

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	485708		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			5 Noviembre 1979		

**PATENTE DE INVENCION**

MICROFILMADO  
MICROFICHAS

11 SET. 1980

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	P 28 49 114.7		11 Noviembre 1978		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO8L 23/12, 23/08, 23/14, 23/06		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO DE MOLDEO DE POLIPROPILENO"

71	SOLICITANTE (S)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

72	INVENTOR (ES)						
	<table border="0"> <tr> <td>1) Dr. Bernhard Derrer</td> <td>4) Dr. Helmut Strametz</td> </tr> <tr> <td>2) Dr. Friedrich Kloos</td> <td>1) a 4) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57)</td> </tr> <tr> <td>3) Horst Neumann</td> <td></td> </tr> </table>	1) Dr. Bernhard Derrer	4) Dr. Helmut Strametz	2) Dr. Friedrich Kloos	1) a 4) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57)	3) Horst Neumann	
1) Dr. Bernhard Derrer	4) Dr. Helmut Strametz						
2) Dr. Friedrich Kloos	1) a 4) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de empleados inventores de 25-7-57)						
3) Horst Neumann							

73	TITULAR (ES)
	La misma solicitante

74	REPRESENTANTE
	D. Pablo Agudo Obregón

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO DE MOLDEO DE POLIPROPILENO".

Memoria descriptiva

La invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de un compuesto de moldeo termoplástico, con resistencia al impacto mejorada y aptitud para la homogeneización, que consta de polipropileno, copolímero de etileno y propileno y polistileno.

El polipropileno isotáctico puede transformarse en piezas moldeadas, que presentan ventajosas propiedades mecánicas, sobre todo elevada dureza, rigidez, así como esta bilidad de forma incluso a temperaturas elevadas. Para muchas aplicaciones la buena resistencia a la fisuración por tensión repercute también favorablemente. En cambio es perjudicial la elevada temperatura de fraguado del polipropileno, superior a 0 °C. Ella produce una considerable disminución de la resistencia al impacto, de la resistencia a la rotura y a la flexión de los objetos fabricados a base de polipropileno isotáctico con temperatura decreciente. Se trata de contrarrestar este inconveniente mediante adición de componentes con la temperatura de fraguado lo más baja posible, añadiéndose al polipropileno sobre todo copolímeros de etileno y propileno o polistileno así como combinaciones

20 de ellos. Especialmente es ventajoso preparar mezclas de tres elementos a base de polipropileno, copolímero de etileno y propileno y polietileno, porque las mismas presentan una dureza superior frente a mezclas de la misma tenacidad al impacto de polipropileno y caucho de etileno y propileno  
25 y una tenacidad al impacto esencialmente mejor frente a mezclas de igual dureza a base de polipropileno y polietileno. Tales mezclas se pueden preparar mediante unión de los componentes individuales en rodillos mezcladores, amasadoras o extrusoras. Pero resultan también con diferentes métodos de  
30 copolimerización por bloques con catalizadores de Ziegler-Natta. Estos procedimientos de copolimerización son especialmente ventajosos, porque la mezcla de polímeros con resistencia al impacto mejorada y tenacidad resulta en forma de polvo. De este modo puede evitarse en algunos casos la granulación antes de su elaboración.  
35

La preparación de tales mezclas de tres elementos mediante polimerización se efectúa por medio de adición controlada de un comonomero - sobre todo etileno - después de, durante o antes de la homopolimerización del propileno, resultando según la proporción de monómeros en la mezcla de reacción un copolímero de determinada composición y un segundo homopolímero. En lo que se refiere a propiedades de los componentes individuales y sus proporciones cuantitativas entre sí existe en tal caso un gran número de posibilidades de va  
40

45 riación (véase memorias de patentes británicas 970 478,  
978 893 y 994 416). La observancia de determinadas propor-  
ciones cuantitativas y viscosidades de fusión o solución  
de los componentes individuales se ha manifestado en tal  
caso como ventajosa.

50 Así se describe un compuesto de moldeo de poli-  
propileno, que se obtiene por medio de un procedimiento de  
polimerización y contiene polipropileno, copolímero de etil-  
eno y propileno y polietileno. Su índice de fusión es en tal  
caso inferior al de su porción de polipropileno, pero supe-  
55 rior al de un polipropileno, el cual presenta la misma redu-  
cida viscosidad específica (véase DE-OS 24 17 093).

También han sido descritas mezclas preparadas por  
medio de polimerización en tres etapas con utilización de  
un sistema de catalizador especial (véase DE-OS 27 00 774  
60 y DE-OS 2 801 217). En tal caso el peso molecular del copo-  
límero de etileno y propileno ha de ser lo más alto posible,  
mientras que la viscosidad intrínseca del polietileno, deter-  
minada en solución, sea en un caso por lo menos a 2,6,  
en otro caso a 0,5 hasta 2,6.

65 Un inconveniente de los compuestos de moldeo de  
polipropileno, resistentes al impacto, conocidos hasta ahora,  
a base de mezclas de tres elementos o de los procedimientos  
de copolimerización para su obtención a saber especialmente  
de los continuos - consiste en que las propiedades de los

70 cuerpos moldeados, fabricados con ellas, depende muy con-  
siderablemente de las condiciones de la elaboración y de  
la granulación posiblemente precedente. Así, precisamente  
productos de elevada tenacidad al impacto, conformes al es-  
tado actual de la técnica, son especialmente mal adecuados  
75 para la fabricación de piezas y láminas de paredes delgadas,  
porque éstos contienen faltas de homogeneidad en forma de  
diminutos nódulos. Estas llamadas "motas" están presentes so-  
bre todo si la mezcla de tres elementos ha sido preparada  
por medio de un procedimiento de polimerización continuo en  
80 una cascada de reactores.

