así como con ayuda de la temperatura de la reacción. Se conocen sistemas de catalizadores altamente estéreo-específicos que, conduciendo la reacción de manera apropiada, permiten convertir propileno, en hasta más de 95%, en un polímero isotáctico, es decir, cristalizable. Las ventajosas propiedades mecánicas como la alta dureza, rigidez y estabilidad dimensional de objetos consistentes en tal material, se deben al alto grado de cristalinidad. Por otra parte, la relativamente alta temperatura de vitrificación  $T_g$  (=punto termodinámico de transformación de segundo orden) del polipropileno isotáctico a temperaturas bajas tiene como consecuencia un fuerte descenso de la resistencia al choque, a la rotura y a la flexión, que ya se pone de manifiesto a una temperatura inferior a + 10°C. Este inconveniente del polipropileno cristalino ha conducido a mejorar la resistencia al choque a temperaturas bajas, mediante la incorporación de componentes, que no pierden sus propiedades elásticas hasta después de un enfriamiento sustancialmente más fuerte. Para tal modificación mediante la incorporación de elastómeros, se emplean sobre todo caucho de etileno-propileno (APK), así como polietilenos o combinaciones de los dos componentes.

10

15

20

25

30



35 Tales mezclas resistentes al choque, con baja temperatura de fragilidad y consistentes en un copolímero de etileno y propileno sustancialmente cristalino, que contiene un bloque homopolímero de propileno, y en un polietileno sustancialmente lineal, han sido ya descritas (compárese la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.569.351).

40 Otra posibilidad de elevar la resistencia al choque de polipropileno a temperaturas bajas, consiste en obtener "in situ" mezclas con partes de elastómeros de baja temperatura de transición de segundo orden. Para ello se agrega controladamente un comonomero apropiado después, durante o antes de la homopolimerización del propileno, produciéndose un copolímero y/o un segundo homopolímero. Así, por ejemplo, es conocido polimerizar por lo pronto un propileno por sí solo, hasta  
45 que una parte sustancial se ha transformado en polipropileno. Seguidamente se introduce etileno en la mezcla de la reacción, sin eliminar el propileno no polimerizado, de modo que se forman un copolímero de etileno-propileno y polietileno (compárense la patente británica nº 970.479, y las patentes estadounidenses nº 3.301.921, 3.378.607 y 3.454.675). Las mezclas  
50 de polímeros obtenidas de este modo, si bien confieren a las piezas moldeadas producidas a partir de ellas una resistencia al choque aumentada hasta llegar a  $-40^{\circ}\text{C}$ , en cambio deja que desear su dureza.

55 Se ha descubierto ahora que puede obtenerse un com-



60 puesto de moldeo a base de polipropileno, con una excelente resistencia al choque a temperaturas de hasta  $-60^{\circ}\text{C}$  y al mismo tiempo buena dureza, si para ello se transforma por lo pronto propileno en un polipropileno muy cristalino, se introduce etileno en la carga de la reacción a una determinada presión parcial residual del propileno, con el fin de obtener un copolímero de etileno-propileno, con distribución irregular del monómero, y se termina finalmente la polimerización después de formada una cantidad de polietileno digna de mención.

65 Objeto directo del invento es por consiguiente el procedimiento para la obtención de un compuesto de moldeo a base de polipropileno, consistente en

70 a 90 % en peso de un polipropileno,  
2 a 10 % en peso de un copolímero de etileno-propileno, y 8 a 25 % en peso de un polietileno,  
70 y que está caracterizado

75 porque el índice de fusión MFI 230/5 del compuesto de moldeo es inferior al del polipropileno contenido en él, y al mismo tiempo 1,3 a 7,0 veces mayor que el de un polipropileno obtenido con ayuda del mismo catalizador que el compuesto de moldeo, y que tiene el mismo valor RSV.

80 El compuesto de moldeo conforme al invento contiene, en distribución finísima, 70 a 90, con preferencia 75 a 85 % en peso de polipropileno, 2 a 10, con preferencia 3 a 8 % en peso de copolímero de etileno-propileno, y 8 a 25,



con preferencia 12 a 17 % en peso de polietileno. El polipro-  
pileno es muy cristalino, y posee un índice de fusión MFI 230/5,  
medido conforme a ASTM D 1238-62 T, de 5 hasta 80, con preferen-  
cia de 10 hasta 50 g/10 minutos. El copolímero de etileno-propileno  
85 posee una viscosidad específica reducida (valor RSV =  $\eta_{sp}$  es-  
pec./c) de al menos 2,0 dl/g, y no presenta una distribución de  
monómeros absolutamente uniforme desde el punto de vista quími-  
co. El polietileno contenido en el compuesto de moldeo conforme  
al invento, contiene a lo sumo 0,5% en peso de ramificaciones  
90 de cadena corta en forma de moléculas de propileno incorpora-  
das. El índice de fusión MFI 230/5 del compuesto de moldeo a -  
base de polipropileno es inferior al de su parte de polipropi-  
leno. Al mismo tiempo es 1,3 hasta 7,0, con preferencia 2,0 --  
hasta 5,0 mayor que el índice de fusión de un polipropileno --  
95 obtenido con el mismo sistema de catalizador que el compuesto=  
de moldeo, y que tiene el mismo valor RSV.

