



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	423.277		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			15-2-74		

P.- 56.529

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		16-2-73		EE.UU.
	333.215				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08 F		

6A	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE ALFA-METILESTIRENO Y ESTIRENO"

71	SOLICITANTE (ES)
	HERCULES INCORPORATED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América.

72	INVENTOR (ES)
	Paul Scott Douglas, Anargiros Pete Patellis y Walter Anthony Vraffenburgh.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALFONSO DI EZ DE RIVERA

Este invento se refiere a la producción de copolímeros de alfa-metilestireno y de estireno y a las utilizaciones de los mismos. Más particularmente, se refiere a la utilización de dichos polímeros como
5 agentes comunicadores de pegajosidad para cauchos sintéticos, como constituyentes de recubrimientos y adhesivos de fusión en caliente, y otros usos.

La preparación y utilización de una variedad de resinas basadas en un monómero de estireno son bien
10 conocidas. Se ha descubierto ahora que copolímeros de alfa-metilestireno y estireno preparados en condiciones controladas exhiben una utilidad especial e inesperada en un cierto número de diferentes sectores. Dichos polímeros comunican buena pegajosidad a cauchos
15 de estireno-butadieno produciendo de esta manera buenos adhesivos sensibles a la presión, masillas, masas de impermeabilización y masas de obturación. Los polímeros del invento pueden utilizarse asimismo para comunicar pegajosidad a copolímeros en bloque elastó-
20 meros de estireno e isopreno y a elastómeros de policloropreno para producir adhesivos. Algunos, pero no todos los polímeros, son también eficaces como constituyentes para recubrimientos y adhesivos de fusión en caliente en donde exhiben una buena compatibilidad
25 y bajo punto de turbiedad cuando son incorporados den-

tro de la mezcla. Los polímeros son también útiles como aditivos para pinturas y recubrimientos químicos.

Se prepara un copolímero de alfa-metilestireno y estireno con un contenido que oscila desde aproximadamente 50% de alfa-metilestireno y 50% de estireno a aproximadamente 90% de alfa-metilestireno y 10% de estireno. Se mezclan los monómeros en un disolvente y se les hace reaccionar en la presencia de un catalizador de Friedel-Crafts. Se controla cuidadosamente la temperatura de la mezcla de reacción y se mantiene dicha temperatura dentro de estrechos límites a lo largo de todo el tiempo de reacción. Se hace reaccionar la mezcla a una temperatura seleccionada dentro de un margen de aproximadamente 15°C hasta 45°C. Luego se añade cal a la mezcla de reacción con el fin de neutralizar el catalizador. Después de haber filtrado el residuo de catalizador, el disolvente es separado de la resina. La resina así producida tiene un punto de reblandecimiento (de anillo y bola) que oscila entre aproximadamente 70°C y 100°C. De modo preferible se prepara un polímero con aproximadamente 70% a 75% de alfa-metilestireno y 30% a 25% de estireno. Se prefiere hacer reaccionar los monómeros a una temperatura seleccionada dentro de un margen de aproximadamente 15°C a aproximadamente 33°C y se prefiere mantener la temperatura de reacción dentro de límites de $\pm 2^\circ\text{C}$.

En ciertas circunstancias se pueden hacer reaccionar los monómeros a una temperatura seleccionada dentro de un margen de 23°C a 33°C, y se puede mantener la temperatura de reacción dentro de límites de $\pm 1^\circ\text{C}$.
5 Se prefiere utilizar trifluoruro de boro (BF_3) como catalizador.

La resina es útil como aditivo para cauchos de estireno-butadieno (SBR), copolímeros en bloque de estireno e isopreno, y policloropreno. La resina
10 comunica pegajosidad a estos elastómeros. Las composiciones de resina y elastómero son apropiadas para utilizarse como adhesivos sensibles a la presión, masillas, masas de obturación y masas de impermeabilización.

