

PATENTE DE INVENCION

Case 28-G.

277471



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de una composición de polipropileno "

Solicitante:

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Akron 17, Ohio E.E. UU. de A.

Este invento se refiere a una composición o mezcla de polipropileno, caracterizada por su carencia de fragilidad, especialmente a las temperaturas más bajas. Es invento comprende a la vez la nueva mezcla o preparación, y su obtención.

5.

277471



5 El polipropileno utilizado en la composición de este invento, es altamente cristalino y rígido debido a ser insoluble por lo menos en el 80%, en n-heptano, a su punto de ebullición. El polipropileno puede obtenerse por cualquier procedimiento conocido en la técnica para la obtención de este cuerpo:

10 Los productos de polipropileno moldeado, tienen una baja resistencia al impacto o choque a temperaturas inferiores, transformándose en frágiles a 0°C aproximadamente. En el polipropileno de este invento, esta tendencia a la fragilidad se elimina mezclando de 3 a 15 partes de polibutadieno con 100 partes de polipropileno.

15. El polibutadieno utilizado, tiene una estructura molecular de cadena lineal, y la microestructura por análisis infra-rojo se comprueba que no contiene más del 12% de producto de adición-1,2. Los polibutadienos de estructura de cadena lineal, se obtienen por polimerización en solución, no en emulsión. Difieren en su contenido de productos de adición 1,4-cis, y afectan al polipropileno de modo algo distinto. El polibutadieno preferido para mezclar con el polipropileno tiene una estructura molecular de cadena lineal y su microestructura, determinada por análisis infra-rojo es producto de :

20

25.

277471

19 MAR



Producto de adición-1,2	5	a 12%
" " 1,4-cis	25	a 70%
" " 1,4-trans		Resto

Estos polibutadienos, a diferencia de los polímeros de emulsión, tienen una estructura molecular de cadena lineal. No son cristalinos y tienen excelentes propiedades a baja temperatura. Un análisis infra-rojo típico de un polímero de emulsión, es

5.

Producto de adición-1,2	18%
" " 1,4-cis	13%
" " 1,4-trans	64%

10

Además, los polibutadienos de emulsión se hallan relativamente muy ramificados, y contienen más gel que los polibutadienos preferidos.

15.

Todas las partes y porcentajes de esta memoria son ponderales salvo indicación en contrario.

Los polibutadienos de estructura molecular de cadena lineal, se preparan bien en masa o en un disolvente hidrocarburado para el butadieno, y a una temperatura de 0 a 100°C. Pueden emplearse distintos catalizadores en una cantidad de aproximadamente 1 a 50 milimoles (para catalizadores insolubles) o de aproximadamente 0,005 a 1 milimol (para catalizadores solubles) por 100g de monómero, tal como

20.

25.

(a) un haluro u otro compuesto de un metal del grupo VIII del sistema periódico, a saber cobalto, níquel, paladio, platino, o incluso hierro, osmio, iridio, rhodio, o rutenio y (b) un compuesto organometálico de un metal del grupo II o III del sistema periódico, de la fórmula general MeR<sub>n</sub>X, en la que Me re-

30.-



277471

- presenta, por ejemplo, berilio, magnesio, cinc o aluminio; R representa un radical arilo o alkilo; X representa un halógeno, y  $n$  es la valencia del metal; o un compuesto organometálico de un metal del grupo III del sistema periódico tal como boro o aluminio, de la fórmula  $MeR_{n-2}X_2$ , en la que R, X y  $n$  tienen los mismos significados; o una mezcla de (a) un hidruro de un compuesto organometálico de un metal tal como aluminio, galio, indio, talio o glucinio y (b) un tri- o tetrahaluro de un metal tal como titanio, silicio, torio, zirconio, estaño, plomo hafnio, germanio o cerio.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El catalizador preferido es un catalizador a base de litio que puede ser litio metálico o un compuesto organolítico en el que el litio ejerce una acción reductora suficientemente energética para desplazar el hidrógeno del agua. Los "compuestos organolíticos" tal como se empleen en esta memoria, comprenden los distintos hidrocarburos líticos, o sea hidrocarburos en los que uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido por litio, y aducidos de litio con compuestos aromáticos policíclicos. Constituyen hidrocarburos líticos adecuados, por ejemplo, los compuestos de alquil-litio tales como metil-litio, etil-litio, butil-litio, alil-litio, hexil-litio, 2-etil-hexil-litio, y n-hexadecil-litio. Además, de los compuestos líticos alifáticos saturados, son también apropiados los compuestos insaturados tales como el alil-litio, el metalil-litio y similares. Los compuestos aril-, alkaril- y aralkil-