El compuesto de moldeo a base de polipropileno con-  
forme al invento tiene la gran ventaja de que, dada su compo-  
sición de polvo basto, puede sin previa homogeneización ser em-  
100 pleado directamente en una extrusora, amasadora o grupos simi-  
lares, para la producción de artículos de plástico. Como el ín-  
dice de fusión del compuesto de moldeo es variable dentro de -  
una amplia gama, puede ser elaborado prácticamente por todos -  
los métodos de transformación conocidos para materiales sinté-  
105 ticos termoplásticos, tales como extrusión, soplado de extru--



110 sión, moldeo por inyección, etcétera. Las piezas moldeadas producidas a este particular poseen con relación a las piezas moldeadas producidas a partir de un polipropileno de la misma viscosidad en fusión, una dureza disminuída tan solo un poco, y en cambio una excelente resistencia al choque a todas las temperaturas hasta un límite inferior de  $-60^{\circ}\text{C}$ .

115 En la puesta en práctica del procedimiento conforme al invento para la obtención del compuesto de moldeo a base de polipropileno de acuerdo con el invento, la dosificación de los gases monómeros se efectúa en tres etapas, de modo que la proporción de polipropileno ascienda a 70 hasta 90% en peso.

120 Esta parte de polipropileno que ha de ser obtenida en primer término, es muy cristalina, lo que se consigue mediante el empleo de un sistema catalizador muy estéreo-específico. Para ello hay que considerar una combinación de un componente con contenido de  $\text{TiCl}_3$ , obtenido mediante la reducción de  $\text{TiCl}_4$  con aluminio o cloruro dietílico de aluminio o sesquicloruro dietílico de aluminio y sometido a un posttratamiento térmico, con monoclóruo dietílico de aluminio en calidad de activador. 125. También puede hallar aplicación un componente de  $\text{TiCl}_3$  tratado posteriormente con compuestos formadores de complejos, o bien se puede elevar la estéreo-especificidad del sistema catalizador, mediante la adición de llamados componentes terceros a la mezcla de la polimerización, o combinar entre sí ambas medidas.

130 Un componente de  $\text{TiCl}_3$  apropiado puede obtenerse, por



ejemplo, mediante reducción de tetracloruro de titanio con cloruro dietílico de aluminio o sesquicloruro etílico de aluminio a  $-10$  hasta  $+5^{\circ}\text{C}$ , en un hidrocarburo inerte, observándose una relación molar entre el monocloruro dietílico de aluminio -contenido en el sesquicloruro de aluminio- y el tetracloruro de titanio, de 1,6 a 2,0 con preferencia de 1,6 a 1,7, calentándose a continuación el sedimento obtenido durante algún tiempo en un hidrocarburo inerte y, después de separado éste, lavándose varias veces con el mismo líquido, para eliminar subproductos solubles. Eventualmente se puede repetir una o varias veces este tratamiento térmico y de lavado, elevando cada vez la temperatura, pero sin que llegue a sobrepasar  $140^{\circ}\text{C}$ .

Un componente catalizador con contenido de  $\text{TiCl}_3$  especialmente bien apropiado para la obtención del compuesto de moldeo conforme al invento, puede ser obtenido de la manera siguiente:

(En los ejemplos ha sido designado como "K 1" este componente catalizador con contenido de  $\text{TiCl}_3$ .)