15 Los compuestos de fusión en caliente se utilizan comunmente para fines de obturación y como adhesivos. Dichos compuestos son utilizados con frecuencia para cerrar herméticamente recipientes de transporte ondulados y similares, y son especialmente útiles
20 debido a que son de tipo termoplástico. Pueden ser aplicados en estado caliente a papel ondulado pero se solidificarán casi inmediatamente a causa de la rápida pérdida de calor. Los compuestos no incluyen disolventes que podrían provocar humos o degradación
25 del papel ondulado. Se prefiere emplear en compuestos

de fusión en caliente una de las presentes resinas que tiene un punto de reblandecimiento (de anillo y bola) de desde aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 85°C. Dichas resinas exhiben una excepcional compatibilidad con cera de parafina y con etileno-acetato de vinilo comúnmente utilizados en composiciones de fusión en caliente y exhiben puntos de turbiedad deseablemente bajos. En ciertas formulaciones de fusión en caliente tiene utilidad una resina del invento que posee un punto de reblandecimiento de aproximadamente 100°C.

El invento puede ser ilustrado haciendo referencia a varias resinas ilustrativas producidas y utilizadas de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1.

Un matraz de tres bocas de 500 mililitros es equipado con un agitador, un termómetro, un tubo para salida de gas, y un tubo de inmersión de tubería recta. El matraz es cargado con 70 gramos de alfa-metilestireno, 30 gramos de estireno y 100 gramos de Solvesso 100. La mezcla es enfriada a 15°C. Se introduce de tiempo en tiempo BF_3 gaseoso en la mezcla con un caudal de aproximadamente 0,1 gramos por minuto en un período de 12 minutos, al tiempo que se mantiene

una temperatura en la mezcla de reacción de 15°C hasta 20°C mediante utilización de un baño de alcohol-hielo seco a -15°C. Tras reacción, la mezcla vira a un color amarillo pálido y es dejada impregnarse a 15°C hasta 20°C durante 30 minutos. Después de ello la mezcla es enfriada rápidamente con aproximadamente 5 gramos de cal. Se añaden veinte gramos de Agente Auxiliar de Filtración y la mezcla es calentada a aproximadamente 55°C. Luego la mezcla es filtrada en vacío a través del Auxiliar de Filtración. Se utilizan cien mililitros de xileno para enjuagar el matraz y luego para lavar la torta de filtración. El aceite de resina es transferido a un matraz de fondo redondo de una sola boca acoplado con un tapón de corcho que contiene un tubo de inmersión de gas, un termómetro y un tubo de salida. La mezcla es separada de disolvente a una temperatura de calderín de 210°C bajo nitrógeno y luego es separada con vapor de agua hasta una temperatura máxima de calderín de 225°C.

La resina así producida tiene las siguientes propiedades:

Punto de reblandecimiento (anillo y bola)	98°C
Punto de turbiedad EMI*	95°C
Punto de turbiedad Nujol	20°C

Viscosidad en solución al 60% (en tolueno) 0,9 stokes
Viscosidad en solución al 70% (en tolueno) 6,6 stokes
* Esencias Minerales Inodoras.

5

Ejemplo 2.

Setenta y cinco gramos de alfa-metilestireno y 25 gramos de estireno son cargados en un matraz con 200 gramos de Solvesso 100. El método es similar al del Ejemplo 1. Se añade BF_3 de tiempo en tiempo a lo largo de un período de 10 minutos al tiempo que se mantiene en la mezcla de reacción una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Después de que se observa saturación de la mezcla con BF_3 , la mezcla es dejada impregnarse durante 30 minutos a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. La resina así producida tiene las siguientes propiedades:

15

Punto de reblandecimiento

(de anillo y bola)

87°C

Color

Transparente como el agua

20

Punto de turbiedad EMI

33°C

Punto de turbiedad Nujol

4°C

Viscosidad en solución al 70%

(en tolueno)

2,6 stokes

25

Ejemplo 3.

