

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO 454.905	⑩ A I
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 8-1-1977	

P.- 64.896
F4018-K110

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:		
③② NUMERO 13915/76	③③ FECHA 13-2-76	③④ PAIS Japón
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	④⑧ CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	④⑨ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
④④ TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIMERO DE PROPILENO"		
④① SOLICITANTE (S) MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón		
④② INVENTOR (ES) Kunio Furutachi, Akifumi Kato, Mikio Nakagawa, Masaru Nakano, Shunji Arita y Aikich Yamamoto		
④③ TITULAR (ES)		
④⑤ REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.- 64.896

1. Esta invención se refiere a una composición de
polímero de propileno mezclado químicamente y resistente
al impacto adecuada para la producción de artículos moldeados que tienen propiedades excelentes tales como resistencia al impacto y rigidez, y a un procedimiento para producir la composición.

Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición de polímero de propileno mezclado químicamente y resistente al impacto que comprende formar polipropileno cristalino compuesto sustancialmente por propileno y que tiene un índice isotáctico de al menos 90 en presencia de un catalizador constituido por (a) un componente de catalizador de titanio sustentado por un soporte que contiene al menos magnesio, halógeno y titanio, preferiblemente junto con un éster de ácido orgánico carboxílico, en la superficie del soporte, y (b) un compuesto de organoaluminio; formar un copolímero propileno/etileno rico en propileno de baja cristalinidad en presencia del producto resultante y el catalizador en la misma zona de reacción o en una zona de reacción separada; y formar después polietileno o un copolímero etileno/propileno rico en etileno que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 2,6 en presencia del producto de reacción de la segunda etapa y el catalizador en la misma zona de reacción o en una zona de reacción separada, para producir así una composición de polímero mezclado químicamente que tiene un contenido de etileno de 3 a 40% en moles.

El término "composición de polímero mezclado químicamente", tal como se utiliza en la presente solicitud de patente, significa que la composición no es una de las de-

30

1 nominadas mezclas de polímero obtenida preparando en primer
lugar diferentes polímeros o copolímeros, y mezclándolos
luego físicamente.

5 Aunque el polipropileno cristalino producido por
utilización de catalizadores estereorregulares tiene una
rigidez y una estabilidad térmica excelentes, exhibe una
baja resistencia al impacto particularmente a temperaturas
bajas, y esta desventaja limita sus aplicaciones.

10 En un intento de vencer esta desventaja, se hi-
cieron proposiciones con anterioridad para producir compo-
siciones de polímero por mezclado de polipropileno con po-
lietileno o un copolímero etileno/propileno (por ejemplo,
Patente de los EE.UU. 3.256.367, y Publicaciones de Patentes
Japonesas Nos. 7345/66 y 22626/70). Con medios de mez-
15 clado físicos, sin embargo, es difícil alcanzar un grado tan
alto de uniformidad en el mezclado y la dispersión de los
ingredientes en la composición de polímero resultante como
el que puede conseguirse por un medio químico de polimeri-
zación en etapa múltiple de acuerdo con la presente inven-
20 ción. Presumiblemente por esta razón, estos métodos ante-
riores no pueden evitar el deterioro concomitante de las
propiedades deseables del polipropileno propiamente dicho
aunque aquéllos logran efectivamente alguna mejora en la
resistencia al impacto de la composición de polímero resul-
25 tante. La operación de mezclado, asimismo, es complicada,
y es necesario en primer lugar preparar los polímeros a
mezclar, y mezclarlos luego por fusión, operación complica-
da que requiere equipo adicional.

30 Se hicieron algunas proposiciones, por otra par-
te, para producir composiciones de polímero mezclado quími-

1 camente por un procedimiento de polimerización en etapas
múltiples en un intento de vencer estas dificultades de
los métodos de mezclado de polímeros. Una primera proposi-
5 ción se describe en la Publicación de Patente Japonesa No.
20621/69 que se refiere a la producción de una composición
de polímero que tiene una resistencia al impacto mejorada
a temperaturas bajas por formación de un polímero compues-
to sustancialmente por propileno o un copolímero propileno/
etileno, formación subsiguiente de un copolímero propileno/
10 etileno rico en propileno, y formación ulterior de un copo-
límico etileno/propileno rico en etileno, llevándose a ca-
bo todas las reacciones en presencia de un catalizador es-
tereorregular compuesto de (a) una composición de tricloru-
ro de titanio obtenida por reducción de $TiCl_4$ con aluminio
15 metálico y (b) un compuesto de organoaluminio. La composi-
ción de polímero resultante no exhibe una mejora satisfac-
toria, como se mostrará más adelante en esta memoria por
medio de experimentos comparativos. Con objeto de conse-
guir una mejora adicional, posteriormente se hizo otra pro-
20 posición (Publicación de Patente Japonesa No. 24593/74) en
la que se prepara una composición de polímero mejorada con
respecto a la composición obtenida en la primera proposi-
ción utilizando el mismo catalizador que en la primera pro-
posición formando primeramente polipropileno, formando lue-
25 go un copolímero etileno/propileno rico en etileno, y for-
mando después un copolímero etileno/propileno que tiene un
contenido mayor de etileno. Una tercera proposición simi-
lar a la segunda, se hizo también (Publicación de Patente
Japonesa No. 30264/74) que implica utilizar el mismo cata-
30 lizador que en las proposiciones primera y segunda, y for-

1 mar primeramente polipropileno en presencia de un agente
de transferencia de cadena, formar luego un copolímero
etileno/propileno rico en etileno, y formar finalmente po-
5 lietileno o un copolímero etileno/propileno que tiene un
contenido mayor de etileno. Se conoce también una cuarta
proposición, similar a la tercera (DT-PS 2.417.093).

Ninguna de estas proposiciones primera a cuarta
describe la utilización de un componente de catalizador
de titanio sustentado por un soporte. Las proposiciones
10 segunda a cuarta muestran que con objeto de obtener compo-
siciones de polímero que tengan propiedades mejoradas, es
~~importante formar un copolímero etileno/propileno rico en~~
etileno en la segunda etapa en lugar del copolímero etile-
no/propileno rico en propileno de la segunda etapa de la
15 primera proposición.

Los autores de la presente invención observaron
que estas técnicas anteriores basadas en polimerización
en etapas múltiples están orientadas a composiciones de
polímero que contienen una proporción predominante de
20 componente etileno, lo cual empeora las propiedades desea-
bles del polipropileno cristalino, y que las composiciones
de polímero mezcladas químicamente obtenidas por estas
proposiciones de la técnica anterior exhiben alguna mejora
pero todavía tienen una resistencia al impacto insatisfac-
25 toria, y no pueden obtenerse artículos moldeados que ten-
gan rigidez y resistencia al impacto en un estado bien ba-
lanceado. Extensas investigaciones basadas en estos hechos
condujeron al descubrimiento de que cuando se lleva a cabo
la polimerización en etapa múltiple utilizando un componen-
30 te de catalizador de titanio sustentado por un soporte que

1 contiene al menos magnesio, halógeno y titanio en la super-
ficie del soporte, y se lleva a cabo la segunda etapa en
condiciones que conducen a un copolímero propileno/etileno
rico en propileno, puede obtenerse una composición de polí-
5 mero mezclado químicamente que comprende (A), (B) y (C) es-
pecificados más adelante en esta memoria y que tiene un
contenido de etileno de 3 a 40% en moles. Se ha encontrado
también que esta composición de polímero de propileno pue-
de proporcionar artículos moldeados que tienen un grado de
10 resistencia al impacto satisfactoriamente alto y un balance
deseable de resistencia al impacto y rigidez.

Es un objeto de esta invención, así pues, produ-
cir una composición de polímero de propileno mezclado quí-
micamente y resistente al impacto que tiene las propieda-
des mejoradas antes citadas, y un procedimiento para prepa-
15 rar la composición.

Otros objetos y ventajas de la invención resulta-
rán evidentes a partir de la descripción que sigue.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención,
20 puede obtenerse una composición de polímero de propileno
mezclado químicamente que tiene una resistencia al impacto
elevada por un método químico de polimerización en etapas
múltiples constituido por las tres etapas que se indican
a continuación. No es preciso que cada una de las etapas
25 se lleve a cabo en un solo paso, sino que puede hacerse
en dos o más pasos. Por ejemplo, puede utilizarse una rea-
lización en la que la primera etapa se lleva a cabo en dos
pasos, y va seguida por las etapas segunda y tercera, cada
una de las cuales se realiza en un paso.