En un matraz de 6 litros de capacidad, dotado de agitador, embudo cuenta-gotas y tubo de introducción para nitrógeno, se vierten 190 g de  $\text{TiCl}_4$  en forma de solución al 48 % en una fracción de bencina de un intervalo de ebullición de aproximadamente  $140$  a  $170^{\circ}\text{C}$ , y se enfrían hasta  $-2^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura, y agitando, se agregan a gotas, en el transcurso de 8



160 horas, 393 ml de sesquicloruro etílico de aluminio (45,5 % en peso de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), disueltos en 2,3 litros de la misma fracción de bencina. Se deja seguir reaccionando 2 horas a  $0^\circ\text{C}$ , y 12 horas a temperatura ambiente. Seguidamente se lava el sedimento con agente dispersor nuevo las veces necesarias para que el contenido de cloro en el líquido sobrenadante haya descendido hasta por debajo de 0,1 % en peso. Luego se caldea la suspensión bajo agitación a  $95^\circ\text{C}$  y se deja reposar durante 4 horas a esta temperatura. Después de volver a lavar el sólido una vez más  
165 con agente dispersor nuevo, se hace seguir otro tratamiento térmico (10 horas a  $110^\circ\text{C}$ ), después del cual se renueva el agente dispersor por última vez. El contenido de  $\text{TiCl}_3$  en la suspensión se determina con una solución de  $\text{Ce-IV}$ .

170 Del mismo modo se obtiene el componente catalizador K2 empleado en algunos ejemplos. Ahora bien, se emplean 190 g de  $\text{TiCl}_4$  y 221 ml de sesquicloruro etílico de aluminio.

175 Se puede emplear también todavía otro componente de  $\text{TiCl}_3$ , siempre que en combinación con el activador mencionado más arriba proporcione un sistema catalizador altamente estereoespecífico, tales como, por ejemplo, componentes catalizadores de la composición  $\text{TiCl}_3$  +  $1/3 \text{AlCl}_3$ , usuales en el comercio.

Tal componente catalizador con contenido de  $\text{TiCl}_3$  se puede obtener también de la manera siguiente:

180 En un autoclave de acero inoxidable se hacen reaccionar durante 20 horas, a  $200^\circ\text{C}$ , 1400 g de tetracloruro de tita-



185 nio con 27,0 g de polvo metálico de aluminio, en presencia de 18,0 g de cloruro de aluminio. El tetracloruro de aluminio sin reaccionar, y el cloruro de aluminio libre, se eliminan del -- producto de la reacción obtenido, mediante destilación a pre-- sión atmosférica. El sólido restante se calienta durante 5 ho-- ras a 200°C y presión reducida de 0,2 mm de Hg, para eliminar totalmente el tetracloruro de titanio. Se obtienen 570 g de un compuesto con contenido de tricloruro de titanio, de color púr-- pura debilmente rojizo.

190 En cada caso 30 g de este compuesto se cargan en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de una capacidad interior de 300 ml, y a 140 r.p.m. se muelen durante unas 24 ho-- ras en una atmósfera de nitrógeno, en presencia de 100 bolas de acero inoxidable de un diámetro de 16 mm, hasta que ya no se -- puede identificar el diagrama de difracción de rayos X de las - estructuras  $\alpha$  y  $\gamma$  del componente de tricloruro de titanio.

195 Compuestos apropiados formadores de complejos son, por ejemplo, éteres, tioéteres, tioles, fosfinas, aminas, amidas, cetonas y ésteres, en especial éteres de la fórmula R-O-R, en - la que R significa un radical alcohilo con 1 a 15 átomos de car-- bono. Componentes terceros apropiados para elevar la estéreo-es-- pecifidad son, por ejemplo, ciclopolienos y amidas fosfóricas, en especial cicloheptatrieno y trisamida del ácido hexametilfos-- fórico.

205 El procedimiento de polimerización conforme al invento



se practica en un diluyente inerte, o en la fase gaseosa. Como diluyentes pueden considerarse: Hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, pudiendo citarse como tales, por ejemplo, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano. Asimismo pueden ser empleados hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y xilol, o también fracciones de bencina y respectivamente de gasoil hidrogenadas, que han sido liberadas cuidadosamente de oxígeno, compuestos de azufre y humedad.

La concentración del catalizador y las condiciones de temperatura y presión se eligen de la manera usual para una homopolimerización de propileno con el sistema de catalizador empleado.

Se trabaja a una presión de 0,5 a 40 kg/cm<sup>2</sup>, con preferencia de 1 a 35 kg/cm<sup>2</sup>. La temperatura de la reacción se encuentra dentro de la gama comprendida entre 40 y 110°C, preferiblemente 50 y 90°C, y especialmente entre 55 y 85°C. Ahora bien, las diversas etapas de la polimerización pueden ser puestas en práctica también a distintas temperaturas. Para regular el peso molecular y, con ello, la viscosidad en fusión del polímero, se emplea, además de elegir la temperatura de la reacción, convenientemente hidrógeno, que se agrega en una cantidad tal al monómero a introducir en la carga de la reacción, que en la cámara de gas existan 0,1 a 20% en volumen, con relación al propileno, o 1 a 50% en volumen, con relación al etileno. Ahora bien, en la segunda etapa de la polimerización no se suele agregar



desde fuera hidrógeno a la carga de la reacción. La cantidad de  
componente catalizador con contenido de  $TiCl_3$  depende de la ac-  
tividad y de las condiciones de la reacción, en especial de la  
presión y de la temperatura. La relación molar entre  $TiCl_3$  y  
235 monocloruro dialcohílico de aluminio se elige de la manera  
usual, es decir, de entre 1 : 1 y 1 : 5, según la pureza del  
monómero y del agente dispersante.