Una mezcla de 375 gramos de alfa-metilestireno, 125 gramos de estireno y 1.000 gramos de Solvesso 100 es cargada en un matraz. El método sigue generalmente al de los Ejemplos 1 y 2 excepto que el tiempo para la saturación con BF_3 es de 21 minutos. La temperatura de reacción es mantenida en $31 \pm 1^\circ\text{C}$ y la mezcla es dejada impregnarse durante 1 hora a $31 \pm 1^\circ\text{C}$ después de saturación.

5

10 Las propiedades de la resina así producida son las siguientes:

Punto de reblandecimiento (de anillo y bola)	70°C
Color	Transparente como el agua
15 Punto de turbiedad EMI	5°C
Punto de turbiedad Nujol	Transparente a 0°C
Viscosidad en solución al 70% (en tolueno)	1,7 stokes

20

Es evidente que la temperatura de polimerización está relacionada con el punto de reblandecimiento de la resina, disminuyendo el punto de reblandecimiento según es aumentada la temperatura de polimerización. Se cree que un control estrecho y exacto de la

25

temperatura de polimerización produce un polímero que tiene un peso molecular generalmente uniforme. Se piensa que la eficacia de la resina puede ser debida, al menos en parte, a su particular distribución de pesos moleculares.

5

La utilidad de las resinas puede ser mostrada haciendo referencia a datos de ensayo. Se ha encontrado que las resinas del invento comunican buena pegajosidad a SBR, Neoprene AC, y Kraton 1107. Varias resinas preparadas de acuerdo con los métodos generales indicados en los Ejemplos 1, 2 y 3 fueron mezcladas separadamente con SBR en proporciones variables. Las mezclas de resina y caucho fueron aplicadas luego a una película, y se obtuvieron datos de pegajosidad sobre cintas cortadas a partir de esta película siguiendo métodos de ensayo normalizados según su muestra en las Tablas 1, 2 y 3.

10

15

20

25

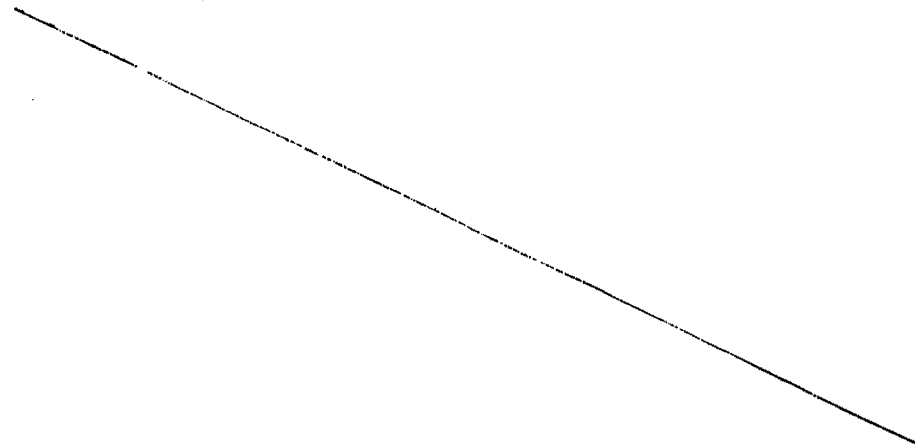


Tabla 1.

Datos de pegajosidad - cintas sensibles a la presión - diferentes resinas y SBR en proporciones variables.

		<u>Resina tí pica del Ejem. 1</u>	<u>Resina tí pica del Ejem. 2</u>	<u>Resina tí pica del Ejem. 3</u>
5	<u>30% de resina/70% de SBR</u>			
	Polyken	gramos	700	600
	Exfoliación de 180º	gramos 31,1	1430,6	1617,2
10	Pegajosidad rápida de 90º	gramos	155,5	466,5
	Retención a acero de 178º	minutos	1250	920
	<u>40% de resina/60% de SBR</u>			
	Polyken	gramos	980	875
15	Exfoliación de 180º	gramos	1555	1492,8
	Pegajosidad rápida de 90º	gramos	248,8	186,6
	Retención a acero de 178º	minutos	1440	570
20	<u>50% de resina/50% de SBR</u>			
	Polyken	gramos	1320	1150
	Exfoliación de 180º	gramos	1741,6	1897,1
	Pegajosidad rápida de 90º	gramos	497,6	870,8
25	Retención a acero de 178º	minutos	425	260

Tabla 2.