277471

- litio, tales como fenil-litio, los distintos tótil- y xilil-litios, los alfa- y beta-naftil-litio y similares, son también apropiados. Pueden utilizarse también las mezclas de los distintos compuestos de
- 5: hidrocarburos líticos. Por ejemplo, puede prepararse un catalizador haciendo reaccionar un compuesto inicial de hidrocarburo lítico, sucesivamente, con un alcohol y con una olefina, tal y como propilen- (o sea una técnica análoga a la técnica "Alfin") por
10. cuyo medio una proporción mayor o menor de litio del hidrocarburo inicial se desplaza para formar un alcóxido líquido y un nuevo compuesto organolítico con la olefina. Constituyen compuestos adicionales de hidrocarburo lítico, los compuestos hidrocarbureados
15. polilíticos tales como por ejemplo cualquier hidrocarburo que contenga de 1 a 40 átomos de carbono aproximadamente, en los que el litio a sustituido a varios átomos de hidrógeno. Como ejemplos de compuestos de hidrocarburos polilíticos adecuados pueden citarse los compuestos dilíticos de alqueno
20. tales como metileno-dilitio, etileno-dilitio, trimetileno-dilitio, pertametileno-dilitio, hexametileno-dilitio, decametileno-dilitio, octadecametileno-dilitio y 1,2-dilitio propano. Otros hidrocarburos poli- líticos adecuados son compuestos arílicos, aralkílicos y alkarílicos, tales como 1,4-dilitio-benceno,
25. 1,5-dilitio naftaleno, 1,2-dilitio-1,3-trifenil propano y similares. Son también apropiados los hidrocarburos triliticos y superiores, tales como 1,3,5-
30. trilitio pentano o 1,3,5-trilitio benceno. Otros

277471



- compuestos comprenden varias amidas de hidrocarburos líticos. Análogamente, pueden emplearse los aducidos de hidrocarburos aromáticos líticos polinucleares, obtenidos por simple reacción del litio metálico con naftaleno, entraceno y otros hidrocarburos aromáticos polinucleares análogos. El hidrocarburo adquiere una carga negativa sin perder ninguno de sus hidrógenos y sirve como unión ( el litio pierde un electron para servir como catión) de la sal. Debe tenerse presente que el litio metálico o los distintos compuestos de litio pueden emplearse bien solos o bien en cualquier combinación como mezclas, con cualquiera de los demás. A continuación figura un ejemplo.
5. Se lavó butadieno para eliminar los inhibidores, y se secó haciéndolo pasar a través de una columna de aluminio. Se colocó en un autoclave una solución al 25% de este butadieno en hexano seco, cuidando de excluir el aire y la humedad. Luego, mientras se agitaba, se agregó catalizador de n-butillitio, utilizando 0,0035 parte de litio por 100 partes de butadieno. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 13,3 a 43°C, durante 21 horas. Después de eliminar el disolvente, el poli-butadieno tenía una viscosidad Mooney de 77,5 (ML-4) y una viscosidad inherente de 2,6. La estructura de este polímero, determinada por análisis infrarrojo, era
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

277471



Producto de adición	1,4-cis	34%	
"	"	1,4-trans	59%
"	"	1,2	7%

Este polibutadieno se utilizó como muestra número

5. 1 en el ensayo comparativo siguiente.

Se molieron separadamente 10 partes de polibutadieno de cadena lineal (muestra nº 1) o polimerización en disolvente, y 10 partes de polibutadieno polimerizado en emulsión (muestra nº 2) en 100 partes de polipropileno, así como 10 partes de SBR (Muestra nº 3) y 10 partes de caucho butilo (muestra nº 4). (Pueden mezclarse íntimamente por 10 por cualquier medio adecuado). Las resistencias al impacto de las mezclas se comparan en la tabla 15. siguiente con un polipropileno de control al que no se añadió producto alguno. ("PBD" significa polibutadieno).