Estas motas perjudican no sólo el aspecto y las  
propiedades ópticas de los cuerpos moldeados, significan  
asimismo una pérdida de componentes elastómeros. En la mayor  
parte de los casos constan en efecto de copolímero de etil-  
85 eno y propileno y/o polietileno, por tanto precisamente de  
los componentes que fueron preparados intencionadamente para  
el aumento de la tenacidad al impacto. Su porción en el cuer-  
po moldeado, presente en grandes aglomerados por falta de su-  
ficiente homogeneización puede, sin embargo, resultar eficaz.  
90 En sentido inverso, con un producto homogéneo de igual com-  
posición en bruto se consigue una mejor tenacidad al impac-  
to. En el caso de comparación de productos de igual tenaci-  
dad al impacto el más homogéneo es también al mismo tiempo  
el que puede fabricarse de manera más rentable, puesto que

95 su contenido del comonomero, más caro frente a propileno, puede ser menor.

100 Pero los defectos de homogeneidad en forma de motas actúan también como puntos débiles, en los que, en el caso de producirse sollicitación mecánica, se producen preferentemente daños.

105 Además de ello existen inconvenientes de los procedimientos de polimerización descritos anteriormente en el sentido de que deben efectuarse mediciones o cálculos y comparaciones adicionales, para mantener las condiciones pretendidas. Requieren un consumo intensivo de tiempo y personal y sólo permiten el control de la producción con retardo, de tal manera que los cambios de producción son muy costosos.

110 Objeto de la invención es por ello el procedimiento para la obtención de compuestos de moldeo de polipropileno a los que no afectan los inconvenientes descritos, especialmente mediante un modo de trabajo continuo.

115 Se ha hallado ahora que se pueden obtener mezclas de tres elementos a base de polipropileno, copolímero de etileno y propileno y polietileno con elevada dureza así como mejorada tenacidad al impacto y homogeneización después del tratamiento incluso por medio de continua polimerización en tres etapas, si se lleva a una determinada proporción mutua las viscosidades de fusión de las mezclas de polímeros resultantes en las etapas individuales.

120

Objeto de la invención es por consiguiente el procedimiento para la obtención del compuesto de molde mencionado en las reivindicaciones, utilizable para la fabricación de cuerpos moldeados.

125

El compuesto de molde conforme a la invención contiene 55 hasta 98,5, preferentemente 65 hasta 94 % en peso de polipropileno así como en distribución muy fina 1 hasta 25, preferentemente 3 hasta 20 % en peso de copolímero de etileno y propileno y 0,5 hasta 30, preferentemente 3 hasta 20 % en peso de polietileno, que contiene como máximo 5 % en peso de moléculas de propileno, incorporadas estadísticamente.

130

El polipropileno (A) producido en primer lugar es altamente cristalino y posee un índice de fusión MFI 230/5, medido según DIN 53 735, de 0,1 hasta 80, preferentemente de 1 hasta 60 g/10 minutos.

135

El índice de fusión MFI 230/5 de la mezcla de polipropileno (A) más copolímero de etileno y propileno (B) y el del polipropileno (A) guardan la siguiente proporción entre sí:

140

$$0,2 \leq \frac{\text{MFI (A + B)}}{\text{MFI (A)}} \leq 1 \quad (1)$$

Preferentemente es

$$0,5 \leq \frac{\text{MFI (A + B)}}{\text{MFI (A)}} \leq 1$$

145

Al mismo tiempo el índice de fusión MFI 230/5 del compuesto de moldeo de polipropileno (A + B + C) y el de la mezcla de polipropileno más copolímero de etileno y propileno guarden la siguiente proporción entre sí:

150

$$0,5 \leq \frac{\text{MFI (A + B + C)}}{\text{MFI (A + B)}} \leq 1 \quad (2)$$

Preferentemente es

$$0,75 \leq \frac{\text{MFI (A + B + C)}}{\text{MFI (A + B)}} \leq 1$$

155

La proporción en peso de etileno a propileno en el copolímero formado en la etapa b ha de ser en tal caso de 25 a 75 hasta 75 a 25 % en peso, preferentemente de 35 a 65 hasta 65 a 35 y especialmente de 40 a 60 hasta 60 a 40 % en peso.

160

El procedimiento para la obtención del compuesto de moldeo de polipropileno, conforme a la invención, se realice en tres etapas (a, b y c), pudiendo subdividirse de nuevo cada una de estas tres etapas en diversas secciones, que - por ejemplo en el caso de un modo de funcionamiento continuo - pueden transcurrir en diversos reactores.

165

Condición previa para la obtención del compuesto de moldeo y para la realización del procedimiento conforme a la invención es solamente una elevada cristalinidad de la porción de polipropileno. Ella se asegura con la utilización de un sistema de catalizador muy estereoespecífico, por ejemplo de una combinación de un componente que contiene  $\text{TiCl}_3$  prepa<sub>3</sub>

170 rado por reducción de  $TiCl_4$  con aluminio o compuestos orgá-  
nicos de aluminio del tipo  $AlR_nX_{3-n}$ , representando R un ra-  
dical alcoholo con 1 hasta 16 átomos de carbono, represen-  
tando X un átomo de halógeno y siendo  $3 \geq n \geq 1$ , y sometido  
175 a un tratamiento posterior térmico con un compuesto orgá-  
nico de aluminio de la fórmula  $AlR_mY_{3-m}$  como activador,  
representando R de nuevo un radical alcoholo con 1 hasta  
16 átomos de carbono, representando X un átomo de halógeno  
y siendo  $3 \geq m \geq 0$ . También puede hallar utilización un com-  
ponente  $TiCl_3$ , tratado posteriormente con compuestos forma-  
180 dor de complejos, o puede aumentarse la estereoespecifici-  
dad del sistema de catalizador mediante la adición de los  
llamados terceros componentes a la mezcla de polimerización,  
o se combinan ambas medidas entre sí ( véase DE-OS 14 95 629,  
24 09 726 y 24 13 261).