Datos de pegajosidad - cintas sensibles a la presión - 50%
de resina típica del Ejemplo 2 y 50% de Neoprene AC - blando.

	Polyken	gramos	2130
5	Exfoliación de 180º	gramos	3110
	Pegajosidad rápida		
	de 90º	gramos	áspera
	Retención de acero de		
10	178º	minutos	8000

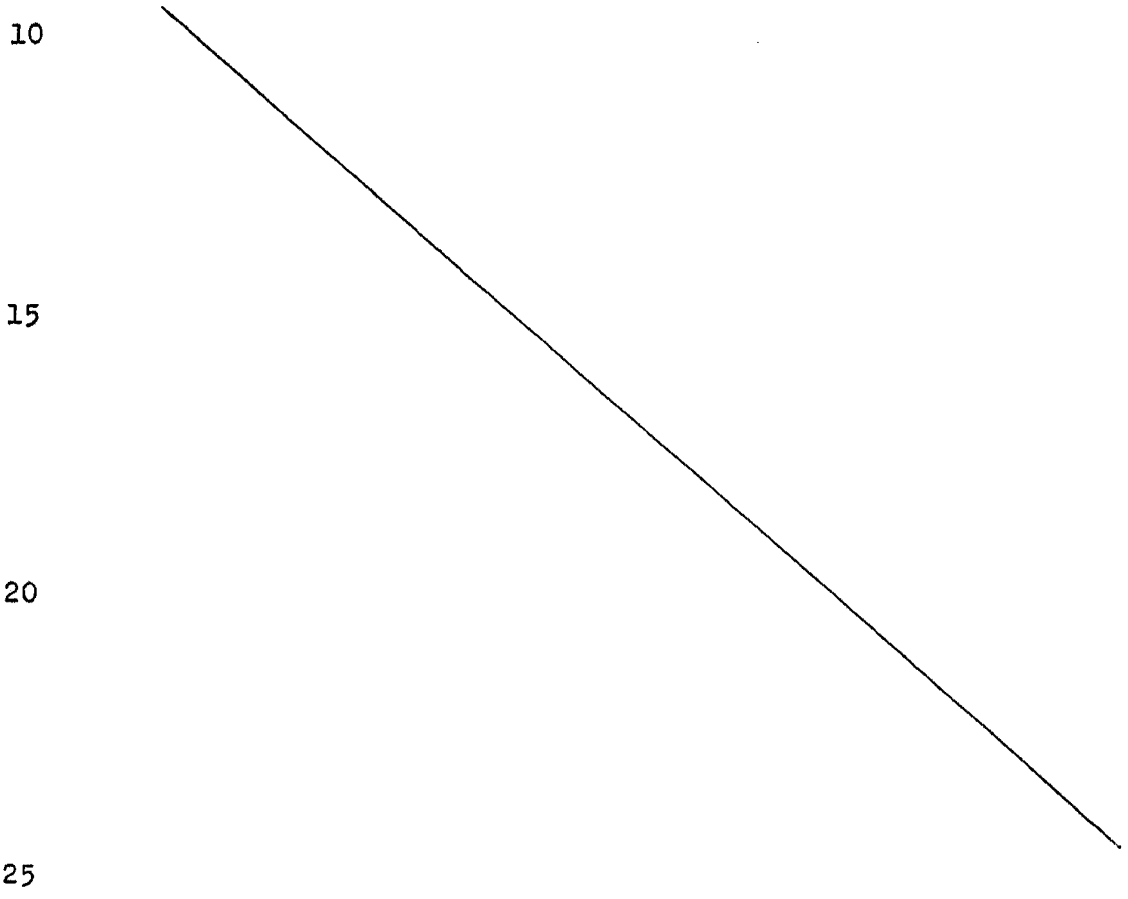


Tabla 3.