El copolímero de etileno-propileno contenido en el  
compuesto de moldeado no presenta una distribución de monómeros  
240 totalmente uniforme desde el punto de vista químico, es decir,  
que contiene una parte de secuencias más largas de monómeros.  
Esto se consigue, por una parte, mediante el empleo de un sis-  
tema catalizador heterogéneo y, por otra parte, por el hecho de  
cuidarse que la concentración de los dos monómeros no permanez-  
ca constante durante todo el período de su presencia simultánea  
245 en la mezcla de la reacción, es decir, que la relación molar de  
los monómeros varíe a lo largo del lapso de tiempo de la copoli-  
merización propiamente dicha. Practicándose la reacción de ma-  
nera continua, se consigue esto mediante copolimerización en  
250 una cascada con al menos dos reactores; en los que se ajustan  
concentraciones distintas de monómeros, para lo cual se mantie-  
ne en el segundo reactor una concentración de propileno más  
baja que en el primer reactor. Lo más ventajoso es que cada  
partícula del catalizador tenga ocasión de formar un grano de  
255 polímero de la composición conforme al invento. Esto puede te-



260 ner lugar especialmente por medio de polimerización del segundo monómero en un sistema de reactor con un espectro estrecho de tiempos de permanencia, por ejemplo, un tubo de reacción con escaso remezclado, en el que la relación entre etileno y propileno adopte desde el principio hacia el final un valor cada vez más alto.

265 Debido a la relativamente pequeña parte en peso del copolímero de etileno-propileno, es corto el tiempo de reacción necesario para su obtención, y pequeña la cantidad de propileno empleada para ello. Esto significa que, al emplearse un hidrocarburo líquido como medio de reacción, la introducción del etileno tiene lugar a una presión parcial del propileno relativamente baja, de menos de 0,5, con preferencia de 0,3 kg/cm<sup>2</sup>. Debido a la buena solubilidad del propileno, existe no obstante  
270 una concentración suficiente para una polimerización.

275 La composición del copolímero de etileno-propileno y su proporción cuantitativa en el compuesto de moldeo a base de propileno, dependen del fin de aplicación de este último. Ambos factores pueden ser influenciados por el contenido residual de propileno en el momento de iniciarse la copolimerización del etileno-propileno, y por la relación molar entre el etileno y el propileno durante la copolimerización. Puede ascender ésta a 90 : 10 hasta 25 : 75, con preferencia desde 85 : 15 hasta 40 : 60.

280 Cuando la presión parcial del propileno por encima



de la mezcla de la reacción ha descendido hasta por debajo de 0,001 kg/cm<sup>2</sup>, se comienza en una tercera etapa, mediante la introducción de etileno, a obtener polietileno que, debido a la incorporación ocasional de moléculas de propileno todavía existentes, presenta una cantidad pequeña de ramificaciones de cadena corta.

La elaboración de la suspensión obtenida al final de la polimerización puede efectuarse de la manera conocida, por ejemplo, mediante tratamiento con un alcohol apropiado capaz de disolver los residuos del catalizador. A continuación se puede lavar con agua, filtrar y secar, o bien se eliminan los restos de agente dispersante mediante una destilación de vapor de agua, secando seguidamente. La elaboración del polvo obtenido en la polimerización en la fase gaseosa puede realizarse de manera análoga, suspendiendo el polvo en una mezcla de hidrocarburo-alcohol.

El control de la reacción de polimerización en cuanto a su curso conforme al invento requiere, además de los dispositivos usuales de regulación y medida para la temperatura, gas monómero y reguladores de peso molecular, exclusivamente la toma de muestras del polímero y -eventualmente después de un tratamiento previo con acetona- la determinación rápida de valores de índice de fusión y RSV. Esto representa una medición de rutina fácilmente practicable.

Una gran ventaja del procedimiento conforme al inven-



to consiste en que en el procedimiento en suspensión, la cantidad de polímero soluble contenida en el agente dispersante y procedente de la homopolimerización del propileno asciende tan solo de manera insignificante durante la copolimerización.

