

P.- 57.583  
Docket 124-SP



15 IIII 1977  
LINA COSF 4/16, 12/08 / B01J 23/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

Por VEINTE años

427 287

A nombre de SCHENECTADY CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en P.O. Box. 1046, Schenectady, Nueva York,

Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA VINILICA

AROMATICA DE COLOR CLARO"

(Clase Internacional COSf, B01j)

15 JUL



La presente invención se refiere al uso de tetracloruro de zirconio como catalizador en la polimerización de compuestos vinílicos aromáticos.

5 Más específicamente, la presente invención se dirige a la preparación de copolímeros de estireno con alfa-metil-estireno, o más preferiblemente terpolímeros de estireno con alfa-metil-estireno y un tercer monómero, más preferiblemente limoneno. También se pueden usar otros terpenos tales como alfa-pineno, beta-pineno o dipenteno en vez de todo o parte del limoneno. Normalmente se emplea el limoneno como d-limoneno, más fácilmente disponible. También se puede usar en vez del terpeno vinil-tolueno, por ejemplo p-vinil-tolueno, ó t-butil-estireno, por ejemplo p-t-butil-estireno.

10 Se pueden formar homopolímeros de estireno, así como homopolímeros de t-butil-estireno, d-limoneno, alfa-metil-estireno, etc. También se pueden formar terpolímeros de estireno, t-butil-estireno, alfa-metil-estireno y un terpeno, preferiblemente d-limoneno, aunque se pueden usar otros terpenos, según se ha expuesto antes.

15 El uso de tetracloruro de zirconio produce resinas de color claro, con o sin el d-limoneno u otro tercer monómero.

20 Una de las ventajas de usar tetracloruro de zirconio como catalizador es que se obtienen buenos rendimientos (más del 90% basado en los monómeros) de resinas

7.5.74

15 JUN 1957



5 que tienen altos puntos de fusión, es decir, por encima de 95°C (bola y anillo). Así, se pueden preparar resinas que tienen puntos de fusión de hasta 155°C, e incluso más, con homopolímero de t-butil-estireno. En los ejemplos de trabajo los puntos de fusión estuvieron comprendidos entre 103-120°C para el homopolímero de estireno, copolímero de estireno/alfa-metil-estireno y terpolímero de estireno/alfa-metil-estireno/d-limoneno.

10 Cuando hay t-butil-estireno presente produce generalmente un producto que funde más alto. Así, el tetrapolímero de estireno, t-butil-estireno, alfa-metil-estireno y d-limoneno tenía un punto de fusión de 125°C, y el homopolímero de t-butil-estireno se puede preparar con un punto de fusión incluso por encima de 155°C.

15 El tetracloruro de zirconio se emplea usualmente en cantidad de 0,1 a 8% en peso de los monómeros polimerizables totales. El catalizador empleado consiste preferiblemente en, o consiste esencialmente en, el tetracloruro de zirconio.

20 La reacción se puede efectuar en amplio intervalo de temperaturas, por ejemplo 20 a 55°C, prefiriéndose 30-35°C. Sin embargo, la temperatura no es característica crítica de la invención.

25 Si se utiliza cloruro de aluminio como sustituto del tetracloruro de zirconio, donde se añade el ca

7.5.74

15 JUN 1954



talizador al monómero/disolvente (método directo), se experimenta un severo retroceso instantáneo, es decir, el calor de reacción localizado origina una erupción violenta de los materiales de reacción. Cuando se utiliza cloruro de aluminio, donde primero se forma una suspensión de catalizador en el disolvente y luego se añade el monómero durante un periodo de tiempo (método de adición inversa), la resina obtenida tiene bajos el punto de fusión y el rendimiento. El tetracloruro de zirconio da mejores rendimientos y más altos puntos de fusión que el cloruro de aluminio.

El trifluoruro de boro también dió resina de menor punto de fusión/menor rendimiento en adiciones inversas, en comparación con el tetracloruro de zirconio. El cloruro de cinc fué ineficaz como catalizador. El cloruro férrico dió una resina que tenía un color casi negro.

Otra ventaja de las resinas catalizadas con zirconio es que estas resinas, cuando se componen en un adhesivo de fundido en caliente, presentan excelentes características de envejecimiento térmico, y en este sentido eran superiores a las resinas catalizadas con fluoruro de boro.

Los solicitantes han hallado que cuando se utiliza el método de adición inversa usando tetracloruro de zirconio, el rendimiento y el punto de fusión son sig-

7.5.74



15 JUN

nificativamente menores que cuando se utiliza el método directo de adición de catalizador.