Datos de pegajosidad - cintas sensibles a la presión - resinas típicas de los ejemplos 2 y 3 y Kraton 1.107

		<u>Resina 2</u>	<u>Resina 3</u>
5	<u>30% de resina/70% de polímero</u>		
	Polyken	gramos 1220	980
	Exfoliación de 180º	gramos 1555	1244
	Pegajosidad rápida de 90º	gramos 1181,8	870,8
	Retención a acero de 178º	minutos > 3000	> 3000
10	<u>40% de resina/60% de polímero</u>		
	Polyken	gramos 1520	1220
	Exfoliación de 180º	gramos 2301,4	1803,8
	Pegajosidad rápida de 90º	gramos 1119,6	1492,8
15	Retención a acero de 178º	minutos > 3000	> 3000
	<u>50% de resina/50% de polímero</u>		
	Polyken	gramos sin pegajosidad	1500
	Exfoliación de 180º	gramos "	2488
20	Pegajosidad rápida de 90º	gramos "	1741,6
	Retención a acero de 178º	minutos "	> 3000

25

Tabla 3 (continuación)

		<u>Resina 2</u>	<u>Resina 3</u>
	<u>60% de resina/40% de polímero</u>		
	Polyken	gramos sin pegajosidad	280
5	Exfoliación de 180º	gramos "	2799
	Pegajosidad rápida de 90º	gramos "	0
	Retención a acero de 178º	minutos "	>3000
	<u>70% de resina/30% de polímero</u>		
10	Polyken	gramos sin pegajosidad	sin pegajo- sidad
	Exfoliación de 180º	gramos "	"
	Pegajosidad rápida de 90º	gramos "	"
	Retención a acero de 178º	minutos "	"

15

Ciertas de las resinas son eficaces en recubrimientos y adhesivos de fusión en caliente. El enturbiamiento de la composición de fusión en caliente indica una separación entre fases y, consiguientemente, una pérdida de solubilidad. Correspon-

20 dientemente, es deseable que en dichas composiciones el punto de turbiedad sea bajo. El punto de congelación de cera de parafina, que es un constituyente principal de muchos recubrimientos de fusión en caliente, es de aproximadamente 68 a 70°C y el punto de turbiedad de dichas composiciones de fusión en caliente está usual-

25 mente de modo preferible cerca de estas temperaturas. No obs-

tante, hay aplicaciones, tales como en recubrimientos o adhesivos de alta resistencia mecánica en caliente, en que no es deseable una completa solubilidad.

5 Una composición común de fusión en caliente comprende etileno, acetato de vinilo y cera. Diversas resinas ilustrativas de los Ejemplos 2 y 3, identificadas respectivamente como Resina 2 y Resina 3, fueron mezcladas con cera y etileno-acetato de vinilo. Las propiedades fueron mantenidas constantes, pero
10 la cantidad de acetato de vinilo en la mezcla de etileno y acetato de vinilo fue hecha variar y se efectuaron determinaciones del punto de turbiedad tal como se muestra en la Tabla 4. Los datos muestran que hay un amplio margen de contenidos de acetato de vini-
15 lo en que el punto de turbiedad se encuentra próximo al punto de congelación de la cera.