30 Primera etapa

1 Se polimeriza propileno que contiene 0 a 1% en
moles de otra olefina, preferiblemente propileno solo, en
presencia de un catalizador compuesto de (a) un componente
de catalizador de titanio sustentado por un soporte que
5 contiene al menos magnesio, halógeno y titanio en la super-
ficie del soporte y (b) un compuesto de organoaluminio, pa-
ra formar polipropileno cristalino que tiene un índice iso-
táctico de al menos 90 y que constituye del 55 al 95% en
peso, preferiblemente del 60 al 90% en peso, de la composi-
10 ción del polímero final.

Segunda etapa

15 Se polimerizan propileno y etileno en presencia
del producto de reacción de la primera etapa y el mismo
catalizador en tanto que se mantiene el contenido de propi-
leno en la fase gaseosa de la zona de polimerización entre
65 y 90% en moles, preferiblemente entre 70 y 85% en moles,
para formar así un copolímero propileno/etileno de baja
cristalinidad que tiene un contenido de propileno de 60 a
85% en moles, preferiblemente de 65 a 80% en moles, y que
20 constituye del 1 al 10% en peso, preferiblemente del 2 al 8%
en peso, de la composición de polímero final.

Tercera etapa

25 Se polimeriza etileno, o tanto etileno como pro-
pileno, en presencia del producto de reacción de la segunda
etapa y el mismo catalizador mientras que se mantiene el
contenido de propileno en la fase gaseosa de la zona de po-
limerización entre 0 y 15% en moles, preferiblemente entre
0 y 8% en moles, para formar así polietileno o un copolíme-
ro etileno/propileno que tiene un contenido de propileno
30 de hasta 10% en moles, preferiblemente hasta 8% en moles,

1 especialmente de 2 a 8% en moles, que tiene una viscosidad
intrínseca de al menos 2,6, preferiblemente al menos 3, es
5 pecialmente de 3 a 10, y que constituye del 1 al 35% en pe
so, preferiblemente de 3 a 30% en peso, de la composición
de polímero final.

En estas etapas, las reacciones se llevan a cabo
de tal modo que la composición de polímero final tiene un
contenido de etileno de 3 a 40% en moles, preferiblemente
de 5 a 35% en moles.

10 La combinación de los elementos siguientes, esto
es,

(i) las reacciones para formar la composición de
polímero se llevan a cabo en presencia de un catalizador
compuesto de un componente de catalizador de titanio sus-
15 tentado por un soporte que contiene al menos magnesio, ha-
lógeno y titanio en la superficie del soporte y un compues-
to de organoaluminio;

(ii) en la segunda etapa, se polimeriza propile-
no con etileno utilizando el propileno en exceso para for-
20 mar un copolímero propileno/etileno rico en propileno que
tiene una cantidad especificada de propileno; y

(iii) en la tercera etapa, se forma polietileno
o un copolímero etileno/propileno rico en etileno que tiene
una viscosidad intrínseca de al menos 2,6,
25 es importante, en combinación con las otras condiciones
especificadas en las etapas primera a tercera, para conse-
guir los objetos de esta invención. Por ejemplo, si en la
segunda etapa se forma un copolímero propileno/etileno que
tiene el contenido de propileno especificado pero el produc-
30 to de la tercera etapa no tiene la viscosidad especificada,

1 no puede esperarse la mejora conseguida por la presente
invención.

Así, de acuerdo con esta invención, se produce
una composición de polímero de propileno mezclado química-
5 mente que tiene resistencia al impacto, comprendiendo di-
cha composición:

(A) de 55 a 95% en peso, preferiblemente de 60
a 90% en peso, de polipropileno cristalino que tiene un
contenido de otra olefina de 0 a 1% en moles y un índice
10 isotáctico de al menos 90,

(B) de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a
8% en peso, de un copolímero propileno/etileno de baja
cristalinidad que tiene un contenido de propileno de 60
a 85% en moles, preferiblemente de 65 a 80% en moles, y

15 (C) de 1 a 35% en peso, preferiblemente de 3 a
30% en peso, de polietileno o de un copolímero etileno/pro-
pileno que tiene un contenido de propileno de 0 a 10% en
moles y una viscosidad intrínseca de al menos 2,6, preferi-
blemente al menos 3, particularmente 3 a 10;

20 y teniendo un contenido de etileno de 3 a 40% en moles,
preferiblemente de 5 a 35% en moles, siendo la cantidad to-
tal de los constituyentes (A), (B) y (C) 100% en peso.

En la presente invención, la viscosidad intrínse-
ca (η) de los polímeros se calcula de acuerdo con la ecua-
25 ción siguiente:

$$\log (\eta_{sp/c}) = \log (\eta) + 0,18 (\eta)$$

en la que la viscosidad específica se determina sobre una
solución en decalina a 135°C utilizando un viscosímetro
Fitz-Simons.

30 La producción de la composición de polímero de

1 propileno resistente al impacto y mezclado químicamente de
esta invención se describirá con mayor detalle más adelan-
te en esta memoria.

5 La composición de polímero de la invención se ob-
tiene por polimerización o copolimerización de olefinas en
una serie de sistemas de polimerización utilizando un cata-
lizador estereorregular sustentado por un soporte, y en la
composición de polímero resultante los componentes indivi-
10 duales se dispersan y mezclan entre sí unos con otros homo-
géneamente. Las composiciones de polímero mezclado física-
mente obtenidas por producción de los polímeros o copolíme-
ros de partida y mezclado posterior de los mismos por me-
dios físicos quedan fuera del alcance de la presente inven-
ción, tal como se indica anteriormente en esta memoria. La
15 mejora de acuerdo con esta invención no puede lograrse con
las composiciones de polímeros mezclados físicamente. Debi-
do a que las propiedades de las composiciones de polímeros
se ven grandemente afectadas por los tipos y proporciones
de los polímeros o copolímeros constituyentes y el estado
20 de dispersión de dichos constituyentes, y no existe medio
físico alguno que sea capaz de conseguir un grado tan alto
de uniformidad en estado dispersado como puede conseguirse
por medios químicos.

25 En la presente invención, las tres etapas pueden
llevarse a cabo en la misma zona o en dos o más zonas, pero
preferiblemente, cada una de estas etapas puede llevarse a
cabo en una zona de reacción separada. Adicionalmente, en
el procedimiento de esta invención, las reacciones se con-
tinúan en presencia del catalizador y del producto de la
30 reacción de la etapa previa sin desactivar el catalizador

1 hasta que se obtiene la composición de polímero final. En
caso necesario, se añade un aporte de catalizador nuevo en
cualquier etapa deseada. Cada una de las etapas puede lle-
varse a cabo en una pluralidad de escalones, y en este ca-
5 so, el polímero o copolímero final obtenido después de ta-
les escalones en una etapa debe cumplir los requerimientos
especificados anteriormente en esta memoria. Por ejemplo,
la tercera etapa puede conducirse de tal modo que se for-
ma polietileno o un copolímero etileno/propileno que tiene
10 un contenido de propileno no mayor del 10% en moles en dos
o más zonas de reacción para proporcionar un producto que
tiene una viscosidad intrínseca de al menos 2,6 como pro-
medio aritmético.

15 El catalizador utilizado en las etapas primera
a tercera está compuesto por un componente de catalizador
sustentado por un soporte que contiene al menos magnesio,
halógeno y titanio en la superficie del soporte, y un com-
puesto de organoaluminio. El componente de catalizador sus-
tentado por un soporte puede ser cualquiera que contenga
20 al menos magnesio, halógeno y titanio en la superficie del
soporte, y que, si se desea, ha sido tratado con un com-
puesto donante y/o un compuesto que contiene hidrógeno ac-
tivo. Preferiblemente, el componente de catalizador de ti-
tanio sustentado por un soporte se trata con un éster de
25 ácido orgánico carboxílico, particularmente con un éster
de ácido carboxílico aromático. En otras palabras, es con-
veniente utilizar un componente catalizador de titanio sus-
tentado por un soporte que contiene al menos magnesio, ha-
lógeno y titanio en la superficie del soporte y que se tra-
30 ta con un éster de ácido orgánico carboxílico, particular-

1 mente un éster de ácido carboxílico aromático.