185 Pero puede emplearse también otro componente de  
 $TiCl_3$ , si en combinación con el activador mencionado ante-  
riormente proporciona un sistema de catalizador altamente  
estereoespecífico, tal como por ejemplo componentes de catali-  
zador, habituales en el comercio, de la composición  $TiCl_3 \cdot$   
190  $1/3 AlCl_3$  solos o juntamente con formadores de complejos para  
aumentar la estereoespecificidad.

Compuestos adecuados formadores de complejos son por  
ejemplo éteres, tioéteres, fosfinas, aminas, amidas, cetonas,  
ésteres, especialmente éteres de la fórmula  $R - O - R$ , donde

195 R significa un radical alcohilo con 1 - 16 átomos de carbono. Terceros componentes adecuados para el aumento de la estereoespecificidad son por ejemplo ciclopelienos, especialmente cicloheptatrieno.

200 Pero se puede utilizar también un sistema de catalizador que contiene como componente sólido cloruro de magnesio, eventualmente dadores de electrones y un compuesto de titanio trivalente o tetravalente y se combina con un activador. Como dadores de electrones pasan a utilizarse por ejemplo compuestos orgánicos que contienen oxígeno o nitrógeno tales  
205 como éteres y aminas. Como activadores se emplean compuestos organometálicos de la fórmula  $MeR^1 Z_{q-p-q}$ , donde Me significa un metal del grupo principal 1a, 2a, 3a ó 4a del grupo secundario 2a, del sistema periódico, preferentemente aluminio y zinc, especialmente aluminio,  $R^1$  significa un radical hidrocarbonado con 1 hasta 16 átomos de carbono, especialmente  
210 un radical alcohilo con 2 hasta 12 átomos de carbono, Z significa hidrógeno, un átomo de halógeno o radicales alcoxi o dialcoholamina con 1 hasta 8 átomos de carbono, p significa la valencia de Me y q significa un número entero correspondiente a  $1 \leq q \leq p$ .  
215

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 signifi

220 cado mencionado anteriormente. Como ejemplos se mencionarán:  
 $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Al(iC_4H_9)_2Cl$ ,  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ .

Se utilizan de forma tan ventajosa como componen-  
tes de activador también trialcoholos de aluminio o hidru-  
ros de aluminodialcoholo, tales como por ejemplo  $Al(C_2H_5)_3$ ,  
225  $Al(C_2H_5)_2H$ ,  $Al(C_3H_7)_3$ ,  $Al(C_3H_7)_2H$ ,  $Al(iC_4H_9)_3$ ,  $Al(iC_4H_9)_2H$ .

Adecuados compuestos orgánicos de aluminio son  
además productos de reacción de trialcoholos de aluminio o  
de hidruros de aluminio dialcoholo, que contienen radicales  
alcoholo con 1 hasta 16 átomos de carbono, con diencia que  
230 contienen 4 hasta 20 átomos de carbono.

Los mencionados activadores pueden combinarse para  
aumentar la estereoespecificidad eventualmente con dadores de  
electrones, pudiendo llegar a utilizarse los mismos o dife-  
rentes dadores de electrones que en el caso del componente  
235 sólido de catalizador.

La obtención del compuesto de moldeo de polipropil-  
eno se realice en un agente diluyente en fase gaseosa. Como  
agentes diluyentes entran en consideración: hidrocarburos  
alifáticos o cicloalifáticos, como tales se indicarán por  
ejemplo pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohe-  
240 xano. Además pueden utilizarse también fracciones de bencina  
o fracciones hidrogenadas de aceite Diesel, que han sido cui-  
dadosamente liberadas de oxígeno, de compuestos de azufre y  
de humedad. Pero se puede polimerizar también en la primera

245 etapa en propileno líquido y en las siguientes etapas en una mezcla de los monómeros puros convenientemente compuesta.

La concentración de catalizador y las condiciones de temperatura y presión se eligen como es habitual para una homopolimerización de propileno con el sistema de catalizador  
250 empleado. La concentración del componente metálico de transición oscilando por lo tanto a 0,001 hasta 20 milimoles/litro, referido a titanio, preferentemente a 0,01 hasta 10 milimoles/litro. El activador se utiliza en la misma concentración.

Por lo general en cada una de las tres etapas se  
255 trabaja a una presión de 0,5 hasta 40 bares, preferentemente a 1 hasta 35 bares. La temperatura de reacción se encuentra en el margen de 40 hasta 90°C, preferentemente de 50 hasta 85°C, especialmente de 55 hasta 80°C.

Los monómeros se añaden en una realización continua  
260 de la reacción a las etapas individuales por todo el período de tiempo de la polimerización y en proporciones cuantitativas constantes.

Para la regulación del peso molecular y por consi-  
guiente de la viscosidad de fusión de los polímeros se emplea  
265 convenientemente además de la selección de la temperatura de reacción hidrógeno, que se añade a los monómeros que se han de introducir en la carga de reacción en tal cantidad que se conserven las proporciones, conformes a la invención, para los índices de fusión de la mezcla de polímeros después de la rea-  
270 lización de cada una de las tres etapas. Las cantidades de

275 hidrógeno necesarias para ello dependen, además de las condiciones de reacción, sobre todo del tipo del sistema de catalizador empleado. La concentración de hidrógeno se encuentra por lo general en 0 hasta 10 por ciento en moles, referido a los monómeros presentes.

280 El tratamiento de la suspensión de polímeros obtenida al final de la polimerización en un agente diluyente puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo mediante tratamiento con un alcohol adecuado, que es capaz de disolver los residuos del catalizador.

Eventualmente se lava también adicionalmente con agua. Luego se filtra y se seca, o se elimina los restos de agente dispersante por medio de una destilación por vapor de agua y subsiguiente secado.

