

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES 11 21

NUMERO	481.636
FECHA DE PRESENTACION	18 Junio 1979

10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
F 28 27 764.7	24 Junio 1978	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 08 F $\frac{8}{50}$	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIPROPILENO ADECUADO PARA LAMINAS SELLABLES"

71 SOLICITANTE (S)

HOCHEST ANTIENGERSELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

1) Dr. Bernhard Dorrer
2) Dr. Friedrich Klock

1) y 2) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante (ley alemana de empleos inventores de 25-7-1957).

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBRIGON

POOR QUALITY

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIPROPILENO ADECUADO PARA LAMINAS SELLABLES".

Memoria descriptiva

Como se sabe, etileno, propileno y 1-olefinas superiores así como sus mezclas pueden ser polimerizados en presencia de catalizadores complejos de mezcla organometálicos. Para ello se emplean por lo general combinaciones de compuestos de los elementos del grupo principal 1^o hasta 3^o con los del grupo secundario 4^o hasta 6^o del sistema periódico, así como ocasionalmente un tercer componente. El peso molecular de los polímeros preparados con estos catalizadores en suspensión, solución o en fase gaseosa puede ser afectado mediante adición de adecuadas sustancias reguladoras así como con ayuda de la temperatura de reacción en el margen de aproximadamente 50.000 hasta 5.000.000.

Son conocidos sistemas de catalizadores altamente estereoespecíficos, los cuales permiten transformar propileno en caso de adecuada realización de la reacción en más del 95 por ciento en polímeros isotácticos, es decir, en polímeros cristalizables. Las propiedades mecánicas ventajosas tales como elevada dureza, rigidez y estabilidad de forma de objetos a base de tal material han de atribuirse al elevado grado de cristalinidad. Además de ello el polipropileno isotáctico presenta la ventaja de un elevado punto de reblandecimiento.

cimiento T_m de aproximadamente 170°C. Existen no obstante aplicaciones de polipropileno, para las que se desea un punto de fusión bajo, por ejemplo el recubrimiento de papel y de cartón y la fabricación de láminas de envasado mediante (Co-)extrusión. En tal caso ha de facilitarse en el primer caso la aplicación sobre el sustrato, mientras que en el último caso el sellado de la lámina resultante se hace posible a una temperatura más baja.

Un descenso del punto de fusión puede lograrse mediante la incorporación de comonomeros en la cadena de polipropileno, pudiendo apreciarse los efectos que han de esperarse según la cantidad y regularidad de la incorporación de los comonomeros. Se emplean en el caso más frecuente etileno y 1-olefinas superiores como comonomeros, interesando su distribución lo más esparcida posible ("estadística") en la cadena de polipropileno.

Es conocida la preparación de tales copolímeros de polipropileno con punto de fusión rebajado, por ejemplo polimerizando propileno, etileno y buteno-(1) juntamente y ajustando la proporción en peso del etileno ofrecido con respecto al buteno-(1) ofrecido a menos de 1 (véase DE-OS 2 637 990).

En el procedimiento para la polimerización de copolímeros estadísticos la realización está unida con diferentes dificultades. En el procedimiento de suspensión

se aumenta notablemente la porción de polímero disuelta en las aguas madres de polimerización frente a la porción en caso de homopolimerizaciones. Como consecuencia resultan adherencias y sedimentos en tubos y sistemas de aparatos, que causan perturbaciones de servicio. Además de ello van ligadas a esto pérdidas de material, puesto que el producto disuelto en el agente dispersante sólo es vendible de forma limitada después de su separación. En caso de polimerizaciones en fase gaseosa se forman capas pegajosas sobre el producto preparado, de tal manera que los cuerpos polímeros se aglutinan entre sí. A las láminas preparadas a base de los copolímeros estadísticos de polipropileno se imponen además de un punto de fusión reducido con la finalidad del sellado otras exigencias que resultan de la utilización prevista. Así, por razones de señalización, publicidad etc las láminas terminadas han de ser estampables. La adherencia de tintas de impresión sobre la lámina se asegura produciendo grupos químicos polares sobre la superficie de la lámina, por ejemplo mediante oxidación de la superficie por medio de descarga de efecto Corona.

Si se prepara ahora un copolímero estadístico según el procedimiento citado anteriormente y se comprueba la lámina (co-)extruida a base de él en lo que se refiere a su idoneidad, deberemos constatar que la lámina, después de la oxidación de la superficie por medio de la descarga

de efecto Corona (llamada a continuación de forma abreviada "tratamiento previo de presión") ha perdido una de sus propiedades más importantes total o parcialmente en efecto la aptitud para el sellado. Por consiguiente los copolímeros de polipropileno estadísticos, que han sido preparados según el procedimiento citado u otros equivalentes, no son o no son suficientemente adecuados para la utilización como materia prima para láminas aptas para el sellado.