Se han dado a conocer varias proposiciones pre-
vias en relación con la preparación de una tal composición
de catalizador de titanio sustentado por un soporte (véase
5 por ejemplo, DT-PS 2.153.520, DT-PS 2.230.672, DT-PS
2.230.728, DT-PS 2.230.752, DT-PS 2.504.036, NL 75.10394,
DT-PS 2.605.922, y en las Publicaciones de Patente Japone-
sas expuestas a examen público Nos. 126590/74 y 57789/76).
Varias realizaciones para producir el componente de catali-
10 zador de titanio sustentado por un soporte que contiene al
menos magnesio, halógeno y titanio en la superficie del so-
porte y tratado con un éster de ácido orgánico carboxílico
que es especialmente adecuado para uso en el procedimiento
de esta invención se dan a continuación.

15 (1) Un haluro de magnesio, preferiblemente cloru-
ro de magnesio o bromuro de magnesio, y un ácido orgánico
carboxílico, preferiblemente un éster de ácido carboxílico
aromático se pulverizan mecánicamente en ausencia o presen-
cia de una pequeña cantidad de un diluyente inerte líquido
20 un compuesto de silicio, o un compuesto de aluminio, y el
producto pulverizado se hace reaccionar con un haluro de
titanio, preferiblemente tetracloruro de titanio, con o
sin tratamiento con un compuesto de organoaluminio.

25 (2) Un complejo orgánico entre magnesio y alumi-
nio o silicio que contiene un átomo de halógeno y un grupo
alcoxi se hace reaccionar con un éster de ácido orgánico
carboxílico, preferiblemente un éster de ácido carboxílico
aromático, y el producto de la reacción se hace reaccionar
además con un compuesto de titanio, preferiblemente tetra-
30 cloruro de titanio.

1 (3) El producto obtenido en (1) ó (2) se hace
reaccionar además con un éster de ácido carboxílico orgáni-
co, preferiblemente un éster de ácido carboxílico aromático,
y un compuesto de titanio, preferiblemente tetracloruro de
5 titanio.

(4) El producto obtenido en (1) ó (2) se hace
reaccionar además con un éster de ácido carboxílico orgáni-
co, preferiblemente un éster de ácido carboxílico aromático,
un compuesto de titanio, preferiblemente tetracloruro de ti-
10 tania, y un compuesto de organoaluminio.

El titanio en el complejo de titanio producido por
utilización de tetracloruro de titanio en las realizaciones
(1), (2) y (3) anteriores, es tetravalente en la mayoría
de los casos. Cuando se utiliza tetracloruro de titanio en
15 el método (4), el titanio en el complejo de titanio es en
la mayoría de los casos una mezcla de titanio tetravalente
y titanio trivalente, aunque esto difiere de acuerdo con
la cantidad del compuesto de organoaluminio que se emplee en
la reacción.

20 El éster del ácido carboxílico orgánico utilizado
en las realizaciones arriba indicadas puede estar constitui-
do, por ejemplo, por (i) ésteres de ácidos carboxílicos ali-
fáticos, o (ii) ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos.

Los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o
25 los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos halogenados
(i) usualmente empleados son ésteres formados entre ácidos
carboxílicos alifáticos saturados o insaturados que contie-
nen de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4
átomos de carbono, o productos de aquéllos sustituidos con
30 halógenos, y alcoholes primarios alifáticos saturados o in-

1 saturados que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, prefe-
riblemente de 1 a 4 átomos de carbono, alcoholes alicíclici-
cos saturados o insaturados que contienen de 3 a 8 átomos
de carbono, preferiblemente 5 ó 6 átomos de carbono, feno-
5 les que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, preferible-
mente de 6 a 8 átomos de carbono, o alcoholes primarios ali-
fáticos saturados o insaturados que contienen de 1 a 4 áto-
mos de carbono unidos a anillos alicíclicos o aromáticos
que contienen de 3 a 10 átomos de carbono.

10 Los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos,
(ii) generalmente empleados son ésteres formados entre áci-
dos carboxílicos aromáticos que contienen de 7 a 12 átomos
de carbono, preferiblemente de 7 a 10 átomos de carbono, y
alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados que
15 contienen de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1
a 4 átomos de carbono, fenoles que contienen de 3 a 8 átomos
de carbono, preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono, o
alcoholes primarios alifáticos saturados o insaturados que
contienen de 1 a 4 átomos de carbono unidos a anillos ali-
20 cíclicos o aromáticos que contienen de 3 a 10 átomos de
carbono.

Ejemplos específicos de los ésteres de ácidos car-
boxílicos alifáticos (i) incluyen alcohil-ésteres de ácidos
grasos saturados tales como formiato de metilo, acetato de
25 etilo, acetato de n-amilo, acetato de 2-etilhexilo, formia-
to de n-butilo, butirato de etilo o valerato de etilo; al-
quenil-ésteres de ácidos grasos saturados tales como aceta-
to de vinilo o acetato de alilo; y alcohil-ésteres prima-
rios de ácidos grasos insaturados como acrilato de metilo,
30 metacrilato de metilo o crotonato de n-butilo.

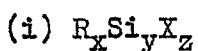
1 Ejemplos específicos de los ésteres de ácidos
carboxílicos aromáticos (ii) son alcohol-ésteres de ácido
benzoico tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo,
benzoato de n-propilo, benzoato de n- ó i-butilo, benzoato
5 de n- ó i-amilo, benzoato de n-hexilo, benzoato de n-octi-
lo ó benzoato de 2-etilhexilo; alcohol-ésteres de ácido to-
lúico tales como toluato de metilo, toluato de etilo, to-
luato de n- ó i-butilo, ó toluato de 2-etilhexilo; alcohol-
-ésteres de ácido anísico tales como anisato de metilo,
10 anisato de etilo o anisato de n-propilo; y alcohol-ésteres
primarios de ácido naftoico tales como naftoato de metilo,
naftoato de n-propilo, naftoato de n-butilo, ó naftoato de
2-etilhexilo.

15 Los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos
son los preferidos de entre todos ellos. Esteres de ácidos
carboxílicos aromáticos especialmente preferidos son alco-
hil-ésteres C_{1-8} de ácidos carboxílicos aromáticos monocí-
clicos tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo,
p-toluato de metilo, p-toluato de etilo, p-anisato de meti-
20 lo, y p-anisato de etilo.

El diluyente inerte líquido utilizado en las rea-
lizaciones anteriores puede incluir, por ejemplo, hidrocar-
buros, hidrocarburos halogenados y haluros de carbono que
son líquidos a la temperatura ambiente. Ejemplos específi-
25 cos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-pentano,
iso-pentano, n-hexano, iso-hexano, n-heptano, n-octano,
2-etilhexano, n-decano, y queroseno; hidrocarburos alicíclic-
cos tales como ciclopentano, ciclohexano, y metilciclohexa-
no; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno,
30 xileno, etilbenceno, cumeno, cimeno, mesitileno, pseudocu-

1 meno, y butilbenceno; hidrocarburos halogenados tales como
cloruro de metileno, cloruro de etilo, cloruro de etileno,
tricloroetileno, clorobenceno, cloruro de n-propilo, cloru
5 ro de isopropilo y cloroformo, y haluros de carbono tales
como tetracloruro de carbono.

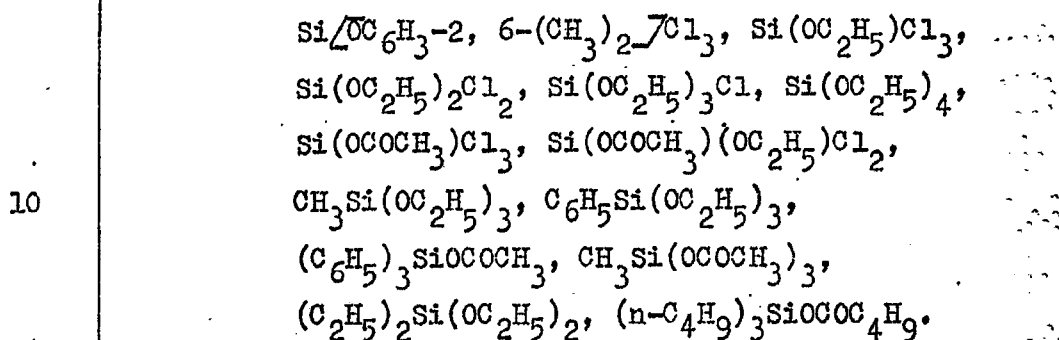
Ejemplos del compuesto de silicio utilizado en
las realizaciones arriba indicadas se enumeran a continua-
ción.