20

25

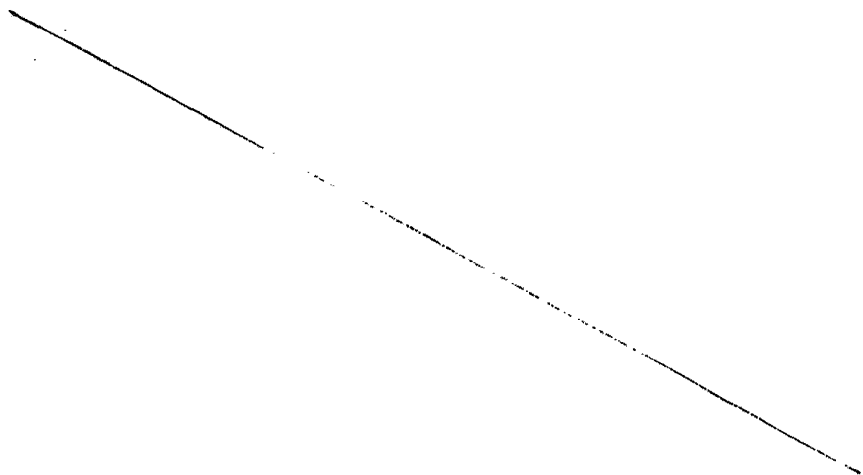


Tabla 4.

Determinaciones del punto de turbiedad en grados centí-
grados para mezclas de 20% de etileno-acetato de vini-
lo, 20% de resina y 60% de cera con proporciones varia-
bles de etileno y acetato de vinilo en el copolímero.

5

% de acetato de vinilo (en etileno-acetato
de vinilo)

	<u>18</u>	<u>25</u>	<u>28</u>	<u>33</u>	<u>40</u>
Resina 2	90	76	70	76	124
10 Resina 3	70	70	68	72	120

Resinas ilustrativas fueron mezcladas con
diversas ceras en diferentes proporciones, y se deter-
minaron los puntos de turbiedad con los resultados mos-
trados en la Tabla 5.

15

Tabla 5.

Determinaciones del punto de turbiedad en grados cen-
tígrados para mezclas de cera y resina en proporciones
variables.

20

	% de cera			
	<u>30(1)</u>	<u>50(1)</u>	<u>70(1)</u>	<u>50(2)</u>
Resina 2	70	78	90	108
Resina 3	68	67	69	82

25

(1) Atlantic 1116, fabricada por Atlantic Refining Co.

(2) Multiwax 180-M, fabricada por Sonneborn Div. de Witco Chemical Corp.

5 Resinas ilustrativas fueron mezcladas con cera y con etileno-acetato de vinilo (72 % de etileno y 28% de acetato de vinilo) en proporciones variables y se efectuaron determinaciones del punto de turbiedad tal como se muestra en la Tabla 6. De nuevo, se
10 encontró un bajo punto de turbiedad a lo largo de un amplio margen de proporciones.

Tabla 6.

15 Determinaciones del punto de turbiedad en grados centígrados para mezclas de cera, resina y etileno-acetato de vinilo (72% de etileno y 28% de acetato de vinilo) en proporciones variables.

	EAV	15%	20%	25%
	Resina	15	20	25
20	<u>Cera</u>	<u>70</u>	<u>60</u>	<u>50</u>
	Resina 2	78	70	70
	Resina 3	70	68	70

25 Resinas ilustrativas fueron mezcladas con etileno-acetato de vinilo (72% de etileno y 28% de acetato de vi-

nilo) y cera, siendo hechas variar las cantidades de cera y de resina. Se efectuaron determinaciones del punto de turbiedad tal como se muestra en la Tabla 7.

5

Tabla 7.

Determinaciones del punto de turbiedad en grados centígrados para mezclas de cera, resina y etileno-acetato de vinilo (78% de etileno y 28% de acetato de vinilo) en proporciones variables.

10	EAV	20%	20%	20%	20%	20%
	Resina	10	20	30	40	50
	Cera	70	60	50	40	30
	Resina 2	70	70	76	76	78
	Resina 3	70	68	68	67	70

15

Se prepararon varias composiciones de fusión en caliente incluyendo las resinas ilustrativas de los ejemplos 1, 2 y 3. Estas composiciones fueron luego ensayadas en cuanto a viscosidad, eficacia para adherir entre sí dos láminas u hojas de cartón ondulado, y en cuanto a temperatura de reblandecimiento. Los datos están indicados en la Tabla 8.