310

El compuesto de moldeo a base de polipropileno conforme al invento se caracteriza por la dureza y la tenacidad (= resistencia al choque) a temperaturas bajas de las piezas moldeadas obtenidas a base de este compuesto de moldeo.

315

Por ello puede ser destinado a todas las aplicaciones en que tenga que estar garantizada una alta capacidad de carga mecánica (por choque o impacto) a temperaturas bajas; por ejemplo: Transformación por moldeo por inyección: Cajones de transporte y de almacenaje para productos alimenticios congelados, piezas para la construcción de automóviles (picaportes, soportes fijadores, revestimientos, cajas de baterías); acabado por extrusión: Hojas para empaquetar productos alimenticios, cartón ondulado para la fabricación de cajas para botellas de leche y productos alimenticios congelados; acabado por soplado de extrusión: Botellas y cojinetes, así como recipientes de transporte (elementos huecos pequeños y grandes).

325

Por dureza debe entenderse la dureza a la penetración de una bola, medida en  $\text{kp/cm}^2$  conforme a la norma DIN 53.456.

La tenacidad se mide como resistencia al rebotamiento y al choque, conforme a British Standard 2782, parte III, Método 306 c.

330

Los resultados de las mediciones se indican como la altura de



caída del peso de 1 kg, en la que todavía 50% de las probetas de ensayo no sufren deterioro. Estos datos se aproximan más a la práctica que el dato usual de la resistencia al rebotamiento y al choque en mkg.

335 Por temperaturas bajas se entienden temperaturas que llegan hasta  $-60^{\circ}\text{C}$ , describiéndose el comportamiento de la tenacidad mediante la comparación de los valores a  $+23^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $-30^{\circ}$  y  $-60^{\circ}\text{C}$ .

340 Los valores RSV han sido medidos en soluciones de C, 1% en peso de polímero en decahidronaftalina a  $135^{\circ}\text{C}$ , y se indican en decilitros por gramo (dl/g).

Los índices de fusión IPI 230/5 han sido determinados conforme a ASTM D 1238-62T.

345 Los ejemplos siguientes servirán para explicar el invento.

#### Ejemplo 1

350 En una caldera esmaltada de 150 l de capacidad con agitador de rodete se vierten 110 litros de un hidrocarburo alifático hidrogenado, con un punto de ebullición comprendido en la gama de  $140 - 170^{\circ}\text{C}$ , se calientan a  $55^{\circ}\text{C}$  y en una presión del propileno de  $0,5\text{ kg/cm}^2$ , se saturan con el monómero. Después de agregar 1 mol de monocloruro dietílico de aluminio (= 9 milimoles/litro), 0,44 moles de  $\text{TiCl}_3$  del componente  $\text{K}_2$  que contiene  $\text{TiCl}_3$  (= 4 milimoles/l) comienza inmediatamente la polimerización. En 355 el transcurso de 6 horas se introducen otros 32,4 kg de propileno



(5,4 kg/hora), al que durante las 5 horas primeras se le agrega hidrógeno para regular el peso molecular del polipropileno que se forma. La concentración media de hidrógeno en la cámara de gas asciende a 2,5% en volumen (compárese la tabla). Después de suspender la alimentación del monómero, se observa el descenso de la presión parcial del propileno mediante mediciones, mientras que la presión total en la caldera se mantiene en un valor de 1,3 kg/cm<sup>2</sup> con ayuda de nitrógeno. Poco antes de alcanzarse la presión parcial deseada del propileno, se toma a través de un tubo de inmersión una muestra de la suspensión del polímero. Las aguas madres se aspiran inmediatamente, determinándose su contenido de partes solubles del polímero, mediante concentración por evaporación. El polímero sólido se lava en el filtro con acetona, se mezcla en una cubeta de vidrio plana con una solución de estabilizador (15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0,050 g de éster estearílico del ácido 4-hidroxí-3,5-di-t-butí-fenilpropiónico y 0,025 g de éster laurílico del ácido tiodipropiónico por cada 10 g de polímero), y se seca rápidamente. Se miden entonces el índice de fusión MFI 230/5 y el valor RSV. Los resultados son 12 g/10 minutos y respectivamente 3,03 dl/g. En una presión parcial residual del propileno de 0,45 kg/cm<sup>2</sup> ( $\hat{=}$  0,6 kg de propileno disuelto), se introduce por lo pronto durante 60 minutos, de manera uniforme, un total de 2,5 kg de etileno en la mezcla de la reacción. No se observa durante este tiempo ninguna subida de la presión; el contenido de propileno de un análisis del gas practicado fi-



nalmente, esté por debajo de límite abarcable, de 0,1% en volumen.