10 donde R se selecciona de entre el grupo constituido por
un átomo de hidrógeno, un grupo alcohilo que preferiblemen-
te tiene de 1 a 8 átomos de carbono, grupos arilo, preferi-
blemente fenilo o naftilo, grupos alcoxi que preferiblemen
15 te tienen 1 a 8 átomos de carbono, y grupos ariloxi, prefe-
riblemente fenoxi o naftoxi, con la condición de que cuando
x es 2 ó más, dos o más grupos R son iguales o diferentes;
X es un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, bromo
o yodo; y \underline{x} y \underline{z} son cero o números enteros como mínimo igua
20 les a 1, e y es un número entero como mínimo igual a 1, y
 $x + z = 2y + 2$.

Ejemplos específicos de compuestos de silicio com
prendidos dentro de este grupo son tetrahaluros de silicio
tales como tetrabromuro de silicio o tetracloruro de sili-
cio; alcoholhaluros de silicio tales como tricloruro de
25 metilsilicio, tricloruro de etilsilicio, tricloruro de bu-
tilsilicio, dicloruro de dimetilsilicio, dicloruro de die-
tilsilicio, dicloruro de dibutilsilicio, cloruro de trime-
tilsilicio, cloruro de trietilsilicio o cloruro de tributil
silicio; tetraalcohol-silanos tales como tetrametil-silano,
30 tetraetil-silano, tetra-n-propil-silano, tetra-n-butil-sila

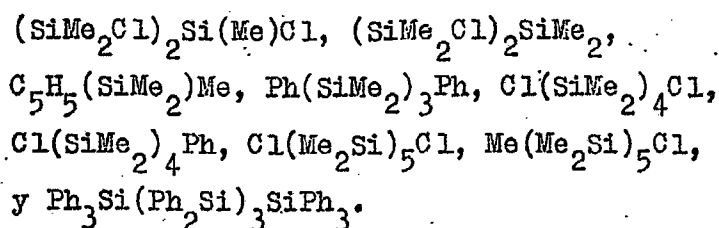
1 no y tetra (n- ó i-) amil-silano, tetraaril-silanos tales
 como tetrafenil-silano o tetra(3- ó 4-)tolil-silano, y te-
 tracicloalcohol-silanos tales como tetraciclopentil-sila-
 no, tetraciclohexil-silano o tetraquis(3- ó 4-)metilciclo-
 5 hexil-silano; y otros compuestos de silicio tales como



15 Otros ejemplos son polihalopolisilanos tales co-
 mo hexahalodisilanos, octahalotrisilanos, decahalotetrasil-
 lanos, dodecahalopentasilanos, tetradecahalohexasilanos o
 docosahalodecasilanos. En estos polihalopolisilanos, los
 átomos de halógeno pueden ser idénticos o diferentes. Ejem-
 plos específicos incluyen triclorotribromodisilano, hexa-
 20 clorodisilano, hexabromodisilano, hexayosodisilano, hexa-
 fluorodisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano,
 decaclorotetrasilano, dodecacloropentasilano, y docosacloro
 decasilano.

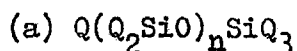
25 Todavía otros ejemplos incluyen metilpentacloro-
 disilano, etilpentaclorodisilano, 1,1-dimetil-1,2,2,2-te-
 traclorodisilano, 1,1-dietil-1,2,2,2-tetraclorodisilano,
 1,1,2-trimetil-1,2,2-triclorodisilano, 1,1,1-trimetil-2,2,
 2-triclorodisilano, 1,1,2-tri-i-butil-1,2,2-triclorodisila-
 no, 1,1,2,2-tetrametil-1,2-diclorodisilano, 1,1,1,2-tetra-
 30 metil-2,2-diclorodisilano, pentametilclorodisilano,

1



5

(ii) Polisiloxanos expresados por las fórmulas siguientes:



10

donde los grupos Q son idénticos o diferentes, y cada uno de ellos representa un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo, por ejemplo, un grupo alcoholo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo, por ejemplo, un grupo cicloalcoholo que contiene 3 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo, por ejemplo, un grupo arilo que contiene 6 a 8 átomos de carbono, con la condición de que todos los grupos Q no son átomos de hidrógeno al mismo tiempo; n es un número entero de 1 a 1000.

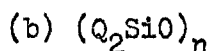
15

20

Ejemplos específicos de polisiloxanos lineales de la fórmula $\text{Q}(\text{Q}_2\text{SiO})_n\text{SiQ}_3$ son hexametildisiloxano, dexametiltetrasiloxano, tetracosametilundecasiloxano, 3-hidroheptametiltrisiloxano, 3,5-dihidrooctametiltetrasiloxano, 3,5,7-trihidrononametilpentasiloxano, tetrametil-1,3-difenildisiloxano, pentametil-1,3,5-trifeniltrisiloxano, hepta-

25

fenildisiloxano, y octafeniltrisiloxano.



donde Q y n son como se ha definido arriba.

30

Ejemplos específicos de ciclopolisiloxanos de la fórmula $(\text{Q}_2\text{SiO})_n$ como el componente de silicio (ii) incluyen 2,4,6-trimetilciclo-trisiloxano, 2,4,6,8-tetrametilciclo-

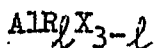
1 tetrasiloxano, hexametilciclo-trisiloxano, octametilciclo-
tetrasiloxano, decametilciclo-pentasiloxano, dodecametilci-
clohexasiloxano, trifenil-1,3,5-trimetilciclo-trisiloxano,
hexafenilciclo-trisiloxano, y octafenilciclo-tetrasiloxano.

5 (c) $X(Q_2SiO)_nSiQ_2X$

donde Q, n y X son como se ha definido
arriba.

Ejemplos específicos de α, ω -dihalopolisiloxanos
lineales de la fórmula $X(Q_2SiO)_nSiQ_2X$ como el componente
10 de Si incluyen 1,3-diclorotetrametildisiloxano, 1,5-diclo-
rohexametiltrisiloxano, y 1,7-diclorooctametiltetrasiloxa-
no.

Típicamente, el compuesto de aluminio utilizado
en las realizaciones arriba indicadas es un compuesto de
15 la fórmula general



donde R es un grupo orgánico, X es halógeno, y
 $0 \leq l \leq 3$.

Ejemplos específicos incluyen los siguientes:

20 $AlCl_3$, $Al(C_2H_5)Cl_2$, $Al(OC_2H_5)Cl_2$, $Al(OCOCH_3)Cl_2$,
 $Al\diagdown OC_6H_3-2,6-(CH_3)_2 \diagup Cl_2$, $Al(CH_3)Cl_2$, $Al(OCH_3)Cl_2$,
 $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(OC_2H_5)(C_2H_5)Cl$, $Al(OC_2H_5)_2Cl$,
 $Al\diagdown OC_6H_5-2,6-(CH_3)_2 \diagup Cl$, $Al(OCOCH_3)(C_2H_5)Cl$,
 $Al(OCOCH_3)_2Cl$, $Al(OC_2H_5)(OCOC_2H_5)Cl$, $Al(OCOC_6H_5)$
25 $(OC_2H_5)Cl$, $Al(C_2H_5)_3$, $Al(isoC_4H_9)_3$, $Al(OC_2H_5)$
 $(C_2H_5)_2$, $Al(OC_2H_5)_2C_2H_5$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OCOCH_3)$
 $(C_2H_5)_2$, $Al(OCOCH_3)(OC_2H_5)_2$, $Al(OCOC_6H_5)(C_2H_5)_2$,
 $Al(OCOC_6H_5)(OC_2H_5)_2$ y $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$,

y compuestos correspondientes a los compuestos
30 arriba citados en los que Cl está reemplazado por Br ó I.