285 En el caso de utilización de un sistema de catalizador suficientemente activo se puede prescindir totalmente de una eliminación de los restos de catalizador. Para ello, después de la separación del medio de suspensión, se puede secar inmediatamente el compuesto de moldeo en una instalación adecuada de filtración, decantación o centrifugación o, tal como se ha descrito anteriormente, someter a la destilación por vapor de agua. Para la realización de la destilación por vapor de agua son adecuadas todas las instalaciones, que producen buen mezclado a fondo así como eficaz intercambio de calor entre vapor de agua y granos de polímero. En algunos casos se

300 puede prescindir también de la adición de agua para la suspensión, por ejemplo en el caso de utilización de un tornillo sin fin para la evaporación. Si en el caso de realización de la destilación por vapor de agua a presión normal se forman aglutinaciones y grumos a base de granos de polvo, este etapa de procedimiento puede realizarse igualmente a presión reducida.

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

305 Para el tratamiento ulterior el compuesto de moldeo conforme a la invención se provee con los aditivos habituales (estabilizadores, lubricantes, materiales de carga, pigmentos etc.).

310 El compuesto de moldeo conforme a la invención, a causa de su buena aptitud para la homogeneización puede emplearse sin tratamiento precedente en una extrusora o amesadora en forma de polvo para la fabricación de artículos de material sintético. Dado que su viscosidad de fusión puede hacerse variar sobre todo el margen, que se necesita para los conocidos métodos de elaboración, puede elaborarse según todos estos métodos. Los artículos fabricados en tal caso poseen elevada dureza, rigidez y elasticidad, una buena resistencia al impacto y estabilidad frente a la rotura en blanco hasta temperaturas inferiores a  $-40^{\circ}\text{C}$  y se distinguen por un aspecto considerablemente mejorado, puesto que ya no aparecen prácticamente nin

320

guna nota, estricta ni marcas de flujo.

325 Otra ventaja consiste en que el control de la reacción de polimerización en cuenta a su transcurso conforme a la invención sólo implica, además de los habituales dispositivos de medición y regulación, la retirada de muestras de polímero, su secado y medición del índice de fusión, con lo cual no se necesita la costosa separación posterior en los componentes individuales y su análisis.

330 Esto es posible, porque en el caso del procedimiento conforme a la invención las pérdidas de material a causa de la disolución de los componentes poliméricos en el agente dispersante son pequeñas, de tal manera que no perjudican de manera digna de mención la exactitud del balance de material con ayuda de las cantidades de gas de entrada y gas de escape.

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

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

345 La medición de las durezas a la penetración de una bola se efectuó según DIN 53 456 en placas prensadas, que han bien sido atemperadas durante 3 horas a 140°C bajo N<sub>2</sub>, enfriadas en el curso de 3 horas y almacenadas para la compensación de temperatura durante 24 horas a 23°C y 50 % de humedad rela

tiva del aire en una cámara climatizada.

350 Para la determinación de las propiedades mecánicas a temperaturas bajas se utilizó el ensayo de empuje o penetración a  $-15^{\circ}\text{C}$  con registro electrónico de valores de medición conforme a DIN 53 443/2. Pasaron a comprobarse placas moldeadas por inyección de 2mm de espesor de las dimensiones 2 X 70 X 70 mm, que fueron fabricadas en una herramienta con bebedero pelicular. Las placas moldeadas por inyección fueron utilizadas sin otro tratamiento previo en el espacio de un período de tiempo establecido para el ensayo de empuje o penetración.

355 La homogeneidad del compuesto de molde se evaluó en base al número de motas. Para ello a base del polímero en polvo se fabricó primeramente una lámina de 10  $\mu\text{m}$  de espesor y luego se determinó el número de las motas reconocibles a simple vista en la lámina sobre una superficie cuadrada de 10 cm de longitud de canto. El número de motas, referido a las unidades de superficie proporciona la llamada nota o calificación de motas según la siguiente coordinación:

	Note	Número de motas/cm <sup>2</sup>
365	1	menos de 1 (muy homogéneo)
	2	1 hasta 15
	3	15 hasta 30
	4	30 hasta 60
	5	60 hasta 100
370	6	más de 100 (muy poco homogéneo)

Ejemplo 1

Preparación del componente de catalizador de  $TiCl_3$ :

375 En un recipiente de 300 litros con sistema de agi-  
tación se disponen previamente con exclusión de aire y de  
humedad 32,7 litros de fracción de bencina (punto de ebulli-  
ción 140 hasta 165°C) hidrogenada, exenta de oxígeno y 16,5  
litros de tetracloruro de titanio ( = 150,0 moles). A 0°C  
se añaden gota a gota en el espacio de 8 horas con agitación  
(60 Rpm) y superposición de nitrógeno una solución de 33,34  
380 Kg de sesquicloruro de aluminioetilico ( = 125,0 moles de mono-  
cloruro de aluminioetilico) en 100 Kg de la fracción de ben-  
cina. Se separa un precipitado fino de color rojo pardo. Lue-  
go se agita durante 2 horas a 0°C y a continuación durante  
12 horas a temperatura ambiente.

385 Después de ello se calienta la suspensión durante  
4 horas a 90°C y tras ello durante otras 6 horas a 110°C. El  
precipitado depositado se separa de las aguas madres sobre-  
nadantes por decantación después de sedimentarse y se lava  
cinco veces cada vez con 60 litros de la fracción de benci-  
na. El producto de reacción sólido lavado se suspende de nue-  
vo en la fracción de bencina y se ajusta la suspensión a una  
390 concentración de 2 moles de  $TiCl_3$ /litro. La determinación del  
contenido de la suspensión en cuanto a titanio trivalente se  
efectúa mediante valoración con una solución de Ce tetrava-  
lente.