385 En la tercera etapa de la reacción se vuelven a introducir ahora, de nuevo durante 60 minutos, un total de 4,6 kg de etileno, lo que corresponde a 11,5 % en peso de la cantidad total del monómero. Al monómero se le agrega la cantidad de hidrógeno necesaria para que su concentración en la cámara de gas ascienda a 3,5 % en volumen.

390 Después de la adición del monómero, se espera a que la presión de la caldera haya descendido hasta por debajo de 1,2 kg/cm<sup>2</sup>, a continuación de lo cual se interrumpe la reacción mediante la adición de 6 litros de i-propanol, destruyéndose el catalizador.

395 Para eliminar los restos del catalizador, se sigue agitando todavía 2 horas y 1/2 a 70°C, y se extrae la fase orgánica con cuatro veces 35 l de agua desalinizada. Después se filtra la suspensión del polímero, y se seca el polímero. Rendimiento: 38 kg. Índice de fusión  $MI\ 230/5 = 4,4\ g/10\ minutos$ ; valor RSV: 4,36 dl/g; contenido de polímero soluble en las aguas madres: 2,6 % en peso, con relación a la cantidad total de polímero.

400 La dureza y los valores de resistencia al choque han sido reseñados en la tabla.

#### Ejemplos 2 y 3

405 El ejemplo 1 se repite dos veces. A este particular se eleva cada vez la presión parcial del hidrógeno en la polimerización en la primera etapa, de modo que se produce un polipropileno con un peso molecular más bajo. Correspondientemente es



también más bajo el peso molecular medio de la mezcla polimérica después de la segunda etapa. Otras discrepancias se desprenden de la tabla.

Ejemplos 4 a 6

410 Las polimerizaciones se llevan a cabo de manera análoga al ejemplo 1, con las diferencias señaladas en la tabla en las columnas 3, 4, 5, 9, 13, 14 y 15. Como componente del catalizador con contenido de  $TiCl_3$ , se emplea el producto de la reacción que más arriba ha sido descrito como Kl.

415 Ejemplo 7

Polimerización en la fase gaseosa

En un reactor horizontal de 20 l de capacidad, con agitador actuante sobre las paredes, se incorporan 0,3 kg de una masa de polipropileno con 0,1 moles de  $TiCl_3$  en forma de componente kl, resistente al choque y preparada previamente, así como 0,25 moles de monocloruro dietílico de aluminio, en una cantidad pequeña de pentano. Agitando, se caldea a 60°C y durante 4 horas se introduce propileno (1,1 kg/hora) con 0,2% en volumen de  $H_2$ . La presión de 17 kg/cm<sup>2</sup> establecida al final de la polimerización, se rebaja a 4,5 kg/cm<sup>2</sup> mediante degradación de la polimerización. Distendiendo la cantidad restante de propileno y agregando nitrógeno, se ajusta la presión parcial del propileno a 0,45 kg/cm<sup>2</sup>. A través de una esclusa se toma una muestra del polímero, introduciéndose después de ello primeramente etileno puro (1,4 kg/h) durante 5 minutos, y al cabo de media hora, durante 45 minutos



435 etileno con un contenido de 3% en volumen de  $H_2$ . El contenido de hidrógeno está calculado de tal modo, que el valor final del índice de fusión IPI 230/5 de 23 g/10 minutos en la parte de polipropileno, desciende a 3,2 g/10 minutos. Después de terminada la polimerización, se seca bajo atmósfera de nitrógeno la mezcla polimérica, se vierte en una caldera de 70 l de capacidad y, agitando, se trata con 30 l de una mezcla azeotrópica de 23% en peso de n-hexano y 77% en peso de i-propanol, durante una hora a 65°C. A continuación se libera el polvo polimérico en un filtro de presión del agente dispersante, y se seca bajo nitrógeno. Sus propiedades mecánicas han sido reseñadas en la tabla.

440

Ejemplo comparativo 1 (7 l)

445 En la instalación conforme al ejemplo 1 se vierten 110 litros de un hidrocarburo alifático hidrogenado, con un punto de ebullición, comprendido en la gama de 140 - 170°C, se calientan a 55°C y, en una presión del propileno de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>, se saturan con el monómero. Después de agregar 1 mol de monocloruro dietílico de aluminio (=9 milimoles/litro), y 0,44 moles de  $TiCl_3$  del componente K2 que contiene  $TiCl_3$  (=4 milimoles/litro), comienza inmediatamente la polimerización. En el transcurso de 9 horas se introducen otros 27,8 kg de propileno (=3 kg/hora), al que durante las 5 primeras horas se le agrega hidrógeno para regular el peso molecular del polipropileno que se forma. La concentración media de hidrógeno en el gas de salida (30 litros/hora) asciende a 32% en volumen (compárese la tabla). Después de cerrar la alimentación del

450

455



-20-

monómero se observa el descenso de la presión parcial del propileno, mediante mediciones. Poco antes de alcanzarse una presión parcial del propileno de  $2,1 \text{ kg/cm}^2$ , se toma una muestra de la suspensión del polímero, y se analiza de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 1.