1 El compuesto de organoaluminio utilizado en las
realizaciones anteriores incluye, por ejemplo, un compuesto
de la fórmula $R'_{3-n}AlX_m$ donde R' es un átomo de hidrógeno,
o un grupo alcohol o arilo, X es un átomo de halógeno, y
5 m es 0 ó un número positivo menor que 3, compuestos de la
fórmula $R'_{3-n}Al(OR)_n$ donde R es un grupo alcohol o arilo,
R' es como se ha definido arriba, y n es un número positivo
mayor que 0 pero menor que 3, y compuestos de la fórmula
RAL(OR)X donde R y X son como se ha definido arriba. Son
10 ejemplos trialcohol-aluminios, haluros de alcohol-aluminio,
hidruros de alcohol-aluminio, y alcóxidos de alcoholalumi-
nio.

Ejemplos específicos son trietil-aluminio, hidru-
ro de dietil-aluminio, tripropil-aluminio, tributil-alumi-
15 nio, cloruro de dietil-aluminio, bromuro de dietil-aluminio,
etóxido de dietil-aluminio, fenóxido de dietil-aluminio,
etoxicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de etil-alumi-
nio, etóxido de dietil-aluminio y dietóxido de etil-alumi-
nio.

20 En el procedimiento de esta invención, las reac-
ciones para formar las composiciones de polímero deseadas
se llevan a cabo en presencia del catalizador descrito an-
teriormente en esta memoria, el cual se compone de un com-
ponente catalizador de titanio sustentado por un soporte
25 que contiene al menos magnesio, halógeno y titanio en la su-
perficie del soporte y un compuesto de organoaluminio.

Ejemplos del compuesto de organoaluminio utiliza-
do en la preparación de este catalizador son trialcohol-alu-
minios o haluros de dialcohol-aluminio que contienen un gru-
30 po alcohol con 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere el

1 uso de los trialcóhil-aluminios. Ejemplos de compuestos
adecuados de organoaluminio incluyen $(C_2H_5)_3Al$, $(i-C_4H_9)_3Al$,
2 $[CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3]_3Al$, y $(C_{12}H_{25})_3Al$.

5 El procedimiento de esta invención puede llevar-
se a cabo en presencia de un éster de ácido orgánico car-
boxílico, preferiblemente un éster de ácido carboxílico
aromático. Los mismos ésteres que se han ilustrado anterior-
mente en esta memoria con relación a la producción del com-
ponente catalizador de titanio sustentado por un soporte
10 pueden utilizarse como los ésteres de ácido orgánico car-
boxílico para este fin. Estos ésteres sirven para aumentar
la relación de un polímero altamente estereorregular forma-
do, cuando la polimerización se lleva a cabo en presencia
de hidrógeno como agente de transferencia de cadena. La
15 introducción del componente catalizador de titanio susten-
tado por un soporte, el componente catalizador del compues-
to de organoaluminio, y el éster de ácido orgánico carboxí-
lico en las zonas de reacción y el mezclado de los mismos
puede realizarse en cualquier secuencia deseada. La canti-
20 dad del éster de ácido orgánico carboxílico libre utiliza-
da es, por ejemplo, no mayor que aproximadamente 1 mol, pre-
feriblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5
moles, por átomo de aluminio del compuesto de organoalumi-
nio en el catalizador.

25 En el procedimiento de esta invención, la primera
etapa consistente en formar el polipropileno cristalino que
tiene un índice isotáctico de al menos 90 se lleva a cabo
en presencia del catalizador antes mencionado utilizando
propileno que puede contener hasta aproximadamente 1% en
30 moles de etileno. La polimerización se realiza a una tem-

1 peratura comprendida entre la temperatura ambiente y apro-
ximadamente 100°C, preferiblemente entre aproximadamente
20° y aproximadamente 80°C, más preferiblemente entre apro-
ximadamente 30 y aproximadamente 80°C y a una presión com-
5 prendida entre la presión atmosférica y aproximadamente
30 kg/cm², preferiblemente entre la presión atmosférica
y aproximadamente 20 kg/cm². Preferiblemente, la reacción
se lleva a cabo en un disolvente hidrocarburado inerte tal
como pentano, hexano, heptano o keroseno. Preferiblemente,
10 la concentración del catalizador es tal que la cantidad
del componente catalizador de titanio es aproximadamente
0,01 a aproximadamente 10 milimoles/litro calculada como
átomos de titanio, y la cantidad del compuesto de organo-
aluminio es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30
15 milimoles/litro, ambas basadas en el volumen del disolven-
te. El hidrógeno es sumamente preferido como agente de
transferencia de cadena, pero no es esencial el uso de
agentes de transferencia de cadena. La cantidad de hidróge-
no empleada como agente de transferencia de cadena es has-
20 ta aproximadamente 20% en moles basada en los monómeros
alimentados al recipiente de polimerización.

La finalidad de la polimerización de la primera
etapa es proporcionar polipropileno cristalino que tiene
una rigidez excelente, y se prefiere por esta razón polime-
25 rizar propileno exclusivamente. No obstante, una pequeña
cantidad, por ejemplo, hasta aproximadamente 1% en moles,
de otra olefina tal como etileno puede estar presente jun-
to con aquél. La polimerización de la primera etapa se
efectúa de tal modo que se produzca polipropileno cristali-
30 no que tiene un índice isotáctico de al menos 90 que cons-

1 tituye desde aproximadamente el 55% a aproximadamente el
95% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 60 a
90% en peso, de la composición de polímero final. El índice isotáctico se determina como sigue:

5 Se recupera el polímero de la suspensión espesa después de la polimerización, y se seca. El polímero en polvo resultante se extrae durante 6 horas con n-heptano utilizando un extractor Soxhlet. El índice isotáctico del polímero se define como el porcentaje del peso del residuo
10 de polímero después de la extracción al peso del polímero antes de la extracción.

La segunda etapa de formación de un copolímero propileno/etileno rico en propileno de baja cristalinidad en el procedimiento de esta invención se lleva a cabo en
15 presencia del producto de reacción de la primera etapa y en presencia del catalizador antes mencionado. Preferiblemente, antes de la polimerización de la segunda etapa, los monómeros, o tanto los monómeros como el hidrógeno, que quedan al final de la primera etapa se separan por lavado,
20 y luego se introduce una mezcla de etileno y propileno y se polimeriza mientras que se mantiene el contenido de propileno en la fase gaseosa de la zona de polimerización entre 65 y 90% en moles. Si se desea, puede emplearse un procedimiento alternativo en el que los monómeros que no han
25 reaccionado se dejan parcial o completamente, y se introducen en la zona de polimerización etileno o ambos, etileno y propileno, para ajustar la composición del monómero como se ha especificado arriba.

La segunda etapa se lleva a cabo a fin de proporcionar un propileno/etileno rico en propileno que tiene un
30

1 contenido de propileno de 60 a 85% en moles, preferiblemen
te de 65 a 80% en moles, que constituye del 1 al 10% en pe
so, preferiblemente desde aproximadamente 2 a aproximada-
mente 8% en peso, de la composición del polímero final. Pa
5 ra obtener un copolímero de esta composición, el contenido
de propileno de la fase gaseosa de la zona de polimeriza-
ción se ajusta a 65-90% en moles, preferiblemente de 70 a
85% en moles.

Dado que existe alguna diferencia de copolime-
10 rización entre el etileno y el propileno dependiendo
del sistema de catalizador utilizado, es deseable realizar
un experimento previo de copolimerización con objeto de
predeterminar la composición de monómeros de la fase gaseo-
sa en la zona de polimerización.

15 La polimerización de la segunda etapa puede lle-
varse a cabo en ausencia o en presencia de hidrógeno como
agente de transferencia de cadena. Teniendo en cuenta las
propiedades de la composición del polímero final, se prefie
re llevar a cabo la copolimerización anterior en ausencia
20 sustancial de hidrógeno para formar un copolímero propile-
no/etileno rico en propileno que tiene un peso molecular
relativamente alto, Las restantes condiciones de polimeri-
zación son preferiblemente las mismas que en la primera eta
pa.

25 En la segunda etapa, pueden formarse homopolíme-
ros de etileno y propileno en pequeñas cantidades junto
con el copolímero etileno/propileno. El fin de la segunda
etapa es formar un copolímero propileno/etileno rico en
propileno de baja cristalinidad, y este fin puede lograrse
30 por formación del polímero en una cantidad de 1 a 40% en.

1 peso basada en el peso del polímero producido en la primera etapa.