277471

MUESTRAS

	<u>CONTROL</u>	<u>No. 1</u>	<u>No. 2</u>	<u>No. 3</u>	<u>No. 4</u>
Polipropileno	100	90	90	90	90
PBD de cadena lineal en general		10			
PBD polimerizado en emulsión			10		
SBR				10	
Caucho butilo					10
Resistencia al impacto Izod con ranura (pies/libras)					
A la temperatura ambiente	1.7	2.7	1.6	2.0	3.7
A +10° C.		1.9	0.9	0.9	1.0
A 0° C.	0.25	1.4	0.7	0.9	0.5
A -5° C.			0.7	0.6	0.2
A -10° C.		1.1	0.7	0.5	
A -20° C.		0.85	0.6	0.5	

277471



Es evidente que a temperaturas inferiores, el polipropileno que contiene PBD de cadena lineal no pierde su resistencia al impacto tan rápidamente como los que contienen otros cauchos.

5. Dado que los polibutadienos utilizados en este invento se preparan a menudo en solución en hidrocarburo, se ha comprobado la conveniencia de mezclar una solución o pasta del polibutadieno con el polipropileno, adecuadamente en una condición pulverizada o finamente dividida de otro modo, y el
10. evaporar el disolvente de la mezcla, con objeto de depositar una película de polibutadieno sobre las superficies de las partículas de polipropileno. Las partículas así revestidas se mastican fácilmente o
15. se transforman de otro modo en la mezcla útil a que este invento se refiere, por ejemplo voliendo en un molino de caucho o en un mezclador Banbury o en otros tipos conocidos de mezcladores, o en un mezclador-expulsor o cualquier equivalente de los
20. aparatos anteriores.

- La concentración de catalizador a base de litio empleado en la polimerización preferida de butadieno-1,3 es del orden de alrededor de 0,0001 a 0,1 g aproximadamente de litio activo por 100 g
25. de monómero.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
- 30.



277471

- no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamerica con fecha 19 de mayo de 1961 n<sup>o</sup> 111.160, acogiendo
5. por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION
10. DE UNA COMPOSICION DE POLIPROPILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1<sup>a</sup>.-Procedimiento de obtención de una composición de polipropileno, caracterizado porque ésta tiene una resistencia mejorada al choque, a
15. bajas temperaturas, y por mezclarse una proporción elevada de resina cristalina de polipropileno, con una proporción reducida de un polibutadieno elastómero de cadena lineal, que no contenga más del 15% de producto de adición 1,2.
20. 2<sup>a</sup>.-Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el polibutadieno se obtiene polimerizando butadieno-1,3, por medio de un catalizador a base de litio.
25. 3<sup>a</sup>.-Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado por mezclarse una pasta de polibutadieno con resina de polipropileno finamente dividida; se evapora el disolvente de la mezcla para depositar una película del polibutadieno en las superficies de las
30. partículas de resina, y estas partículas se



277471

transforman luego en una composición.

5. 4ª.-Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el polibutadieno y el polipropileno se mezclan o preparan en la composición deseada por medios mecánicos.

10. 5ª.-Procedimiento, caracterizado por permitir la preparación de una composición de polipropileno cristalino y polibutadieno elastómero de cadena lineal, conteniendo éste no más del 15% de producto de adición 1,2.

15. 6ª.-Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque el polibutadieno contiene de 23 a 70% de producto de adición 1,4-cis.

7ª.-Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª o 6ª, caracterizado porque la composición contiene prácticamente 10 partes de polibutadieno y 90 partes de polipropileno.

20. 8ª.-Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5ª a 7ª, caracterizado porque el polibutadieno tiene la microestructura siguiente:

25.	Producto de adición-1,2	5 a 12%
	" -1,4-cis	25 a 70%
	" -1,4-trans	Resto

30. 9ª.-Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 8ª, caracterizándose porque el polipropileno constituye la mayor proporción, y el polibutadieno la proporción

277471



menor de la composición.

- 10<sup>a</sup>.-Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 5<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el polibutadieno se produce polimerizando butadieno-1,3 por medio de un catalizador a base de litio.

- 11<sup>a</sup>.-Procedimiento, caracterizado por permitir la obtención de una composición de resina de resistencia mejorada al choque a bajas temperaturas, preparada por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>.

- 12<sup>a</sup>.-Procedimiento de obtención de una composición de polipropileno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 MAY. 1962

THE FIRESTONE TIRE & RUBBER CO.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
S. P.