395

Polimerización:

El ensayo continuo se realiza en 5 calderas con sistema de agitación con agitadores de hélice, conectadas unas tras otras, y con una resistencia a la presión de hasta 10 bares de presión interna. La preparación del polipropileno se efectúa en tal caso en dos calderas, la del copolímero de etileno y propileno y la del polietileno en cada caso en una caldera:

Etapas:

A una temperatura de polimerización de 58°C se introducen por bombeo en la primera caldera, mantenida llena, de 1 m<sup>3</sup> de contenido, 112 litros de la fracción de bencina por hora, juntamente con cada vez 0,50 moles del componente de catalizador de TiCl<sub>3</sub> preparado anteriormente y la misma cantidad de monocloruro de aluminio-dietilo como activador. A esta mezcla se añaden 39,4 Kg/k de propileno y 28 Nl/h de hidrógeno, formándose una presión interior de 4,3 bares. La suspensión de polímero resultante llega a través de una conducción de rebosa con válvula de retención de presión a la segunda caldera del mismo tipo y magnitud, que sirva de reactor posterior y se mantiene a dos tercios de su volumen de llenado posible mediante una regulación del nivel. Su presión asciende a 1,6 bares. Muestras tomadas de la suspensión de polímero contienen 30,9 % en peso de polipropileno en polvo, cuyo índice de fusión 230/5 es de 8,0 ± 0,1 g/10 minutos.

Etapas b

425 Juntamente con la cantidad de suspensión de polí-  
mere bombeada para mantener constante el nivel de llenado  
en la caldera 2 llegan 1,8 Kg/h de propileno no reaccionado  
así como 7 Nl/h de hidrógeno a la caldera 3, mantenida lle-  
na, con 0,35 m<sup>3</sup> de volumen y una temperatura interna de 58°C.  
Se añaden dosificadamente otros 1,1 Kg/h de propileno así  
como 2,7 Kg/h de etileno, manteniéndose la presión interna  
a 3,1 bares por medio de una válvula reguladora. Si se exca  
430 de de este valor continúa circulando suspensión de polímero  
a la caldera 4, que corresponde en cuanto a tamaño y condi-  
ciones de funcionamiento a la caldera 3. Allí se añaden dosi-  
ficadamente de nuevo 1,5 Kg de etileno. Su presión asciende  
a 1,8 bares. Las muestras de suspensión de polímero retira-  
das contienen 34,6 % en peso de mezcla de polímero en forma  
435 de polvo con índice de fusión de 230/5 de 4,5 ± 0,5 g/10 mi-  
nutos.

Etapas c

440 Esta suspensión de polímero se introduce a presión  
finalmente en la última caldera de polimerización 5 con  
igualmente 0,35 m<sup>3</sup> de capacidad. Allí, a una temperatura in-  
terna de 50°C, se añaden dosificadamente a los 0,3 Kg/h de  
etileno introducidos en el circuito en forma disueltos con la  
mezcla de reacción de nuevo 0,9 Kg/h de etileno y 13 Nl/h  
de hidrógeno así como nitrógeno para mantener la presión de

1,5 bares. De allí se transporta la mezcla de reacción a un reactor posterior sin presión, superpuesto con nitrógeno. Muestras de suspensión de polímero retiradas de él contienen 35,2 % en peso de producto final en forma de polvo con índice de fusión MFI 230/5 de  $4,5 \pm 0,5$  g/10 minutos.

En la parte siguiente de la instalación de ensayo se mezcla la suspensión de polímero con 2,5 kg/h de 1-propanol y se trata durante 3 horas a 70°C, para descomponer los restos de catalizador. La fase orgánica se extrae tres veces con agua desalinizada, luego se separa la mezcla de polímeros a 60°C del agua madre y se seca.

La producción asciende a 45,6 kg/h, la proporción en peso de los componentes polímeros formados en las tres etapas conforme al balance de material es 82 : 15 : 2, la proporción en peso de etileno a propileno en el copolímero de la etapa b es 57 : 43.

El contenido del agua madre en cuanto a polímero cásico es de 2,0 % en peso.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla.

#### Ejemplo 2

Se procede conforme al ejemplo 1, sin embargo con dosificación de 37,1 kg/h de propileno y 27 Nl/h de hidrógeno en la caldera 1, adicionalmente 0,9 kg/h de propileno y 4,1 kg/h de etileno en la caldera 3, 2,0 kg/h de etileno y 4 Nl/h de hidrógeno en la caldera 4 así como 0,4 kg/h de etileno

y 7 Nl/h de hidrógeno en la caldera 5.

La evaluación de las muestras de suspensión procedentes de las calderas 2, 4 y 5 proporciona para los índices de fusión de las etapas a, b y c valores de  $8,0 \pm 1$ ,  $2,7 \pm 0,5$  y  $2,1 \pm 0,5$  g/10 minutos.

La producción es 44,7 kg/h, la proporción en peso de los componentes polímeros formados en las etapas a, b y c es 78 : 18 : 3, la proporción en peso de etileno a propileno en el copolímero de la etapa b es 57 : 33.

El contenido del agua madre en cuanto a polímero seco asciende a 1,5 % en peso.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla.

### Ejemplo 3

Se procede de nuevo conforme al ejemplo 1, sin embargo introduciéndose en la caldera 1 34,5 kg/h de propileno y 61 Nl/h de hidrógeno, además 1,4 kg/h de etileno y 4 Nl/h de hidrógeno en la caldera 3, 0,8 kg/h de etileno y 9 Nl/h de hidrógeno en la caldera 4 así como 8,2 kg/h de etileno y 36 Nl/h de hidrógeno en la caldera 5. La evaluación de las muestras de suspensión procedentes de las calderas 2, 4 y 5 proporciona para los índices de fusión de las etapas a, b y c valores de  $44 \pm 2$ ,  $38 \pm 2$  y  $30 \pm 2$  g/10 minutos.

La producción asciende a 44,9 kg/h, la proporción en peso de los componentes polímeros formados en las etapas a, b y c es 73 : 8 : 19, la proporción en peso de etileno a

propileno en el copolímero de la etapa b es 53 : 47.  
El contenido del agua madre en cuanto a polímero cásc<sup>o</sup> asciende a 3,6 % en peso.