5 La tercera etapa de formación de polietileno o un copolímero etileno/propileno rico en etileno que tenga una viscosidad intrínseca de al menos 2,6 se lleva a cabo en presencia del producto de reacción de la segunda etapa y el catalizador. En esta polimerización, se polimeriza etileno solamente, o bien se polimeriza una mezcla de propileno y etileno mientras que se mantiene el contenido de propileno de la fase gaseosa de la zona de polimerización en un valor de hasta 15% en moles, preferiblemente hasta 10% en moles (esto es, el contenido de etileno de al menos 85% en moles, preferiblemente al menos 90% en moles).

10 Antes de la polimerización de la tercera etapa, se pueden retirar los monómeros que no han reaccionado en la segunda etapa; o bien aquéllos se dejan sin retirar y la composición de monómeros se ajusta al intervalo antes mencionado. La polimerización se lleva a cabo en presencia o ausencia de un agente de transferencia de cadena. Es necesario ajustar la viscosidad intrínseca del polímero formado en la tercera etapa a al menos 2,6, preferiblemente al menos 3, y más preferiblemente de 3 a 10. La tercera etapa se lleva a cabo de tal modo que se proporcione un polímero o copolímero que constituye de 1 a 35% en peso, preferiblemente de 3 a 30% en peso, de la composición de polímero final.

20 Por el procedimiento arriba mencionado, se forma como producto final una composición de polímero que tiene un contenido de etileno de 3 a 40% en moles, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 35% en moles.

30

1 La composición y la cantidad del polímero en cada
etapa pueden controlarse fácilmente seleccionando adecuada-
mente las condiciones de polimerización tales como la tempe-
ratura de polimerización, las concentraciones de los compo-
5 nentes del catalizador, la concentración de monómeros, la
composición de los monómeros, la concentración del agente
de transferencia de cadena, las presiones de los monómeros,
y el tiempo de residencia. La viscosidad intrínseca del pro-
ducto obtenido en la tercera etapa se puede calcular fácil-
10 mente de acuerdo con la ecuación siguiente una vez que se
han determinado las viscosidades intrínsecas de los políme-
ros obtenidos en las etapas primera y segunda:

$$(\eta)_{\text{final}} = \sum C_i (\eta)_i$$

15 donde $(\eta)_{\text{final}}$ es la viscosidad intrínseca de
la composición del polímero final; C_i es el por-
centaje del peso del polímero formado en una eta-
pa cuya posición en una serie de etapas viene in-
dicada por un número ordinal i referido al peso
20 del polímero total; y $(\eta)_i$ es la viscosidad in-
trínseca del polímero formado en la etapa indica-
da por el número ordinal i .

Así, determinando las cantidades y viscosidades
intrínsecas de los polímeros separados antes de la etapa fi-
25 nal, se puede calcular la viscosidad intrínseca del políme-
ro formado en la tercera etapa.

Como la composición de polímero obtenida por esta
invención se forma por un medio químico en una serie de sis-
temas de reacción de polimerización, los constituyentes de
30 la composición están dispersados y mezclados mucho más uni-

1 formemente que una mezcla mecánica de los polímeros obteni
dos, y la composición de la invención tiene propiedades no
alcanzables por la mezcla mecánica. El uso del componente
catalizador de titanio sustentado por un soporte específi-
5 co contribuye al estado homogéneo dispersado de los políme
ros constituyentes en la composición de polímero de esta
invención. El polímero obtenido en cada etapa tiene cierta
distribución en composición, y el producto mezclado quími-
camente obtenido por las tres etapas, como promedio, se con-
10 vierte en una composición de polímero final compuesta de
los componentes (A), (B) y (C) en las proporciones especi-
ficadas arriba.

Los componentes de polímero (A), (B) y (C) en la
composición de polímero final mezclado químicamente forma-
15 da por el procedimiento de esta invención, se pueden frac-
cionar por los métodos siguientes, y las proporciones de
aquellos pueden determinarse, por consiguiente.

(1) La composición final se disuelve en queroseno
no refinado calentado a 150°C, y luego se enfría la solu-
20 ción a la temperatura ambiente. Así, la composición se se-
para en una fracción soluble en queroseno y una fracción
insoluble en éste. La fracción soluble en queroseno se co-
rresponde con el componente (B) en la composición final de
esta invención.

25 (2) La fracción insoluble en queroseno obtenida
por el procedimiento (1) se extrae ulteriormente con quero-
seno a 110°C. El polímero obtenido como fracción insoluble
en queroseno a 110°C por este procedimiento es polipropile-
no de peso molecular elevado o copolímero propileno/etileno
30 rico en propileno de peso molecular elevado.

1 (3) El polímero obtenido como fracción soluble
en queroseno a 110°C por el procedimiento (2) anterior se
extrae por calentamiento con una mezcla de queroseno y bu-
tilcarbitol para separarlo en polietileno o copolímero eti-
5 leno/propileno rico en etileno como fracción insoluble, y
polipropileno de peso molecular bajo o copolímero propile-
no/etileno rico en propileno de peso molecular bajo como
fracción soluble.

(4) La suma de la fracción insoluble en queroseno
10 a 110°C obtenida por el procedimiento (2) y la fracción so-
luble en el disolvente mixto por el procedimiento (3) co-
rresponde al componente (A) en la composición de polímero
final de esta invención.

La proporción molar entre etileno y propileno en
15 cada polímero puede determinarse de manera habitual por un
método de espectroscopía infrarroja en fusión y por un mé-
todo de espectroscopía RMN.

La resistencia al impacto de la composición de
polímero de la presente invención se refiere a una resister
20 cia al impacto producido por caída de dardo, medida de
acuerdo con ASTM D-1709-62T.

Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes
ilustran específicamente la presente invención.

Ejemplo 1

25 Preparación de una composición de catalizador de titanio

Un kilogramo de cloruro de magnesio anhidro co-
mercialmente asequible y 0,23 litros de benzoato de etilo
se introdujeron en atmósfera de nitrógeno en un molino de
bolas vibratorio (SUS 32) de acero inoxidable, acomodando
30 en el mismo 36 kg de bolas de acero inoxidable, y se pulve-

1 rizaron a 7,8 G durante 24 horas. El producto sólido trata-
do se suspendió en tetracloruro de titanio, y se puso en
contacto con agitación a 80°C durante 2 horas. El componen-
te sólido se recogió por filtración, se lavó con tetraclo-
5 ruro de titanio, y se lavó con hexano refinado hasta que
no se detectó cantidad alguna de titanio en el líquido de
lavado. El secado del producto proporcionó un componente
catalítico sólido que contenía titanio. El componente cata-
lítico de titanio resultante contenía 2,1% en peso de tita-
10 nio expresado en forma atómica y 64,5% en peso de cloro ex-
presado en forma atómica, además de magnesio, y la propor-
ción molar de benzoato de etilo a átomos de titanio en el
componente de catalizador sólido era 1,4.

Preparación de una composición de polímero

15 El aparato utilizado incluía tres reactores de
polimerización A, B y C, cada uno de ellos con una capaci-
dad de 10 litros y conectados en serie, y un depósito de
lavado D (de 5 litros de capacidad) intercalado entre los
reactores de polimerización B y C. El reactor A se cargó
20 continuamente con 0,15 milimoles/hr, calculados como áto-
mos de titanio, del componente de catalizador de titanio
preparado como se ha indicado en el párrafo anterior en
forma de una suspensión espesa en hexano, 3 milimoles/ho-
ra de aluminio trietilo en forma de una solución en hexano,
25 1,2 milimoles/hora de benzoato de etilo en forma de una so-
lución en hexano, y el hexano a un caudal total de 0,68 li-
tros/hora. Se alimentó propileno a un caudal de 0,25 m³
normales/hora. Adicionalmente, se añadió hidrógeno de tal
modo que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa fue
30 de 4% en moles, y se polimerizó el propileno a 60°C. La pre

1 sión en el interior del reactor A fue 7 kg/cm^2 manométricos. En el reactor A, se formó polipropileno que tenía un
5 índice de fluidez (medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) de 6,5 y un índice isotáctico de 94,1, a un caudal de
312 g/hr.