Además de ello ha sido descrito un procedimiento para la preparación de materias primas de láminas que contienen polipropileno, que parte de mezclas de polímeros y a muy altas temperaturas de hasta 450°C produce una reacción por injertos de los componentes de mezcla que discurre durante largo tiempo, la mayor parte de las veces más de media hora (véase patente francesa 1 289 767). En tal caso se manifiestan como inconvenientes la necesidad de una etapa de procedimiento adicional, en efecto la mezcla de diferentes polímeros en polvo así como el mantenimiento de altas temperaturas de reacción durante un tiempo largo.

Finalmente son conocidos también un procedimiento y un dispositivo para la degradación de copolímeros estadísticos de propileno-etileno y de propileno-butano, en el que son añadidos antes o durante de la reacción de degradación compuestos formadores de radicales, llamados iniciadores de radicales tales como persulfatos y peróxidos orgánicos

cos, para producir el desdoblamiento radical de las cadenas de polímeros en la masa fundida (véase DE-AS 1 495 275). Para incorporar mediante mezclado necesario en tal caso compuestos costosos, que perjudican en parte también todavía, tal como en el caso de sales de persulfato inorgánico, la pureza del polímero preparado, se añade como inconveniente adicional la utilización preferida de una extrusora especial.

100

Se ha hallado ahora que se puede preparar una materia prima de copolímero para láminas, aptas para ser selladas, mediante polimerización y subsiguiente extrusión de degradación, sin que aparezcan los inconvenientes mencionados anteriormente.

105

Objeto de la invención descrita aquí es por consiguiente un procedimiento para la preparación de un polipropileno adecuado para láminas, aptas para ser selladas, mediante copolimerización de propileno con etileno o de propileno con etileno y con una 1-olefina superior y subsiguiente degradación del polímero obtenido, que se caracteriza porque

110

115

a) en la primera etapa un copolímero estadístico con un valor RSV de 4 hasta 8 dl/g mediante copolimerización de una mezcla de 93,5 hasta 99,5 por ciento en peso de propileno con 0,5 hasta 6,5 % en peso de etileno o de 85 hasta 97,5 por ciento en peso de propileno, 0,5 hasta 5

120

125 por ciento en peso de etileno y 2 hasta 10 por ciento en peso, referido en cada caso a la mezcla global de otra olefina de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}^2$, donde R^2 significa un radical alcohol con 2 hasta 6 átomos de carbono, se prepara en presencia de hidrógeno como regulador del peso molecular y en presencia de un catalizador, que consta de un componente sólido que contiene titanio, de un componente orgánico de aluminio y eventualmente de uno o de varios compuestos con carácter de donador de electrones, así como eventualmente en presencia de un medio de suspensión,

130

y

b) en la segunda etapa el copolímero obtenido es sometido en ausencia de oxígeno y de donadores de radicales a una temperatura de 200 hasta 300°C a una extrusión de fusión degradante, rebajándose el peso molecular a valores RSV de 1,8 hasta 3,5 dl/g.

135

Primariamente se prepara un copolímero estadístico, copolimerizándose una mezcla de 93,5 hasta 99,5, preferentemente de 95,0 hasta 98,0 por ciento en peso de propileno con 0,5 hasta 6,5, preferentemente con 2,0 hasta 5,0 por ciento en peso de etileno o de 85 hasta 97,5, preferentemente de 90,0 hasta 94,0 por ciento en peso de propileno con 0,5 hasta 5, preferentemente con 2,0 hasta 4,0 por ciento en peso de etileno y 2 hasta 10, preferentemente 4,0 hasta 8,0 por ciento en peso, referido en cada caso a la mezcla global,

140

145

de una 1-olefina de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$, donde R significa un radical alcohilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente con 2 hasta 3 átomos de carbono. Este copolimero debería poseer un peso molecular (valor medio de viscosidad M_n) de aproximadamente $4,5 \cdot 10^5$ hasta 10^6 . Su reducida viscosidad específica (valor $\text{RSV} = \eta_{sp}/c$) se ajusta por ello a un valor comprendido entre 4 y 8 dl/g, preferentemente entre 5 y 6,5 dl/g. Esto tiene como consecuencia que la cantidad con mucha mayor del polímero es incorporada en el grano de polímero resultante y sólo resultan pequeñas porciones de polímero solubles en las aguas madres de polimerización. El contenido de polímero soluble no se encuentra esencialmente por encima del que se obtiene en una homopolimerización de propileno en el mismo medio de suspensión.