5 Las resinas de la invención son de utilidad como agentes de apresto para limpieza en seco, que se utilizan para dar cuerpo a telas tras la limpieza en seco. También son útiles en composiciones adhesivas de fundido en caliente, particularmente con cera de parafina y copolímeros resinosos de etileno-acetato de vinilo, por ejemplo Elvax.

10 La compatibilidad de las resinas de la invención está controlada por la composición en monómero de la resina. En general, el estireno favorece la incompatibilidad con cera de parafina y etileno-acetato de vinilo. El vinil-tolueno y p-t-butil-estireno son más compatibles que el estireno, pero no tan compatibles como el limoneno estireno. Los terpenos tales como los antes expuestos, por ejemplo el d-limoneno, favorecen la compatibilidad, igual que el alfa-metil-estireno.

20 Los polímeros pueden ser también moldeados para formar vasos. La resina óptima no usa un solo monómero, ya que el estireno por sí mismo produce un rendimiento del 100% de una resina incolora demasiado incompatible. El alfa-metil-estireno por sí mismo produce una resina que tiene un punto de fusión demasiado bajo. El d-limoneno, también por sí mismo, produce una resina blanda con

25 7.5.74

15 JUN 1974

mal rendimiento. Para optimizar la compatibilidad, el rendimiento y el punto de fusión es necesario elegir juiciosamente los monómeros y las proporciones adecuados.

5 Los solicitantes han hallado que para uso en adhesivos de fundido en caliente la proporción de 10-40 por ciento en peso de estireno y 90-60 por ciento en peso de alfa-metil-estireno es óptima para un copolímero.

10 Para preparar terpolímeros se emplea generalmente 5 a 50% en peso de estireno, 5 a 80% de alfa-metil-estireno y 5 a 50% de terpeno, por ejemplo d-limoneno u otro tercer componente. Para preparar tetrapolímeros se emplea generalmente 5 a 50% de estireno, 5 a 80% de alfa-metil-estireno, 5 a 60% de terpeno y 5 a 50% de t-butil estireno.

15 Cuando la reacción se efectúa en un disolvente se pueden usar como disolventes, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, benceno, tolueno, o hidrocarburos alifáticos, por ejemplo heptano, o alcoholes minerales.

20 A no ser que se indique otra cosa, todas las partes y los tantos por ciento son en peso.

Ejemplo 1

25	A. Alfa-metil-estireno	750 gramos
	B. Estireno	250
	C. Xileno	650

7.5.74



D. Tetracloruro de zirconio	10
E. Agua	100
F. Agua	100
G. Agua	100

5 Los materiales A, B y C se pusieron en un matraz de tres bocas provisto de agitador, condensador de reflujo y termómetro. Se llevó la temperatura a 30°C y se añadió el Material D durante 20 minutos. La temperatura se controló por enfriamiento, para mantener 30-35°C.

10 La reacción se mantuvo a 30-35°C durante una hora, y luego se añadió el material E. Se agitó la mezcla durante 1/2 hora, y luego se eliminó la capa acuosa del fondo. La solución de resina fué lavada subsiguientemente con los materiales F y G, de forma similar. Luego se destiló la resina atmosféricamente a 200°C, produciendo una resina incolora con punto de fusión de 103°C y rendimiento de 960 gramos (96%).

15

#### Ejemplo 2

20	A. Alfa-metil-estireno	333 gramos
	B. Estireno	333
	C. d-limoneno	333
	D. Xileno	650
	E. Tetracloruro de zirconio	20
	F. Agua	100
	G. Agua	100
25	H. Agua	100

15 JUN 1952

Los materiales A, B, C y D se pusieron en un matraz de tres litros, de tres bocas, equipado como en el Ejemplo 1. La temperatura se llevó a 30°C y se añadió el material E durante 20 minutos, controlando la temperatura a 30-35°C. La reacción transcurrió durante una hora a 30-35°C. Luego se añadió el material F. Se agitó la mezcla a 75°C durante 1/2 hora. Se separaron las capas, y se eliminó la capa acuosa del fondo. Se añadió el material G, y se volvió a lavar la solución de resina y a eliminar la capa acuosa. El material H se utilizó de forma similar para lavar la solución de resina. Luego se destiló la resina atmosféricamente a 200°C, y después se trató con vapor de agua, mediante vapor de agua indirecto, durante 15 minutos. El rendimiento fué 950 gramos (95%), el pf fué 120°C, y el color fué menor que 1 en la escala Gardner.