La suspensión espesa descargada del reactor A se introdujo en el reactor B, y en dicho reactor B se introdujeron como alimentación 13,3 litros normales/hora de propileno y 11,7 litros normales/hora de etileno, así como 1 litro/hora de hexano. La presión en el interior del reactor B era $2,1 \text{ kg/cm}^2$ manométricos, y el contenido de propileno en la fase gaseosa fue 86,2% en moles. Se obtuvo un copolímero a una velocidad de 59 g/hora en el reactor B.

Subsiguientemente, la suspensión espesa del reactor B se condujo al depósito de lavado D para separar los monómeros que no habían reaccionado y el hidrógeno. Después de ello, la suspensión espesa se introdujo en el reactor C. Se cargó etileno en el reactor C a un caudal de 66,7 litros normales/hora, y se añadió hidrógeno de tal modo que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa fue de 4% en moles. De este modo se polimerizó etileno en el reactor C.

Por reducción de la presión, el monómero y el hidrógeno sin reaccionar se separaron del efluente que provenía del reactor C. El polímero resultante se separó por filtración, y se secó para producir una composición de polímero final en forma de polvo blanco a un caudal de 458 g/hora. La composición de polímero final resultante tenía un índice de fluidez de 2,47 y una viscosidad intrínseca de 2,61. El contenido de etileno de la composición del polímero final fue 24,2% en moles. El polímero formado en

1 el reactor C tenía una viscosidad intrínseca de 3,6.

Una parte de la composición de polímero final se disolvió en queroseno a 150°C, y se enfrió a la temperatura ambiente. Se separó el polímero precipitado, y se obtuvo un polímero amorfo que contenía 80% en moles de propileno a partir de la solución en queroseno. La proporción del polímero amorfo era 2,74% en peso referida a la composición de polímero final.

Se añadió un antioxidante a la composición de polímero, y se prepararon probetas de ensayo. El límite aparente de elasticidad y la resistencia al impacto por caída de dardo de las probetas fueron 275 kg/cm² y 174 kg.cm.

Ejemplo Comparativo 1

Este Ejemplo Comparativo muestra que la viscosidad intrínseca del polímero de etileno (C) en la composición de polímero final de esta invención afecta notablemente a las propiedades de la composición de polímero final.

En el procedimiento del Ejemplo 1, la suspensión espesa de polímero descargada del reactor A se condujo a un depósito de lavado E para separar los monómeros que no habían reaccionado, y se introdujo luego en el reactor B. Por introducción de 19,3 litros normales/hora de etileno, 13,3 litros normales/hora de propileno y 1,0 litros normales/hora de hexano en el reactor B y ajuste del contenido de propileno en la fase gaseosa a 84,3% en moles, se copolimerizó etileno con propileno. La presión en el interior del reactor B fue 2,1 kg/cm² manométricos.

Subsiguientemente, la suspensión espesa de polímero se condujo al depósito de lavado D para separar los monómeros que no habían reaccionado. Por introducción de

1 etileno a un caudal de 103,3 litros normales/hora e hidrógeno en una cantidad que proporcionase una concentración de hidrógeno en la fase gaseosa de 45,8% en moles, se polimerizó etileno.

5 Después de la polimerización, el producto se trató de la misma manera que en el Ejemplo 1 para proporcionar una composición de polímero que tenía un contenido de etileno de 31,5% en moles, un índice de fluidez de 1,63, y una viscosidad intrínseca de 3,77. La composición se extrajo con queroseno, y se encontró que la composición de polímero final contenía 4,85% en peso de un copolímero amorfo que contenía 80% en moles de propileno.

10

Se encontró que el polímero de etileno obtenido en el reactor G tenía una viscosidad intrínseca de 1,8.

15 La composición de polímero resultante tenía un límite aparente de elasticidad de 264 kg/cm y una resistencia al impacto por caída de dardo de 31 kg.cm.

Ejemplo 2

Preparación de un componente de catalizador de titanio

20 Un kilogramo de cloruro de magnesio anhidro comercialmente asequible, 0,25 litros de benzoato de etilo y 0,15 litros de metilpolisiloxano que tenía una viscosidad de 20 centipoises a 25°C se pulverizaron en un molino de bolas vibratorio a 70°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno. El producto sólido resultante se suspendió en una solución de tetracloruro de titanio en hexano (concentración 1 mol/litro), y se puso en contacto con ella, con agitación, a 100°C durante 2 horas. El componente sólido se recogió por filtración, y se lavó con hexano, con calentamiento, hasta que no se detectó en absoluto titanio

25

30

1 en el líquido de lavado. El componente sólido se secó para
proporcionar un componente de catalizador sólido que conte
nía titanio, conteniendo 1,2% en peso de titanio como áto-
mos, 64,9% en peso de cloro como átomos, y 11,3% en peso
5 de benzoato de etilo.

Preparación de una composición de polímero

El aparato utilizado incluía cuatro reactores de
polimerización A, B, C y E, cada uno de los cuales tenía
una capacidad de 10 litros y conectados en serie, y un de-
pósito de lavado D que tenía una capacidad de 5 litros y
10 que estaba dispuesto entre los reactores B y C.

El reactor A se cargó continuamente con 0,1 mili
moles/hora del componente catalítico de titanio obtenido
por el procedimiento indicado en el párrafo anterior en
15 forma de suspensión espesa en hexano, 3 milimoles/hora de
triethyl-aluminio como solución en hexano, 1,2 milimoles/
hora de benzoato de etilo como solución en hexano y el he-
xano en una proporción total de 0,68 litros/hora, y 0,25
m³ normales/hora de propileno. Se añadió hidrógeno de tal
20 modo que el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa vino
a ser de 3% en moles. Se polimerizó el propileno a 60°C. La
presión en el interior del reactor A era 7 kg/cm² manomé-
tricos. En el reactor A, se formó polipropileno que tenía
un índice de fluidez de 4,3 y un índice isotáctico de 94,2,
25 a un ritmo de 312 g/hora.

La suspensión espesa de polímero descargada del
reactor A se introdujo como alimentación en el reactor B,
y se introdujeron también en dicho reactor B 13,3 litros
normales/hora de propileno, 11,7 litros normales/hora de
30 etileno y 1 litro/hora de hexano. Se copolimerizó etileno

1 con propileno. La presión en el interior del reactor B fue
de 2,1 kg/cm² manométricos. El contenido de propileno en
la fase gaseosa fue de 85,0% en moles. En el reactor B, se
5 formó un polímero a una velocidad de 53 g/hora. El políme-
ro formado en el reactor B tenía una viscosidad intrínseca
de 4,22.

La suspensión espesa de polímero descargada del
reactor B se condujo al depósito de lavado D para separar
los monómeros y el hidrógeno que no habían reaccionado.
10 Después de ello, se introdujo etileno a un caudal de 40,0
litros normales/hora. El contenido de etileno en la fase
gaseosa fue de 95,3% en moles. Se polimerizó etileno mien-
tras que se ajustaba el contenido de hidrógeno a 6,2% en
moles basado en la fase gaseosa. Se obtuvo un polímero de
15 etileno que tenía una viscosidad intrínseca de 3,04, a una
velocidad de 59 g/hora.

El efluente del reactor E se trató de la misma
manera que en el Ejemplo 1 para proporcionar una composi-
ción de polímero que tenía un índice de fluidez de 1,7 y
20 una viscosidad intrínseca de 2,88 a una velocidad de 495
g/hora. La composición de polímero tenía un contenido de
etileno de 34,0% en moles.

La composición de polímero formada se extrajo
con queroseno del mismo modo que en el Ejemplo 1, y se en-
25 contró que la composición contenía 2,62% en peso de un co-
polímero amorfo etileno/propileno que contenía 81% en mo-
les de propileno.

La composición de polímero resultante tenía un
límite aparente de elasticidad de 271 kg/cm² y una resisten-
30 cia al impacto por caída de dardo de 185 kg/cm.

1 Ejemplo Comparativo 2

Este Ejemplo Comparativo muestra que la composición del copolímero etileno/propileno de baja cristalinidad en el Ejemplo 1 afecta notablemente a las propiedades de la
5 composición del polímero final resultante.

Se llevó a cabo la polimerización utilizando el mismo aparato de polimerización que se utilizó en el Ejemplo 2.