Con ello la suspensión de polímero puede ser agitada y bombeada mejor y el polímero en polvo se puede separar fácilmente de las aguas madres. Las dificultades de producción descritas anteriormente son eliminadas y las pérdidas de material son reducidas considerablemente. Con excepción de adicionales dispositivos de dosificación para los comonomeros los copolímeros de alto peso molecular conformes a la invención pueden ser preparados en las mismas instalaciones de producción y con los mismos catalizadores que los homopolímeros isotácticos del propileno.

En comparación con ello en polimerizaciones en las

que no se llega a un valor RSV de 8 dl/g, se observan porciones solubles de valor doble hasta incluso cuádruple de una homopolimerización.

175 En la etapa (b) del procedimiento de preparación conforme a la invención el polímero de alto peso molecular primeramente es fundido y después expuesto a un elevado cizallamiento. Debido al efecto de la sollicitación termomecánica se reduce considerablemente el peso molecular del copolímero. Para obtener una viscosidad de masa fundida adecuada para la
180 transformación en láminas, debe ajustarse un valor RSV de 1,8 hasta 3,5 dl/g, preferentemente de 2,0 hasta 2,5 dl/g.

Una materia prima preparada según este procedimiento puede transformarse fácilmente en láminas, que incluso después del tratamiento previo de presión no pierden su aptitud para ser selladas.
185

Para la realización de la copolimerización pueden utilizarse los sistemas de catalizadores conocidos, altamente estereoespecíficos, por ejemplo una combinación de un componente que contiene $TiCl_3$ preparado mediante reducción de
190 $TiCl_4$ con aluminio o compuestos orgánicos de aluminio del tipo AlR_nX_{3-n} , representando R un radical alcohilo con 1 hasta 16 átomos de carbono, representando X un átomo de halógeno y siendo $3 \geq n \geq 1$, y sometido a un tratamiento térmico posterior con un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula
195 AlR_mY_{3-m} como activador, representando R de nuevo un radical

alcohilo con 1 hasta 16 átomos de carbono, representando Y un átomo de halógeno y siendo $3 \geq m \geq 1$. También puede pasar a utilizarse un componente de $TiCl_3$ tratado posteriormente con compuestos formadores de complejos, e se pueda aumentar la estereoespecificidad del sistema de catalizador mediante la adición de los llamados terceros componentes a la mezcla de polimerización, se pueden combinar entre sí ambas medidas (véase DE-OS 14 95 629, 24 09 726 y 24 13 261).

Pero también puede emplearse otro componente de $TiCl_3$, si en combinación con el activador mencionado anteriormente proporciona un sistema de catalizador altamente estereoespecífico, tal como por ejemplo componentes de catalizador usuales en el comercio de la composición $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ solo o juntamente con formadores de complejos para aumentar la estereoespecificidad.

Compuestos formadores de complejos adecuados son por ejemplo éteres, tioéteres, tioles, fosfinas, aminas, amidas, cetonas, ésteres, especialmente éteres de la fórmula $R - O - R$, donde R significa un radical alcohilo con 1 hasta 16 átomos de carbono. Terceros componentes adecuados para aumentar la estereoespecificidad son por ejemplo diclopolienos, especialmente cicloheptatrieno.

Pero se puede utilizar también un sistema de catalizador que contiene como componente sólido cloruro de magnesio, eventualmente donadores de electrones y un compuesto

de titanio tetravalente y se combina con un activador. Como donadores de electrones pasan a utilizarse por ejemplo compuestos orgánicos que contienen oxígeno o nitrógeno tales como ésteres y aminas. Como activadores se emplean compuestos organometálicos de la fórmula $Me R^1 Z_{p-q}$, donde Me significa un metal del grupo principal I., II., III. o IV. o del grupo secundario II. del sistema periódico, preferentemente aluminio, y zinc, especialmente aluminio, R^1 significa un radical hidrógeno carbonado con 1 hasta 16 átomos de carbono, preferentemente un radical alcohol con 1 hasta 16 átomos de carbono, especialmente un radical alcohol con 2 hasta 12 átomos de carbono, Z significa hidrógeno, un átomo de halógeno o radicales alcoxilo o dialcoholamina con 1 - 8 átomos de carbono, p significa la valencia de Me y q significa un número entero correspondiente a $1 \leq q \leq p$.

Son especialmente adecuados compuestos orgánicos de aluminio que contienen cloro, tales como monocloruros de dialcoholaluminio de la fórmula AlR^1_2Cl o sesquicloruros de alcoholaluminio de la fórmula $Al_2R^1_3Cl_3$, donde R^1 tiene el significado mencionado anteriormente. Como ejemplos se mencionarán: $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_4H_9)Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$.

De forma igualmente ventajosa se utilizan como componentes de activador también trialcoholos de aluminio o hidruros de dialcoholo de aluminio, tales como por ejemplo $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(C_4H_9)_3$,



250 Compuestos orgánicos de aluminio adecuados son además los productos de reacción de trialcoholeno de aluminio o hidruros de dialcoholo de aluminio, que contienen radicales alcoholo con 7 hasta 16 átomos de carbono, con dienos que contienen 4 hasta 20 átomos de carbono.