Se encuentran un índice de fusión de 29 g/10 minutos, y un valor RSV de 2,57 dl/g.

Entonces se introducen uniformemente en la mezcla de la reacción por lo pronto durante 75 minutos un total de 3,1 kg de etileno. Durante este tiempo no se observa una subida de la presión; el contenido de propileno de un análisis del gas practicado finalmente, está por debajo del límite abarcable, de 0,1% en volúmen.

En la tercera etapa de la reacción se vuelven a introducir ahora, de nuevo durante 10 minutos, un total de 0,4 kg de etileno, lo que corresponde a 1,3% en peso de la cantidad total del monómero. Al monómero no se le agrega ningún hidrógeno.

Después de la adición del etileno se sigue trabajando del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 1. Las propiedades de la mezcla polímera obtenida han sido reproducidas en la tabla.

#### Ejemplos comparativos 2 y 3

Se trabaja de manera análoga al ejemplo 1 (para discrepancias, véase la tabla), si bien la copolimerización del etileno se interrumpe en cuanto el contenido de propileno en la mezcla de la reacción ha descendido hasta por debajo de 0,1% en volúmen, de modo que la mezcla polímera no contiene parte de polietileno.



Ejemplo comparativo 4

La polimerización se comienza conforme al ejemplo 1, si bien no se introduce etileno hasta que la presión parcial del propileno ha descendido hasta por debajo de  $0,001 \text{ kg/cm}^2$ .  
485 Por consiguiente se forma tan solo una parte de copolímero muy pequeña, con lo que la mezcla polímera consiste practicamente tan solo en polipropileno y polietileno.

Ejemplo comparativo 5

En condiciones análogas a las del ejemplo 1 se obtiene una mezcla polímera, haciéndose descender el peso molecular de la parte de polipropileno mediante un alto contenido de hidrógeno en la primera fase, mientras que en la etapa tercera no está presente practicamente ningún hidrógeno, de modo que el peso molecular de la parte de polietileno es muy alto.  
490

Ejemplo comparativo 6

La polimerización se practica nuevamente de manera análoga al ejemplo 1, si bien en la etapa tercera se mantiene un contenido muy alto de hidrógeno en el gas monómero, de modo que se obtiene una parte de polietileno de peso molecular bajo.  
495

Ejemplo comparativo 7

La puesta en práctica se realiza de manera análoga al ejemplo comparativo 6, si bien se emplea el componente K1 con contenido de  $\text{TiCl}_3$ .  
500

Tabla 1

505 Dosificación del monómero y propiedades del polímero





Tabla 1

2ª. Etapa  
Copolimerización de C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>

535	Ejemplo	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	Copolimerizado		
		kg/hora	en total kg	Parte de C <sub>3</sub> % en peso	RSV dl/g	% en peso del polímero total
		8	9	10	11	12
540	1	2,5	2,5	16	3,6	7,7
	2	2,5	2,1	22	3,1	6,3
	3	2,5	1,9	17	2,1	5,5
	4	2,5	2,1	19	2,9	6,1
	5	2,5	2,0	17	2,9	5,7
545	6	2,5	1,8	18	2,4	5,2
	7	1,4	0,1	17	2,1	2,2
550	V 1	2,5	3,1	30	1,3	14
	V 2	2,5	1,7	45	1,7	11
	V 3	2,5	2,4	35	1,2	13
	V 4	2,5	0,2	-	-	0,7
	V 5	2,5	2,5	17	1,6	7,1
	V 6	2,5	3,0	14	2,1	7,9
	V 7	2,5	2,4	14	2,7	6,4



555

Tabla 1

\*) Extracto de Heptano

3<sup>a</sup>. Etapa

Polimerización de etileno (=C<sub>2</sub>)