Ejemplo 3

Formulación de adhesivo de fundido en caliente

- A. Cera de parafina 25 partes
- 20 B. Resina 40 partes
- C. Elvax 260\* 35 partes

\*Copolímero de etileno acetato de vinilo; índice de fluidez 5-6, contenido de acetato de vinilo 28%, producto de E.I. DuPont de Nemours.

25  
7.5.74



### Método

Se carga A en un vaso de 250 ml. Se lleva a 149°C y se añade B gradualmente para disolverle. Se añade C gradualmente, manteniendo la temperatura de 163 a 177°C. Se mantiene con agitación hasta que la mezcla sea homogénea.

### Estudio de estabilidad térmica

Se prepararon adhesivos de fundido en caliente usando la formulación del Ejemplo 3. Las resinas de los Ejemplos 1 y 2 se compararon con resinas de fundido en caliente disponibles en el comercio, en cuanto a resistencia a la degradación térmica, mostrando sus muy aumentadas resistencia a cambio de color y resistencia a formación de costra.

Se pusieron diez gramos de la muestra de fundido en caliente en un plato de pesar, de aluminio, con un área de superficie expuesta de aproximadamente 19,3 centímetros cuadrados. Se puso el plato en una estufa a 177°C durante 96 horas. Se observó el estado del adhesivo de fundido en caliente al retirarle de la estufa, y se comparó con una muestra original para determinar el cambio de color y la formación de costra. Cuanto menos costra y más claro color, mejor el carácter de envejecimiento.

25

7.5.74

15 JUN 1964



	Original		Envejecido a 177°C durante 96 horas	
	Color	Costra	Color	Costra
Ejemplo 1	Blanco	Nada	Clara de huevo	Nada
Ejemplo 2	Blanco	Nada	Blancuzco	Nada
5 CRJ-683 (1)	Gris pardo	Nada	Negro	Pequeña cantidad
Wingtac 95 (2)	Amarillo claro	Nada	Negro	Pequeña cantidad
ST-5115 (3)	Amarillo	Nada	Pardo oscuro	Cantidad media

10 (1) El CRJ-683 es una resina de corriente de piperileno de la que se dispone en el comercio, que tiene un pf de 95°C, manufacturada por Schenectady Chemicals, Inc.

(2) Wingtac-95 es una resina de piperileno de la que se dispone en el comercio, manufacturada por Goodyear Chemical, con un pf de 95°C.

15 (3) ST-5115 es una resina de terpeno de la que se dispone en el comercio (resina de beta pineno), que funde a 115°C, manufacturada por Schenectady Chemicals, Inc.

20 El punto de turbidez de un adhesivo de fundido en caliente, es decir, la temperatura a la que el adhesivo fundido se hace turbio, se controla por las proporciones de monómeros en la resina. Por ejemplo:

d-limoneno (gramos)	38	35 1/2	34 1/2	33 1/3
Alfa-metil-estireno (gramos)	38	35 1/2	34 1/2	33 1/3
Estireno (gramos)	24	29	31	33 1/3
Punto de turbidez del adhesivo de fundido en caliente	63°C	71°C	86°C	110°C

7.5.74

15



5 Como se puede ver, unos cambios pequeños del tanto por ciento de estireno causan cambios importantes de la compatibilidad (punto de turbidez). En todas las resinas anteriores se utilizó dos por ciento de tetraclo-  
ruro de zirconio como catalizador (basado en los monómeros  
totales), y se produjeron análogamente al Ejemplo 2.

Ejemplo 4

	A. p-t-butil-estireno	750 gramos
	B. Estireno	250
10	C. Xileno	650
	D. Tetracloruro de zirconio	3,5
	E. Agua	100
	F. Agua	100
	G. Agua	100

15

La formulación anterior se trató de manera similar a la del Ejemplo 1, produciendo 997 gramos de resina incolora con punto de fusión de 155°C.

Ejemplo 5

	A. Alfa-metil-estireno	750 gramos
20	B. Estireno	250
	C. Heptano	650
	D. Tetracloruro de zirconio	5
	E. Agua	100
	F. Agua	100
25	G. Agua	100

7.5.74

15 JUN.



La formulación anterior fué tratada de manera similar a la del Ejemplo 1, produciendo 978 gramos de un polímero incoloro con punto de fusión de 120°C.

Ejemplo 6

5	A. Estireno	1000 gramos
	B. Xileno	650
	C. Tetracloruro de zirconio	5
	D. Agua	100
	E. Agua	100
10	F. Agua	100

Los ingredientes anteriores fueron tratados de manera similar a la del Ejemplo 1, produciendo 1042 gramos de una resina incolora con punto de fusión de 110°C.