255 Los activadores mencionados pueden ser combinados para aumentar la estereoespecificidad eventualmente con donadores de electrones, pudiendo pasar a utilizarse los mismos u otros donadores de electrones que en el caso del componente sólido de catalizador.

260 La preparación de los copolímeros se realiza en un agente de dilución o en fase gaseosa. Como agentes de dilución entran en consideración : hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, como tales se indicarán por ejemplo pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano; Además pueden utilizarse también fracciones de gasolina o fracciones hidrogenadas de aceite Diesel, las cuales han sido liberadas cuidadosamente de oxígeno, de compuestos de azufre y de humedad.

265 Pero se puede polimerizar también en una mezcla correspondientemente compuesta de los monómeros puros.

270 La concentración de catalizador y las condiciones de temperatura y de presión son elegidas de tal manera como es usual para una homopolimerización de propileno con el sistema de catalizador empleado.

Se trabaja a una presión de 0,5-40 bar, preferentemente a 1 - 35 bar. La temperatura de reacción se encuentra en el margen de 40 - 90°C, preferentemente de 50 - 85°C, especialmente de 55 - 80°C. Propileno y comonomeros son añadidos durante todo el período de tiempo de la polimerización y en proporciones cuantitativas constantes,

275

Para regular el peso molecular y por consiguiente la viscosidad de la masa fundida o el valor RSV del polímero se emplea, además de la selección de la temperatura de reacción, convenientemente hidrógeno, el cual se añade en una cantidad tal a los monómeros que han de introducirse en la carga de reacción, que en el recinto de gas están presentes 0 - 5,0 por ciento en volumen, referido a propileno.

280

El tratamiento de la suspensión obtenida al final de la polimerización puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo mediante tratamiento con un alcohol adecuado, el cual es capaz de disolver los residuos del catalizador. Después de ello puede lavarse con agua, filtrarse y secarse, o se eliminan los restos de agente dispersante mediante una destilación por vapor de agua con secado subsiguiente.

285

290

Si el copolímero tiende a formar grumos de la destilación por vapor de agua a presión atmosférica, la destilación puede realizarse también a temperatura reducida y presión disminuida. Para ello se ajusta por medio de una bomba de vacío dispuesta detrás del condensador una presión de 0,1

295

hasta 0,85 bar, preferentemente de 0,2 hasta 0,6 bar, con lo que la temperatura en la suspensión acuosa se baja a 45 hasta 95°C, preferentemente a 60 hasta 86°C.

300 En caso de utilización de un sistema de catalizador suficientemente activo puede renunciarse totalmente entre otras cosas a una eliminación de los restos de catalizador. Para ello se puede secar inmediatamente el copolímero después de la separación del medio de suspensión en una instalación adecuada de filtración, decantación o centrifugación o, tal
305 como se ha descrito anteriormente, puede someterse a la destilación por vapor de agua en las condiciones mencionadas. Para la realización de la destilación por vapor de agua son adecuadas todas las instalaciones que producen buen mezclado a fondo así como un eficaz intercambio de calor entre vapor
310 de agua y granos de polímero. En algunos casos se puede renunciar también a la adición de agua a la suspensión, por ejemplo si se utiliza un tornillo sin fin vaporizador.

El tratamiento del polvo resultante en la polimerización en fase gaseosa puede efectuarse de manera análoga, suspendiendo el polvo en una mezcla de hidrocarburo-alcohol.
315

Para la realización de la disminución del peso molecular del polímero en polvo pueden utilizarse todas las máquinas que transfieren una energía térmica y mecánica suficiente sobre la masa fundida de polímero. Convenientemente esta etapa de procedimiento va unida con la transformación
320

del polímero en polvo en forma de granulado. Por ello lo más adecuado es una extrusora granuladora que posea una suficiente longitud de tornillo sin fin y una forma adecuada de los elementos individuales del tornillo sin fin (elementos de compresión y de amasado). Tales extrusoras pueden adquirirse de diferentes fabricantes en el mercado. Otras posibilidades para influir sobre el comportamiento de degradación resultan de la variación del número de revoluciones del tornillo sin fin, de la dosificación cuantitativa y de la temperatura de la caja de la extrusora. Para conseguir una disminución suficiente del peso molecular, las temperaturas en la masa fundida de polímero deben oscilar entre 200 y 300°C, preferentemente deben encontrarse en aproximadamente 250°C, siendo algo diferente la temperatura óptima según el tipo de la extrusora utilizada. Las temperaturas de tratamiento se encuentran por consiguiente notablemente, preferentemente por lo menos 40°C sobre el punto de fusión de la cristalita de los copolímeros utilizados.