500 Las propiedades del producto están expuestas en la  
tabla.

Ejemplo 4

Se procede de nuevo conforme al ejemplo 1, introduciéndose 45,5 kg/h de propileno y 5,3 NI/h de hidrógeno en  
505 la caldera 1, 0,6 kg/h de etileno y 0,4 NI/h de hidrógeno en  
la caldera 3 0,3 kg/h de etileno en la caldera 4 así como  
0,95 kg/h de etileno juntamente con 6,3 NI/h de hidrógeno en  
la caldera 5. La retirada de las muestras de suspensión a  
partir de las calderas 2, 4 y 5 proporciona después de la me  
510 dición de los índices de fusión los valores de  $1,1 \pm 0,1$ ,  
 $1,0 \pm 0,1$  y  $1,0 \pm 0,1$  g/10 minutos.

La producción asciende a 47,3 h, la proporción en  
peso de los componentes polímeros formados en las etapas a,  
b y c es 92 : 6 : 2, la proporción en peso de etileno a pro  
515 pileno en el copolímero de la etapa b se encuentra en 32 : 68.

El contenido del agua madre en cuanto a polímero cásc<sup>o</sup> es de 0,9 % en peso.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla.

Ejemplo 5

520 Preparación de un componente de catalizador altamente activo, que contiene un soporte:

1. 702 g de cloruro de magnesio anhidro (= 7,37 moles) y 170,4 g de éster etílico de ácido benzoico (= 1,13 moles) se muelen en un molino de vibración durante 100 horas bajo nitrógeno. El recipiente de acero empleado tiene un contenido de 5 litros, se utilizan 15 kg de bolas de acero inoxidable con un diámetro de 15 mm.  
525
2. En un recipiente de 50 litros con sistema de agitación se hacen reaccionar en cada caso en el espacio de 15 minutos a 25°C con exclusión de aire y humedad 1,25 kg de tetracloruro de titanio en 11 litros de tolueno primariamente con 0,86 kg de di-n-butiléter y a continuación con una solución de 0,38 kg de aluminotrietilato en 2 litros de tolueno, con una reacción posterior subsiguiente de 5 horas a la misma temperatura.  
530  
535
3. En un recipiente de 300 litros con sistema de agitación se suspenden 3,29 kg del material molido preparado conforme a 1. en 150 litros de una fracción de bencina hidrogenerada, exenta de oxígeno (punto de ebullición 140 - 165°C) y se calientan a 80°C. En el espacio de 30 minutos se añade dosificadamente la solución del compuesto de titanio preparado conforme a 2., tras lo cual se mantiene durante otras 2 horas a 80°C la mezcla de reacción. Después de enfriar a temperatura ambiente se separa la sustancia sólida con exclusión de aire en un filtro de vacío a presión y se lava tres veces en cada caso con 80 litros de la frag  
540  
545

ción de bencina. A continuación se suspende en 100 litros de la fracción de bencina. El contenido de titanio de la suspensión se determina por colorimetría.

550 Polimerización:

El ensayo continuo se realiza en cuatro calderas con sistema de agitación con agitadoras de hélices, conectadas una tras otra, y con una resistencia a la presión de hasta 10 bares de presión interna. La preparación de las etapas a y b se efectúa en tal caso cada vez en una caldera, la de la etapa c en dos calderas, entre las calderas 2 y 3 así como detrás de la caldera 4 está conectado en cada caso un recipiente con un sistema de agitación, calentable, sin presión, para reducir la presión.

560 Etapa a:

A una temperatura de polimerización de 75°C se introducen por bombeo en la primera caldera, mantenido llena, de 1 m<sup>3</sup> de contenido, 210 l/h de la fracción de bencina por hora. Juntamente con 13,4 g/h = 23 milimoles de Ti/h del componente de catalizador preparado anteriormente y 104,4 g/h (= 914 milimoles/h) de aluminio-trietilo así como 37,6 g/h de éster etílico de ácido para-metil-benzoico. A esta mezcla se añade dosificadamente 63,7 kg/h de propileno y 53 NI/h de hidrógeno, ajustándose una presión interna de 7,8 bares. La suspensión de polímero resultante contiene, después de reducir la presión y desgasificar propileno en exceso, 19,3 % en peso

de polipropileno en polvo con un índice de fusión 230/5 de  $29 \pm 1$  g/10 minutos.

Etapas b:

575 A través de una conducción de reboso con válvula de retención de presión puede circular una suspensión de polímero a la caldera de polimerización 2 con  $0,35 \text{ m}^3$  de volumen y una temperatura interna de  $75^\circ\text{C}$ , mantenida a 7,2 bares de presión. Allí se añade dosificadamente a los 25,7 kg/hora de propileno todavía disuelto 8,9 kg/h de etileno y 9 NI/h de hidrógeno, estando ampliamente llenada la caldera con líquido y manteniéndose su presión interna a 7,2 bares por medio de una válvula reguladora. Al abrir la válvula de retención de presión la suspensión de polímero llega a una caldera sin

580 presión de  $0,35 \text{ m}^3$  de contenido, que presente un nivel de llenado bajo. Se calienta tan intensamente que su temperatura interna se encuentre a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , de tal manera que la parte predominante de los monómeros disueltos (23,2 kg/h de propileno y 4,3 kg/h de etileno) así como el hidrógeno escapan, lo que se favorece mediante buena agitación y barrido

590 con nitrógeno. La suspensión de polímero retirada de ella contiene 20,9 % en peso de polímero en polvo con un índice de fusión MFI 230/5 de  $21 \pm 1$  g/10 minutos.

Etapas c:

595 Después de ello la suspensión de polímero se bombea a partir de la caldera de expansión a la tercera caldera

de polimerización de 0,35 m<sup>3</sup> de contenido, que se hace funcionar en las mismas condiciones de temperatura y de presión que en la etapa b. Se añaden dosificadamente aquí otros 10,5 kg/h de etileno así como 29 Nl/h de hidrógeno. A continuación la mezcla de reacción se transporte a un cuarto reactor, donde se añaden dosificadamente en las mismas condiciones de nuevo 7,5 kg/h de etileno. Finalmente la suspensión de polímero pasa por una válvula reductora de presión y entra en un recipiente sin presión, liberándose 4,3 kg/h de etileno. Las muestras de suspensión retiradas de él contienen 25,1 % en peso de producto final en forma de polvo con índices de fusión 230/5 de  $12 \pm 1$  g/10 minutos. El polímero sólido se separa de 4,3 kg/h de etileno en exceso y del agua madre y se seca en corriente de nitrógeno.