20

25

Tabla 8.

<u>Mezcla</u>							
	Resina 1	--	--	--	--	37,5%	
	Resina 3	37,5%	37,5%	--	--	--	
5	Multiwax 180-M ⁽¹⁾	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	
	Resina 2	--	--	37,5	37,5	--	
	Elvax 460 ⁽²⁾	24,8	24,8	24,8	24,8	24,8	
	Polietileno AC-8 ⁽³⁾	--	--	13,1	--	13,1	
	Polywax 1000 ⁽⁴⁾	--	13,1	--	13,1	--	
10	BHT (5)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2	
<u>Viscosidad</u>							
	cps a 121°C	18.000	12.000	29.750	14.600	--	
	135°C	10.900	7.300	12.500	8.300	--	
15	149°C	7.000	4.675	7.500	5.300	13.700	
	163°C	4.700	3.200	5.000	3.550	--	
	177°C	3.250	2.250	3.450	2.450	5.070	
<u>Ensayo en cartón ondulado</u>							
20	a 29°C		D.F. (6)	D.F.	D.F.	D.F.	D.F.
	a temperatura ambiente		D.F.	D.F.	D.F.	D.F.	D.F.
	a 60°C		D.F.	D.F.	D.F.	D.F.	D.F.
	66°C		D.F.	D.F.	D.F.	D.F.	D.F.
	71°C		D.F.	D.F.	D.F.	D.F.	D.F.
25	74°C	Fallo de coherencia	D.F.	línea de separación	línea de separación	--	--

Punto de reblandē
cimiento de anillo
y bola 113°C. 111°C. 111°C. 110°C.

- 5
- (1) Cera microcristalina, Sonneborn Div. de Witco Chemical Co.
 - (2) Etileno-acetato de vinilo (18% de acetato de vinilo) E. I. DuPont de Nemours
 - (3) Allied Chemical Corp.
 - (4) Cera de parafina sintética, Bareco Corp.

10

 - (5) Hidroxitolueno butilado
 - (6) Desgarramiento de fibras

15

Se han descrito ciertas formas de realización preferidas de las presentes resinas preferidas y de sus utilidades. No obstante, ha de entenderse que no se quiere estar limitado a ellas y el invento, por otro lado, puede ser practicado de diversas maneras dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

20



- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar copolímeros de alfa-metilestireno y estireno, en el que los monómeros se mezclan en un disolvente y se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, se añade cal a la mezcla de reacción para neutralizar el catalizador y se separa el disolvente, caracterizado porque se hace reaccionar de 50 a 90% de alfa-metilestireno con 50 a 10% de estireno y se lleva a cabo la reacción a una temperatura dentro del margen de 15°C. a 45°C, con lo que se produce un copolímero que tiene un punto de reblandecimiento (de anillo y bola) que fluctúa entre 70°C y 100°C.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el contenido de alfa-metilestireno en el copolímero es de aproximadamente 70% a aproximadamente 75%.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación

1ª, en el que el copolímero tiene un punto de reblandecimiento (de anillo y bola) de aproximadamente 60°C hasta 100°C.

5 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el punto de reblandecimiento es de aproximadamente desde 70°C hasta 85°C.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el alfa-metilestireno y el estireno se copolimerizan dentro de un margen de temperaturas de aproximadamente 5°C.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la copolimerización del alfa-metilestireno y del estireno se lleva a cabo en un margen de temperaturas de alrededor de 15°C hasta alrededor de 45°C.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la copolimerización tiene lugar a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 23°C a aproximadamente 33°C.

20 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se copolimerizan aproximadamente 70 a 75 partes de alfa-metilestireno y 30 a 25 partes de estireno, realizándose la copolimerización a una temperatura no mayor de aproximadamente $31 \pm 1^\circ\text{C}$.

25 9ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS DE ALFA-METILESTIRENO Y ESTIRENO.

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

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

29. ABR. 1976

Madrid, Alfonso Díez de Rivera

P.A. Poder