La duración del tratamiento oscila, de nuevo según el tipo de construcción de la extrusora y según las condiciones de trabajo elegidas, entre 10 segundos y 10 minutos, preferentemente entre aproximadamente 30 segundos y 2 minutos.

Eventualmente puede resultar necesario proveer a la extrusora con una posibilidad de desgasificación de la masa fundida de polímero, a fin de eliminar restos de disolvente

eventualmente presentes y monómeros separados en pequeño grado.

Es sabido que polipropileno y copolímeros del propileno reaccionan muy rápidamente especialmente a temperaturas superiores al punto de fusión de la cristalita con el oxígeno del aire. En tal caso debido a reacciones radicales se forman productos de oxidación, tales como por ejemplo aldehídos y ácidos grasos con composición muy diferente, que pueden conferir al producto final propiedades marcadamente indeseadas, por ejemplo un olor desagradable de las láminas fabricadas, menoscabo del sabor en caso de utilización de las láminas en el sector de alimentación así como también sedimentos y separaciones de tales productos de oxidación grasientos en las máquinas de elaboración.

Por ello es absolutamente preciso para el procedimiento conforme a la invención realizar la reacción de degradación con lavado de la entrada de la extrusora con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, y preferentemente en presencia de estabilizadores, para suprimir ampliamente el daño por oxidación del material polímero. Como estabilizadores se utilizan aquí los mismos compuestos fenólicos como antioxidantes, eventualmente en combinación con coestabilizadores que contienen azufre, en iguales cantidades como se añaden usualmente a todo material polímero, que contenga polipropileno, antes o durante la granulación.

Especialmente pueden pasar a utilizarse los siguientes

tes compuestos:

375 n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato, pentaeritritoltetrakis- 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 2,6-di-butil-para-cresol, o bien solos o eventualmente en combinación con coestabilizadores tales como por ejemplo dilauriltiodipropionato o diesteariltiodipropionato.

La determinación de las propiedades de los copolímeros preparados se realizó en particular según los siguientes métodos:

380 El índice de fusión MFI 230/5 se midió según DIN 53 735 y se indicó en g/10 minutos.

385 Las viscosidades específicas reducidas (valor RSV = específico/c) fueron determinadas con ayuda de un viscosímetro según Ostwald en solución al 0,1 % en decahidronaftaleno a 135°C e indicados en la unidad dl/g. La medición de durezas a la penetración de una bola se efectuó según DIN 53 456 en planchas prensadas, que fueron atemperadas durante 3 horas a 140°C bajo N₂, enfriadas en el curso de 3 horas y fueron almacenadas para el equilibrio de temperatura durante 24 horas a 23°C y 50 % de humedad relativa en una cámara climatizada.

390 Para la determinación de los contenidos de comonomeros en el polímero se utilizó la espectroscopia de infrarrojos. En tal caso fueron registradas las bandas de absorción de una lámina prensada a 190°C a 13,65 μ m para etileno y a 13,05 μ m para buteno-1, evaluadas con un fotómetro espectral

Perkin-Elmer, modelo 21, e indicadas en % en peso.

400 Para las mediciones según el método DSC (Differential Scanning Calorimetry) se utilizó el aparato Perkin-Elmer DSC 1 b. Con una cantidad de muestras de 5 hasta 10 mg las mediciones del comportamiento de fusión fueron realizadas con una velocidad de calentamiento de 4°C/min, las del comportamiento de cristalización con una velocidad de enfriamiento de 64°C/minuto.

Ejemplo 1

405 Preparación del componente del catalizador de $TiCl_3$

410 En un recipiente de agitación de 10 litros se disponen previamente con exclusión de aire y de humedad 1.090 ml de una fracción de gasolina hidrogenada, exenta de oxígeno (Kp 140 hasta 165°C) y 550 ml de tetracloruro de titanio (5 moles) y se añade gota a gota a 0°C en el espacio de 8 horas con agitación (250 Rpm) y superposición de nitrógeno una solución de 1.111,2 g de sesquicloruro de etilaluminio (contiene 4,5 moles de monocloruro de dietilaluminio) en 3.334 g de fracción de gasolina. Se separa un precipitado fino de color rojo pardo. Después se agita a continuación durante 415 2 horas a 0°C y a continuación durante 12 horas a temperatura ambiente.

420 Después de ello la suspensión es calentada durante 4 horas a 90°C y después de ello durante otras 6 horas a 110°C. El precipitado depositado es separado por decantación

después de la sedimentación de las aguas madres que formaban la porción sobrenadante y es lavado cinco veces con cada vez 2.000 ml de la fracción de gasolina. El producto de reacción sólido lavado es suspendido de nuevo en la fracción de gasolina y la suspensión es ajustada a una concentración de 2 moles de $TiCl_3$ /litro. La determinación del contenido de la suspensión de titanio trivalente se efectúa mediante valoración con una solución de Ce tetravalente.