Ejemplo 7

15	A. Estireno	250 gramos
	B. p-t-butil-estireno	250
	C. Alfa-metil-estireno	250
	D. d-limoneno	250
	E. Xileno	650
20	F. Tetracloruro de zirconio	10
	G. Agua	100
	H. Agua	100
	I. Agua	100

La anterior formulación fué tratada de manera similar a la del Ejemplo 1, poniéndose inicialmente A,

25  
7.5.74

15



B, C y D en un matraz, produciendo 1011 gramos de una resina incolora con punto de fusión de 125°C.

5

Los intervalos de proporciones de terpolímeros y tetrapolímeros pueden ser variados a voluntad del sintetizador. Normalmente se eligen las mezclas de monómeros para obtener cualquiera que sea el parámetro de solubilidad que se desee. Se puede incluso preparar polímeros líquidos viscosos, por ejemplo homopolímeros de d-limoneno, que son útiles como adhesivos.

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 11 de Octubre de 1973, bajo el Nº 405.455 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

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:

1ª - Procedimiento para preparar una resina vinílica aromática de color claro, que comprende polimerizar un miembro del grupo consistente en (1) estireno, alfa-

25  
7.5.74

metil-estireno, terpeno polimerizable ó t-butil-estireno;  
(2) estireno y alfa-metil-estireno; (3) estireno, alfa-me  
til-estireno y, como tercer monómero, un miembro del gru  
5 po que consta de terpenos polimerizables, t-butil-estire  
no y vinil-tolueno; y (4) estireno, alfa-metil-estireno,  
terpeno polimerizable y t-butil-estireno; en presencia de  
tetracloruro de zirconio como catalizador.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
1<sup>a</sup>, donde el catalizador consiste esencialmente en tetra-  
10 cloruro de zirconio en cantidad de 0,1 a 8% de los monó-  
meros totales.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
2<sup>a</sup>, donde dicho miembro es estireno y alfa-metil-estireno,  
y se emplea 10 a 40% de estireno y 90 a 60% de alfa-metil-  
15 -estireno.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
3<sup>a</sup>, donde se emplea 25% de estireno y 75% de alfa-metil-  
-estireno.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
4<sup>a</sup>, donde el tetracloruro de zirconio se usa en cantidad  
20 de 2%, basado en los monómeros totales.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación  
2<sup>a</sup>, donde dicho miembro es estireno, alfa-metil-estireno  
y, como tercer monómero, un miembro del grupo que consta  
25 de terpenos polimerizables, t-butil-estireno y vinil-tolue-  
no, y se emplea 5 a 50% de estireno, 5 a 80% de alfa-metil-

8-5-75  


-estireno y 5 a 50% de dicho tercer monómero.

7<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup>, donde dicho tercer monómero es alfa-pineno, beta-pineno, dipenteno o limoneno.

5 8<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 7<sup>a</sup>, donde dicho tercer monómero es d-limoneno.

9<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, donde se emplean 33 1/3 a 38% de d-limoneno, 33 1/3 a 38% de alfa-metil-estireno, y 33 1/3 a 24% de estireno.

10 10<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9<sup>a</sup>, donde se emplea 2% de tetracloruro de zirconio, basado en los monómeros totales.

15 11<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9<sup>a</sup>, donde se emplean partes iguales de d-limoneno, alfa-metil-estireno y estireno.

12<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, donde se emplea 2% de tetracloruro de zirconio, basado en los monómeros totales.

20 13<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, efectuado en un hidrocarburo como disolvente.

14<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, donde los monómeros se disuelven en el disolvente, y luego se añade el tetracloruro de zirconio.

25 15<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, donde dicho miembro es estireno, alfa-metil-estireno,

8-5-76

terpeno polimerizable y t-butil-estireno.

16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, donde dicho miembro es estireno, alfa-metil-estireno, terpeno polimerizable o t-butil-estireno.

5

17<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 16<sup>a</sup>, donde la resina vinílica aromática es un homopolímero de estireno.

18<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 16<sup>a</sup>, donde la resina vinílica aromática es un homopolímero de t-butil-estireno.

10

19<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA VINILICA AROMATICA DE COLOR CLARO.

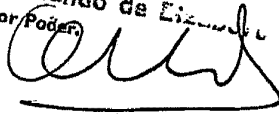
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

15

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

Madrid, 12. MAY 1976

P.A.

Fernando de Eizaburu  
Por Poder  


8-5-76  
LFG 