560	Ejempl plo	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	PE	Polímero solu
		kg/hora	en total kg	Cámara de gas % en vo- lúmen	% en peso de la totalidad del polímero	ble en las aguas madres. % en peso
		13	14	15	16.	17
565	1	4,6	4,6	11	11,5	2,6
	2	2,5	7,1	28	17	3,2
	3	2,5	6,7	23	16	2,9
	4	2,5	7,1	31	17	4,1
	5	2,5	7,1	20	17	4,4
570	6	2,5	7,1	27	17	3,6
	7	1,4	1,0	-	20	4,2 *)
	V 1	2,5	0,4	-	1,3	3,8
	V 2	-	-	-	-	3,2
575	V 3	-	-	-	-	1,5
	V 4	2,5	10,3	3,9	24	2,4
	V 5	2,5	7,0	40,1	16,5	3,9
	V 6	2,5	8,3	44	19	4,1
	V 7	2,5	6,7	33	15	3,7



580

Tabla 1

Propiedades del compuesto de moldeo

Ejem plo	MFI g/10 minutos	RSV dl/g	Dureza a la penetración de una bola kg/cm <sup>2</sup>	Ensayo de caída de placas				
				+23±0 cm	0±0 cm	-30±0 cm	-60±0 cm	
585	18	19	20	21	22	23	24	
	1	4,4	4,36	630	180	150	115	70
590	2	11	3,80	650	190	155	120	50
	3	22	3,19	685	145	115	85	45
	4	9,3	4,13	675	185	155	130	60
	5	12	4,05	675	170	150	135	70
	6	21	3,45	685	150	135	120	65
595	7	3,2	4,14	640	190	170	110	45
	V 1	2,0	3,98	500	170	160	120	-
600	V 2	12	2,95	580	140	120	60	-
	V 3	17	2,78	610	135	115	60	-
	V 4	19	3,70	720	110	85	15	-
	V 5	1,6	3,68	630	160	130	105	15
	V 6	25	4,00	600	150	135	110	20
605	V 7	4,9	5,19	630	165	115	80	25

25



-26-

Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en la República Federal Alemana, con el número P 24 17 093.2 y tiene prioridad de fecha 8 de abril de 1974 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de La Unión de París.

REIVINDICACIONES:

1).- Procedimiento para la obtención de un compuesto de moldeo a base de polipropileno, consistente en:

- 615                   70 a 90 % en peso de un polipropileno,  
                      2 a 10 % en peso de un copolímero de etileno-propileno, y   8 a 25 % en peso de un polietileno,  
mediante polimerización seguida sucesivamente de propileno y etileno, caracterizado porque
- 620                   a) en una primera etapa, y mediante polimerización de propileno a una presión de 0,5 a 40 kg/cm<sup>2</sup>, una temperatura de 40 a 110º C, y en presencia de un sistema catalizador muy estereoespecífico y de 0,1 a 20 % en volumen de hidrógeno, con relación a la cantidad del propileno, se obtiene un polipropileno con un índice de fusión MFI 230/5 de 5 a 80 g/10 minutos,
- 625                   b) en una segunda etapa, y a una presión parcial del propileno de menos de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>, se comienza a introducir etileno y, sin alimentación adicional de hidrógeno, se forma un copolímero de etileno-propileno a una presión de 0,5 a 40 kg/cm<sup>2</sup> y una
- 630                   temperatura de 40 a 110º C, y

Rey



c) en una tercera etapa, a una presión parcial del propileno de menos de  $0,001 \text{ kg/cm}^2$  y una presión total de  $0,5$  a  $40 \text{ kg/cm}^2$ , y a una temperatura de  $40$  a  $110^\circ \text{C}$ , se obtiene un polietileno en presencia de  $1$  a  $50 \%$  en volumen de hidrógeno.

635 2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el índice de fusión MFI 230/5 del compuesto de moldeo es inferior al del polipropileno contenido en él, y al mismo tiempo  $1,5$  a  $7,0$  veces mayor que el de un polipropileno obtenido con ayuda del mismo catalizador que el compuesto de

640 moldeo, y que tiene el mismo valor RSV.

3).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el valor RSV del copolímero de etileno-propileno en él contenido asciende al menos a  $2,0 \text{ dl/g}$ .

645 4).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar entre el etileno y el propileno en el copolímero de etileno-propileno asciende a  $90 : 10$  hasta  $25 : 75$ .

650 5).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo de manera continua, empleando para la segunda etapa del procedimiento dos reactores, y manteniendo en el segundo reactor una concentración de propileno más baja que en el primero.

655 6).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización en la segunda etapa se lleva a cabo en un tubo reactor de poco remezclado, agregándose el

Rey

25



-28-

etileno dosificadamente a lo largo del tubo, de forma que su concentración en la mezcla de la reacción sea en el comienzo del tubo más baja que en el final del tubo.

660 7).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO DE MOL DEC A BASE DE POLIPROPILENO".

Esta Memoria consta de 28 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 2 de abril de 1.975