425

Polimerización:

430

En una caldera de 150 litros esmaltada, con agitador de hélice (225 Rpm) son dispuestos previamente 100 litros de la fracción de gasolina, son calentados a 55°C y a una presión de propileno de 0,5 bar son saturados con el monómero. Después de la adición de 0,4 moles de monoclóruo de diálumínio (= 4 milimoles/litro) y 0,4 moles de $TiCl_3$ en forma del componente de catalizador de $TiCl_3$ (= 4 milimoles/litro) empieza inmediatamente la polimerización.

435

En el transcurso de 7 horas son introducidos 27,3 kg de propileno (= 3,9 kg/h y 0,73 kg de etileno (= 0,104 kg/h). El peso molecular del copolímero estadístico es regulado mediante adición de 1,2 NI de hidrógeno por cada hora. Después de finalizar la edición de monómero se puede hacer que continúe reaccionando el contenido de la caldera durante 20 minutos. La pequeña sobrepresión presente todavía en la caldera es suprimida mediante reducción de presión. Los componentes del cata

440

445

450 lizador son descompuestos con 3 litros de propanol-1 durante
4 horas a 70°C. Se extrae la fase orgánica cuatro veces con
30 litros de agua desalinizada. Después es filtrada la suspen-
sión de polímero a una temperatura en el margen de 50 hasta
450 65°C. La torta de filtro que contiene agente diluyente es
mezclada en una segunda caldera de agitación de 150 litros
con agitador de hélice con 50 litros de agua desalinizada,
5,6 g de un agente humectante (0,02 % en peso) y 8,4 g de un
estabilizador (n-octadecil-3(5-di-t-butil-4-hidroxifenil)pro-
455 pionato). Con agitación es introducido vapor de baja presión
(2,3 bar, aproximadamente 10 kg/hora) por medio de un tubo
de inmersión. Si en el vapor que pasa no se puede detectar
ya ningún hidrocarburo, se interrumpe la destilación por va-
por de agua. El polímero es separado por filtración, es lava-
460 do dos veces con cada vez 30 litros de agua desalinizada y
secado.

Se obtienen 25,4 kg de producto, cuyas propiedades
están indicadas en la tabla 1 a.

465 De las aguas madres separadas por filtración se re-
tira una muestra, el disolvente es retirado en vacío con ca-
lentamiento y el residuo del tipo ceras es pesado. El resul-
tado del pesaje, referido al medio de suspensión y al polímero
total formado (polímero total formado = suma de polímero insol-
uble y soluble), está expuesto en la tabla 2.

470 El polímero en polvo es mezclado bien con 0,3 % en

peso del estabilizador mencionado anteriormente y 0,1 % en peso de un lubricante (por ejemplo estearato de zinc).

475 El polvo estabilizado de esta manera es extruido y granulado a continuación con ayuda de una extrusora de doble tornillo sin fin a 260°C y 280 Rpm con superposición de la entrada de la extrusora con una corriente de nitrógeno de 1,5 Nm³/hora y con degasificación de la masa fundida. El diámetro del tornillo sin fin ^D asciende a 28 mm y la longitud del tornillo sin fin ^L a 783 mm (= 28 D). El tornillo sin fin contiene 3 bloques de amasar de 60 mm de longitud cada uno, que se encuentran a L = 11 D, 16 D y 22 D, estando dispuesto junto al segundo bloque de amasar un bloque de transporte de 16 mm de longitud con paso a la izquierda. En esta zona de reducción de presión tiene lugar la degasificación.

480

485

Se obtiene un granulado incoloro, cuyas propiedades están indicadas en la tabla 1 b.

El granulado es utilizado para la fabricación de una lámina de polipropileno recubierta. En esta lámina se miden las resistencias indicadas en la tabla 3 de las uniones selladas.

490

Ejemplo 2

Se utiliza el catalizador preparado en el ejemplo 1. En una caldera de 150 litros, esmaltada, con agitador de hélice (225 Rpm) son dispuestos previamente 114 litros

495

de la fracción de gasolina descrita en el ejemplo 1, son calentados a 55°C y saturados a una presión de propileno de 0,5 bar con el monómero. Después de la adición de 0,456 moles de monoclóruo de distilaluminio (4 milimoles/litro) y de 0,456 moles de $TiCl_3$ en forma del componente del catalizador de $TiCl_3$ (= 4 milimoles /litro) empieza inmediatamente la polimerización.