10 El reactor A se cargó con 0,1 milimoles/hora, calculados como átomos de titanio, del componente catalizador de titanio preparado en el Ejemplo 2 como una suspensión espesa en hexano, 0,5 milimoles/hora de trietil-aluminio como solución en hexano, 0,2 milimoles/hora de benzoato de etilo como solución en hexano, y el hexano en una proporción total de 0,68 litros/hora. Se polimerizó propileno
15 por introducción del mismo a un caudal de 0,26 m³ normales/hora. La presión en el interior del reactor A era 7,0 kg/cm² manométricos.

20 La suspensión espesa de polímero procedente del reactor A se condujo al reactor B. Se alimentó hexano al reactor B a un caudal de 0,3 litros/hora, y subsiguientemente se polimerizó el propileno. En los reactores A y B, se formó polipropileno que tenía un índice isotáctico de 92, a una velocidad de 306 g/hora.

25 La suspensión acuosa de polímero procedente del reactor B se introdujo en el depósito de lavado D para separar el monómero que no había reaccionado, y se introdujo luego en el reactor C. Por introducción de 33,3 litros normales/hora de etileno y 16,7 litros normales/hora de propileno en el reactor de polimerización C, se copolimerizó etil
30

1 leno con propileno. El contenido de etileno en la fase gaseosa del reactor C fue 69,6% en moles. En el reactor C, se formó un copolímero etileno/propileno a un ritmo de 58 g/hora.

5 La suspensión espesa de polímero procedente del reactor C se introdujo luego en el reactor E. Se polimerizó etileno en éste alimentándolo a un caudal de 24,1 litros normales/hora. Cuando el contenido de hidrógeno en la fase gaseosa se ajustó a 1,5% en moles, se formó en el reactor E polietileno que tenía una viscosidad intrínseca de 7,5.

10 La suspensión espesa de polímero descargada del reactor E se trató del mismo modo que en el Ejemplo 1 para proporcionar una composición de polímero que tenía un contenido de etileno de 31,5% en moles, un índice de fluidez de 1,63 y una viscosidad intrínseca de 3,77 a una velocidad de 450 g/hora.

15 La composición de polímero resultante se extrajo con queroseno del mismo modo que en el Ejemplo 1, y se encontró que la composición de polímero contenía 2,74% en peso de un copolímero etileno/propileno amorfo que contenía 58% en moles de propileno.

20 La composición de polímero resultante tenía un límite aparente de elasticidad de 238 kg/cm^2 y una resistencia al impacto por caída de dardo de 77 kg.cm.

Ejemplo 3

Preparación de un componente de catalizador de titanio

25 El mismo molino de bolas vibratorio utilizado en el Ejemplo 1 se cargó con 1 kg de cloruro de magnesio anhidro comercialmente asequible, 0,23 litros de benzoato de

30

1 etilo y 0,15 litros de metilpolisiloxano que tenía una vis-
cosidad de 20 centipoises, y todos ellos se pusieron en
contacto unos con otros a 70°C durante 85 horas. El produc-
to sólido resultante se suspendió en tetracloruro de tita-
5 nio, y se puso en contacto con agitación durante 2 horas a
80°C. Se recogió el componente sólido por filtración, se
lavó a 80°C, y se lavó con hexano refinado hasta que no se
detectó cantidad alguna de titanio en el líquido de lavado.
Se secó el componente sólido para proporcionar un componen-
te de catalizador sólido que contenía titanio, conteniendo
10 2,1% en peso de titanio como átomos, 63,0% en peso de cloro
como átomos, y 9,1% en peso de benzoato de etilo.

Preparación de una composición de polímero

15 El aparato utilizado incluía cuatro reactores de
polimerización A, B, C y E, cada uno de ellos con una capa-
cidad de 10 litros y conectados en serie, y un depósito de
lavado D que tenía una capacidad de 5 litros y estaba dis-
puesto entre los reactores C y E.

20 El reactor A se cargó con 0,029 milimoles/hora,
calculados como átomos de titanio, del componente que con-
tenía titanio preparado por el procedimiento indicado arri-
ba como solución en hexano, 1,45 milimoles/hora de trietil-
-aluminio como solución en hexano, 0,56 milimoles/hora de
benzoato de etilo como solución en hexano, y el hexano en
25 una cantidad total de 0,7 litros/hora.

Se polimerizó el propileno alimentándolo continua-
mente al reactor A a un caudal de 0,29 m³ normales/hora. La
presión en el interior del reactor A era 10 kg/cm² manomé-
tricos. La suspensión espesa de polímero procedente del
30 reactor A se introdujo en el reactor B para polimerizar adi-

1 cionalmente el propileno que no hubiese reaccionado. En los
reactores A y B, se formó polipropileno que tenía un índice
isotáctico de 93,0 a una velocidad de 395 g/hora.

5 La suspensión espesa de polímero descargada del
reactor B se introdujo en el reactor C. Se introdujo etileno
en el reactor C a un caudal de 86,7 litros normales/hora,
y se copolimerizó etileno con propileno. El contenido
de propileno en la fase gaseosa del reactor C era 79,3%
en moles. En el reactor C, se formó un copolímero a una ve-
10 locidad de 66 g/hora.

La suspensión espesa de polímero descargada del
reactor C se introdujo en el depósito de lavado D para se-
parar el propileno que no hubiese reaccionado, y se intro-
dujo después en el reactor E. Se polimerizó etileno en el
15 reactor E alimentándolo a un caudal de 19,7 litros norma-
les/hora. La concentración de hidrógeno en la fase gaseosa
del reactor E se ajustó a 2,3% en moles. El polímero de
etileno formado en el reactor E tenía una viscosidad in-
trínseca de 4,16.

20 El efluente procedente del reactor E se trató
del mismo modo que en el Ejemplo 1 para proporcionar una
composición de polímero a una velocidad de 576 g/hora.

La composición de polímero resultante se extra-
jo con queroseno del mismo modo que en el Ejemplo 1, y se
25 encontró que la composición de polímero contenía 3,8% en
peso de un copolímero amorfo de etileno y propileno que
contenía 73% en moles de propileno.

La composición de polímero tenía un límite apa-
rente de elasticidad de 241 kg/cm^2 y una resistencia al
30 impacto por caída de dardo de 215 kg.cm.

1

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de polímero de propileno mezclado químicamente y resistente al impacto que tiene un contenido de etileno de 3 a 40% en moles, que comprende las tres etapas siguientes:

15

(1) una primera etapa de polimerización de propileno que contiene 0 a 1% en moles de otra olefina en presencia de un catalizador compuesto de (a) un componente de catalizador de titanio sustentado por un soporte que contiene al menos magnesio, halógeno y titanio en la superficie del soporte y (b) un compuesto de organoaluminio, para formar polipropileno cristalino que tiene un índice isotáctico de

20

al menos 90 y que constituye del 55 al 95% en peso de la composición de polímero final; (2) una segunda etapa de copolimerización de propileno y etileno en presencia del producto de reacción de la primera etapa y el mismo catalizador mientras que se mantiene el contenido de propileno

25

en la fase gaseosa de la zona de polimerización entre 65 y 90% en moles para formar así un copolímero propileno/etileno de baja cristalinidad que tiene un contenido de propileno de 60 a 85% en moles y que constituye del 1 al 10% en peso de la composición de polímero final; y (3) una tercera

30

etapa de polimerización de etileno, o de etileno y propile-

1 no en presencia del producto de reacción de la segunda etapa y el mismo catalizador mientras que se mantiene el contenido de propileno en la fase gaseosa de la zona de polimerización entre 0 y 15% en moles para formar así polietileno o un copolímero etileno/propileno que tiene un contenido de propileno de hasta 10% en moles que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 2,6, y constituye del 1 al 5 35% en peso de la composición de polímero final.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el componente catalizador de titanio sustentado por un soporte ha sido tratado con un éster de un ácido orgánico carboxílico.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que las reacciones para formar la composición de polímero se llevan a cabo en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 100°C y a una presión comprendida entre la atmosférica y aproximadamente 30 kg/cm².

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el catalizador se compone de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 milimoles/litro del componente de catalizador sustentado por un soporte (a) y aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30 milimoles/litro del compuesto de organoaluminio (b).

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que las reacciones para formar la composición de polímero se llevan a cabo en la presencia adicional de un éster de ácido orgánico carboxílico añadido.

6ª.- Un procedimiento para preparar una composición de polímero de propileno.

1

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

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

Madrid, 10. MAR 1977

P.A.

Fernando de Elizabury
Por Poder.