La producción por parte de la instalación asciende a 55 kg/h, la proporción en peso de los componentes polímeros formados en las tres etapas conforme al balance de material es 66 : 11 : 23, la proporción en peso de etileno a propileno en el copolímero de la etapa b es 71 : 29.

El contenido del agua madre en cuanto a polímero cáreo es de 2,8 % en peso:

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla.

#### Ejemplo comparativo 1

El ejemplo 5 se repite con la modificación de que la realización de las etapas a y b es interrumpida por una

reducción de presión intermedia; Ella sirve para eliminar hidrógeno, a fin de preparar un copolímero de etileno y propileno de peso molecular lo más alto posible conforme a las necesidades del estado actual de la técnica.

625

Etapas a:

Manteniendo las cantidades indicadas en el ejemplo 5 se forma una suspensión de polímero, que contiene 21,4 % en peso de polipropileno en polvo con un índice de fusión 230/5 de  $31 \pm 2$  g/10 minutos, después de eliminar propileno en exceso. A través de una válvula de retención de presión esta suspensión llega a una caldera de expansión de 1 m<sup>3</sup> de contenido, cuyo nivel de llenado se mantiene en el tercio inferior de su volumen. Mediante calentamiento del contenido a 60°C, intensa agitación y barrido con nitrógeno se eliminan casi totalmente propileno e hidrógeno.

630

635

Etapas b:

A partir del recipiente de expansión se bombea continuamente suspensión de polímero a la caldera de polimerización 2 con 0,35 m<sup>3</sup> de volumen y una temperatura interna de 75°C, mantenida a 7,2 bares de presión interna. Allí se añaden 27,2 kg/h de propileno y 6,9 kg/h de etileno, sin embargo nada de hidrógeno. A través de una válvula de retención de presión la suspensión de polímero continúa circulando conforme al ejemplo 5 a la caldera de expansión sin presión, de 0,35 m<sup>3</sup> de contenido, donde se eliminan 23,5 kg/h de

640

645

propileno y 4,3 kg/h de etileno. La suspensión de polímero retirada de ella contiene 23,8 % en peso de polímero en polvo con un índice de fusión MFI 230/5 de  $4,6 \pm 0,1$  g/10 minutos.

650

Etapas c:

A partir de esta segunda etapa de expansión se bombea la suspensión de polímero sucesivamente a una tercera y cuarta caldera de polimerización de  $0,35 \text{ m}^3$  de contenido cada una, que se hacen funcionar en las mismas condiciones de temperatura y de presión que en la etapa b. A cada una de las dos calderas se añaden doificadamente 11,1 kg/h de etileno así como 34 Nl/h de hidrógeno. Las muestras de suspensión retiradas de ellas contienen 28,6 % en peso de producto final en forma de polvo con índice de fusión MFI 230/5 de  $5,5 \pm 0,2$  g/10 minutos. Después de separar 8,3 kg/h de etileno en exceso así como del agua madre el polímero en polvo se seca en la corriente de nitrógeno. La producción asciende a 63,1 kg/h, la proporción en peso de los componentes polímeros formados en las tres etapas es 68 : 10 : 22, la proporción en peso de etileno a propileno en el copolímero de la etapa b es 41 : 59.

655

660

665

El contenido del agua madre en cuanto a polímero ceros es de 1,9 % en peso.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla:

670

#### Ejemplo comparativo 2

El ejemplo 1 se repite con la modificación de que

en la etapa c se trabaja sin regulación de hidrógeno, para preparar una porción de polietileno de peso molecular lo más alto posible conforme al estado actual de la técnica.

675 Etapa a:

Se procede conforme al ejemplo 1, empleándose no obstante sólo 17 Nl/h de hidrógeno. Las muestras de suspensión de polímero retiradas del reactor posterior contienen 30,4 % en peso de polipropileno en polvo del índice de fusión 230/5

680 =  $3,6 \pm 0,1$  g/10 minutos.

Etapa b:

En la caldera 3 se añaden dosificadamente a la suspensión de polímeros además de la cantidad disuelta otros 3,7 kg/h de propileno así como 2,2 kg/h de etileno y 11 Nl/h

685 de hidrógeno, manteniéndose la presión interna a 3,7 bares.

En la caldera 4 se añaden dosificadamente de nuevo 1,5 kg/h de etileno y 9 Nl/h de hidrógeno, encontrándose la presión interna a 2,0 bares. Las muestras de suspensión de polímeros retirada de ella contienen 33,5 % en peso de polímero en polvo

690 con índice de fusión 230/5 de  $3,9 \pm 0,1$  g/10 minutos.

Etapa c:

En la última caldera de polimerización se añaden de nuevo en las condiciones del ejemplo 1, sin embargo sin adición de hidrógeno, 2,0 kg/h de etileno. Las muestras de suspensión procedentes del reactor posterior que sigue a

695 aquélla contienen 34,8 % en peso de polímero en polvo con

índice de fusión MFI 230/5 de 1,2 g/10 minutos.

El aislamiento de la mezcla de polímeros se efectúa igualmente conforme al ejemplo 1.

700

La producción asciende a 48,8 kg/h, la proporción en peso de los componentes polímeros formados en las tres etapas conforme al balance de material es 77 : 17 : 6, la proporción en peso de etileno a propileno en el copolímero de la etapa b es 33 : 67.

705

El contenido del agua madre en cuanto a polímero seco es de 1,7 % en peso.