En el transcurso de 7 horas son introducidos 28,5 kg de propileno (= 4,07 kg/hora), 0,3 kg de etileno (=0,043 kg/hora) y 1,2 kg de buteno-1 (= 0,17 kg/hora). El peso molecular del copolímero estadístico es regulado mediante la adición de 1,04 NI de hidrógeno por cada hora. Después de finalizar la adición de monómero se puede hacer que siga reaccionando durante 30 minutos el contenido de la caldera. La pequeña sobrepresión presente todavía después en la caldera es suprimida reduciendo la presión. Los componentes del catalizador son descompuestos con 3 litros de propanol-1 durante 4 horas a 70°C. Se extrae cuatro veces la fase orgánica con 30 litros de agua desalinizada. Después es filtrada la suspensión de polímero a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C. la torta de filtro que contiene agente diluyente es mezclada en una segunda caldera de agitación de 150 litros con agitador de hélice con 50 litros de agua desalinizada, 6 g de un agente humectante (0,02 % en peso) y 9 g del mismo estabilizador que en el ejemplo 1. El contenido de la caldera es agitado

ahora, introduciéndose por medio de un tubo sumergible vapor de baja presión (2,3 bar, aproximadamente 10 kg/hora). Si en el vapor de paso no puede detectarse ya más hidrocarburo, se interrumpe la destilación por vapor de agua. El polímero se separado por filtración, es lavado dos veces con cada vez 30 litros de agua desalinizada y secado. Se obtienen 27 kg de producto, cuyas propiedades están indicadas en la tabla 1 a. El tratamiento ulterior del polímero se efectúa de la manera como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados correspondientes están expuestos en las tablas.

Ejemplo 3

La realización del ejemplo 3 corresponde a la del ejemplo 2, introduciéndose en cambio las siguientes cantidades de monómeros en el reactor.

28,05 kg de propileno (=4 kg/h), 0,45 kg de etileno (= 0,064 kg/h) y 1,5 kg de buteno-1 (= 0,22 kg/h). El ajuste del adecuado peso molecular se efectúa mediante adición de 0,96 Nl/h de hidrógeno. La carga proporciona un rendimiento de 25 kg. Los demás datos han de deducirse de las tablas 1 hasta 3.

Ejemplo 4

La realización del ejemplo 4 corresponde a la del ejemplo 2, introduciéndose en cambio las siguientes cantidades de monómeros en el reactor: 27,9 kg de propileno (=3,99 kg/hora) 0,3 kg de etileno (= 0,04 kg/hora) y 1,8 kg de buteno-1

(= 0,26 kg/hora). El ajuste del peso molecular se consigue mediante adición de 0,61 NI/hora de hidrógeno. El rendimiento asciende aquí a 24,6 kg, los demás resultados están expuestos en las tablas.

550 Ejemplo comparativo A

La realización del ejemplo comparativo A corresponde a la del ejemplo 1, introduciéndose en cambio las siguientes cantidades de monómeros en el reactor:

555 27 kg de propileno (= 3,9 kg/hora) y 1 kg de etileno (0,14 kg/hora). El ajuste del bajo peso molecular se efectúa mediante adición de 7,4 NI/hora de hidrógeno. El rendimiento es de 26 kg. Otros datos en relación con las propiedades del producto en la tabla 1a, en relación con la magnitud de las porciones disueltas, en la tabla 2.

560 En este ejemplo comparativo no se realiza ninguna degradación, sino que la extrusión se efectúa con ayuda de una extrusora de doble tornillo sin fin con un diámetro de tornillo sin fin D de 34 mm y una longitud de tornillo sin fin de 17 D a 70 Rpm y 230°C con superposición de la entrada de la extrusora con una corriente de nitrógeno de 1,5 Nm³/hora
565 y una degasificación de la masa fundida. Los tornillos sin fin están equipados con un grupo de degasificación, el cual consta de piezas de compresión, un par de elementos de sellamiento con un par de anillos con una anchura de rendija
570 de 0,5 mm hacia el cilindro del tornillo sin fin y de una

parte desgasificadora y de una parte bombeadora. Después de la granulación se aporta el material polímero a la elaboración adicional. Las resistencias medidas de las uniones selladas están expuestas en la tabla 3.

575

Ejemplo comparativo B

La realización del ejemplo comparativo B corresponde a la del ejemplo 2, introduciéndose en cambio las siguientes cantidades de monómeros en el reactor.

580

26,6 kg de propileno (=3,8 kg/hora), 0,3 Kg. de estileno (=0,043 kg/hora) y 1,1 kg de buteno-1 (=0,16 kg/hora). El peso molecular es ajustado mediante adición de 6,9 Nl/hora a un valor más bajo. El rendimiento asciende a 22,0 kg. Otros datos en las tablas 1 y 2. Tampoco se realiza ninguna degradación en este ejemplo comparativo. Tal como se ha descrito ya, el polvo es transformado en granulado y se continúa elaborando. Las resistencias de las uniones selladas están expuestas en la tabla 3.

585

Ejemplo comparativo C

590

La realización del ejemplo comparativo C corresponde a la del ejemplo 2. Se obtienen 28,3 kg de producto, cuyas propiedades están indicadas en la tabla 1a. El polímero en polvo es extruido ahora con degradación exactamente igual como se ha descrito en el ejemplo 1, renunciándose, no obstante, en cambio a la adición del estabilizador y no efectuándose tampoco ninguna superposición de la entrada del extrusor con

595

nitrogeno.

El granulado con las propiedades indicadas en la tabla Ib posee un color parduzco y un olor desagradable muy intenso en comparación con los otros granulados, olor que aparece también en la lámina fabricada con él.

600

TABLA Ia)

Propiedades del polímero en polvo preparado

	Ejemplo				Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	A	B	C
605							
Indice de fusión MFI 230/5 g/10 Min.	1,1	0,9	1,8	2,2	38,6	28,1	1,3
RSV dl/g	5,10	5,40	4,85	5,71	2,23	2,29	5,25
610							
Dureza a la penetración de una bola N/mm ²	54	59	45	52	61	71	54
Contenido de C ₂ H ₄ por espectroscopia de IR, % en peso	2,5	1,0	2,0	0,9	2,9	1,5	1,0
615							
Contenido de C ₄ H ₈ por espectroscopia de IR, % en peso	-	3,1	4,2	4,2	-	2,7	3,4
Fin del intervalo de fusión °C	151	154	149	150	155	155	153
Máximo de cristali- zación °C	72	74,0	69,5	71,5	73,0	77,5	73,0
620							
Entalpia de cristali- zación cal/g	16,0	16,2	15,0	15,9	16,8	17,5	16,0

TABLA 1b)

Propiedades de los granulados preparados

	Ejemplos				Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	A	B	C
625	Indice de fusión						
	MFI 230/5						
	8,9	25,3	9,8	45,2	36,2	25,8	39,7
	g/10 Min.						
	RSV						
	2,71	2,06	2,53	1,87	2,18	2,22	2,08
	Ml/g						

TABLA 2

Porciones disueltas en el medio de suspensión después de la filtración

	Ejemplos				Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	A	B	C
630	Porciones disueltas						
	% en peso						
	0,67	0,82	0,23	0,9	3,66	1,99	0,65
	Referidos al medio de suspensión						
635	Referidas al polímero total formado						
	1,9	2,5	0,8	3,1	11,3	7,2	2,3

TABLA 3

Resistencia de la unión sellada de láminas recubiertas

	Ejemplos				Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	A	B	C
640	F ₀						
	N/20 mm						
	1,5	1,9	3,0	3,0	1,5	1,7	2,1
	F _D						
	N/20 mm						
	1,5	1,9	2,2	2,7	0,2	0,2	1,9

F₀: Valores sin tratamiento previo de presión de la superficie de la lámina

645 F_D: Valores con tratamiento previo de presión de la superficie de la lámina.

REIVINDICACIONES

- 1). Procedimiento para la preparación de un polipropileno adecuado para láminas aptas para el sellado mediante copolimerización de propileno con etileno o de propileno con etileno y una 1-olefina superior y subsiguiente degradación del polímero obtenido, que se caracteriza porque
- 650 a) en la primera etapa se prepara un copolímero estadístico con un valor RSV de 4 hasta 8 dl/g mediante copolimerización de una mezcla de 93,5 hasta 99,5 por ciento en peso de propileno con 0,5 hasta 6,5 por ciento en peso de etileno o
- 655 de 85 hasta 97,5 por ciento en peso de propileno, 0,5 hasta 5 por ciento en peso de etileno y 2 hasta 10 por ciento en peso, cada vez referido a la mezcla total, de otra 1-olefina de la fórmula $CH_2=CH-R$, donde R significa un radical alcohilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, en presencia de hidrógeno como regulador de peso molecular y
- 660 en presencia de un catalizador, que consta de un componente sólido que contiene titanio, de un componente orgánico de aluminio y eventualmente de uno o de varios compuestos con carácter de donador de electrones así como eventualmente
- 665 en presencia de medio de suspensión,
- y
- b) en la segunda etapa el copolímero obtenido es sometido en ausencia de oxígeno y de donadores de radicales a una tem

670 peratura de 200 hasta 300°C a una extrusión de fusión degradante, siendo reducido el peso molecular a valores RSV de 1,8 hasta 3,5 dl/g.

2). " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLI PROPILENO ADECUADO PARA LAMINAS SELLABLES".

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

Madrid, 18 de Junio de 1,979

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Carr', written over a horizontal line.