Las propiedades del producto están expuestas en la tabla

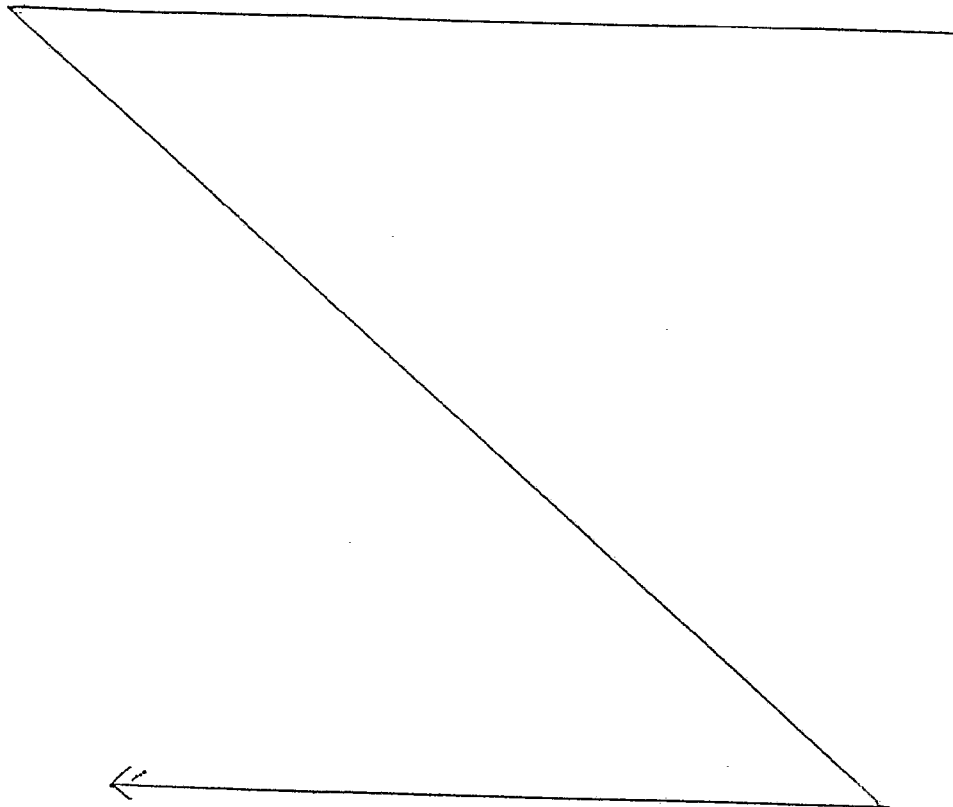


TABLA: Composición y propiedades de compuestos de molde de polipropileno

Ejemplio	Composición		Composición		Indices de fusión		Proporción		Dureza a la penetración de una bola	Ensayo de penetración	Calificación de notas			
	A (% en peso)	B (% en peso)	A+B (% en peso)	no en peso	MFI 230/5 A	A+B	A+B+C	de los índices de fusión				(A+B+C)/A	(N/mm <sup>2</sup> )	L (1) f (2)
710	83	14	3	57	43	8,0	4,5	4,5	0,56	1,0	51,3	11,6	3164	2
715	78	18	3	67	33	8,0	2,7	2,1	0,33	0,78	47,5	14,8	3807	3
	73	8	19	53	47	44	38	30	0,86	0,79	55,6	9,4	3416	3
	92	6	2	32	68	1,1	1,0	1,0	0,91	1,0	68,7	5,2	1371	1
	66	11	23	71	29	29	21	12	0,72	0,57	58,3	10,1	3522	3
	V1	68	10	22	41	59	31	4,6	5,5	0,15	1,20	61,1	4,2	1289
720	77	17	6	33	67	3,6	3,9	1,2	1,08	0,31	48,0	6,8	2047	4

(1) L<sub>0</sub> = Deformación perjudicial

(2) F<sub>0</sub> = Fuerza perjudicial

REIVINDICACIONES

---

1). Procedimiento para la obtención de un compuesto  
725 de moldeo de polipropileno que consta de 55 hasta 98,5 % en  
peso de polipropileno (A), 1 hasta 25 % en peso de copolímero  
de etileno y propileno (B) y 0,5 hasta 30 % en peso de polie-  
tileno (C), mediante polimerización y copolimerización de  
propileno y etileno en tres etapas (a, b, y c), en presencia  
730 de un catalizador Ziegler, caracterizado porque se forma en  
la primera etapa a un polipropileno altamente cristalino con  
un índice de fusión MFI 230/5 de 0,1 hasta 80 g/10 minutos,  
en la segunda etapa b se copolimeriza propileno y etileno  
ascendiendo la proporción en peso de etileno a propileno en  
735 el copolímero a 25 : 75 hasta 75 : 25 y siendo la proporción  
del índice de fusión MFI 230/5 de la mezcla del polipropileno  
(A) y del copolímero de etileno-propileno (B) a la del poli-  
propileno (A)

740 
$$0,2 \leq \frac{\text{MFI (A + B)}}{\text{MFI (A)}} \leq 1$$

y en la tercera etapa c se forma un polietileno, ascendiendo  
la proporción del índice de fusión MFI 230/5 del compuesto de  
moldeo de polipropileno (A + B + C) a la de la mezcla del poli-  
745 propileno (A) y del copolímero de etileno y propileno (B) a

$$0,5 < \frac{\text{MFI (A + B + C)}}{\text{MFI (A + B)}} < 1$$

750           trabajando generalmente en cada una de las tres etapas a una  
presión de 0,5 hasta 40 bares, preferentemente a 1 hasta 35  
bares y encontrándose la temperatura de reacción en el margen  
de 40 hasta 90°C, preferentemente de 50 hasta 85°C, especial-  
mente de 55 hasta 80°C,

755           2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPUESTO  
DE MOLDEO DE POLIPROPILENO".

Esta memoria consta de 32 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 5 de Noviembre de 1979

