

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

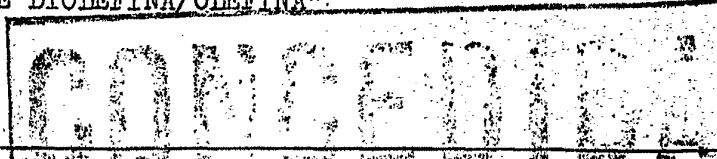


19	ES	11	NUMERO	444777	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	552.689		24.2.75		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		

64	TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA RESINA DE ESTRUCTURA BASICA DE DIOLEFINA/OLEFINA".	
- 2 FEB 1977	
	

71	SOLICITANTE (S)
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1144 East Market Street, Akron, Ohio, Estados Unidos de América.

72	INVENTOR (ES)
Herbert L. Bullard y Robert A. Osborn	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

**POOR  
QUALITY**

5 Esta invención se relaciona con resinas de-  
rivadas de hidrocarburo sintético y con su prepara-  
ción. Esta invención se relaciona especialmente con  
resinas de pegajosidad apropiadas para usarse para  
mezclarse con copolímeros de 1,3-butadieno/estireno  
que se derivan de una combinación manipulativa de  
10 diolefinas, olefinas y alfa-metil estireno.

Pueden prepararse resinas valiosas polime-  
rizando una mezcla de diolefina/olefina, caracterizada  
por una estructura básica principal de piperileno y  
2-metil-2-butenos. Dichas resinas, cuando se polimeri-  
zan con cloruro de aluminio pueden ser especialmente  
15 valiosas para usarse para añadir pegajosidad a varios  
cauchos para objetos adhesivos.

Sin embargo, dichas resinas son prácticamen-  
te inadecuadas para mejorar eficazmente la pegajosi-  
dad de los elastómeros copolimerizados por emulsión  
20 acuosos de 1,3-butadieno/estireno para muchos obje-  
tos. Aún cuando el mecanismo no se comprende completa-  
mente, dichas resinas con la estructura básica apa-  
rentemente requieren un equilibrio de compatibilidad  
25 con los copolímeros de butadieno/estireno para lograr

una mejora de pegajosidad máxima. Aumentando simplemente el contenido de 2-metil-2-butenos o disminuyendo el contenido de piperileno de la estructura básica se ha encontrado que es insuficientemente efectivo.

5 Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar una resina mejorada derivada de hidrocarburo que tiene una estructura básica de diolefina primaria/olefina para la mejora de pegajosidad de los elastómeros de copolímero de emulsión de 1,3-  
10 -butanieno/estireno.

De conformidad con esta invención, se prepara una resina de pegajosidad derivada de hidrocarburo mediante el método que consiste de hacer reaccionar, en presencia de un solvente de hidrocarburo alifático y un catalizador que se selecciona del cloruro de aluminio y dicloruro de aluminio, una mezcla monomérica que consiste de 60 a aproximadamente 75 por  
15 ciento en peso de una mezcla de diolefina/olefina de una relación en peso dentro de la escala de aproximadamente 0,6/1 a aproximadamente 1,4/1 y, correspondientemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 25 por  
20 ciento en peso de alfa-metil estireno en donde la diolefina consiste de por lo menos aproximadamente 95 por ciento en peso de piperileno y hasta aproximadamente  
25 5 por ciento en peso de isopreno, basado en la diolefi

na, y en donde la olefina consiste de por lo menos una olefina que se selecciona de 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-penteno, y 2-metil-1-penteno, de preferencia por lo menos hasta aproximadamente 90 por ciento en peso de 2-metil-2-buteno o 2-metil-2-penteno basado en la olefina. Es típica una temperatura de reblandecimiento de 65°C. a 80°C.

En la práctica de esta invención, se prefiere que la diolefina sea esencialmente piperileno y que la olefina sea esencialmente 2-metil-2-buteno.

En la práctica adicional de esta invención a fin de proporcionar una mejora efectiva en la pegajosidad por medio del alfa-metil estireno, se requiere una olefina que, a medida que aumenta la cantidad de alfa-metil estireno aumente la relación de diolefina/olefina. De esta manera por ejemplo a medida que aumenta el contenido de alfa-metil estireno de 25 a 40 por ciento, la relación de diolefina/olefina debe aumentar correspondientemente de aproximadamente 0,6/1 a aproximadamente 1,4/1. A este respecto se prefiere que la cantidad del alfa-metil estireno varíe de aproximadamente 30 a aproximadamente 37 por ciento en peso y que la relación de diolefina/olefina varíe correspondientemente de aproximadamente 1,1/1 a aproximadamente 1,3/1.

Las resinas de esta invención se preparan haciendo reaccionar los monómeros manipulados en presencia de un solvente alifático y cloruro de aluminio o dicloruro de etil aluminio a una temperatura dentro de la escala de aproximadamente 0°C. a aproximadamente 100°C., de preferencia dentro de la escala de aproximadamente 10°C. a aproximadamente 50°C. La reacción puede llevarse a cabo intermitentemente o en un procedimiento continuo. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica o una presión superior o inferior a la presión atmosférica. Por lo general puede usarse la presión autógena desarrollada mediante la reacción.

Son representativos de los distintos solventes alifáticos los hidrocarburos saturados que contienen de 3 a 8 átomos de carbono, representativos de los cuales son el n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano e isohexano. Se prefieren el hexano y el heptano. Se comprenderá que los hidrocarburos sin reaccionar en la mezcla de polimerización pueden también actuar como un solvente. Por lo general se usan una cantidad suficiente del solvente para proporcionar una solución que contiene 70 por ciento en peso de monómeros o resina, aún cuando pueden utilizarse por lo general concentra-

ciones más elevadas o más bajas.

Inmediatamente la reacción puede llevarse a cabo a través de un período de tiempo dentro de la escala de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 minutos aún cuando pueden usarse períodos de tiempo más cortos o más prolongados.

La resina se recupera por lo general desactivando el catalizador con un material que se selecciona de agua, alcohol por ejemplo metanol, isopropanol y butanol y/o cal, filtrando el producto y depurando al vapor el material filtrado para remover las sustancias volátiles. Luego la resina puede mezclarse con varios cauchos particularmente los elastómeros copolimerizados por emulsión acuosos de 1,3-butadieno/estireno como agentes mejoradores de pegajosidad.

La resina de esta invención se ha encontrado que es particularmente útil para mezclarse con y mejorar la pegajosidad de los elastómeros preparados mediante la copolimerización por emulsión acuosa de radical libre de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno. Son particularmente representativos de dichos copolímeros aquellos que contienen de aproximadamente 60 a aproximadamente 95 por ciento en peso de unidades que se derivan de 1,3-butadieno y, correspondientemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 5 por

ciento en peso de unidades que se derivan de estireno.

Los elastómeros pueden prepararse convenientemente mediante copolimerización por emulsión convencional seguida por coagulación y secado.

Generalmente la resina de pegajosidad de mezcla con el elastómero en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 250 por ciento en peso de la resina de pegajosidad basada en la mezcla de resina y elastómero. Si se desea la mezcla puede formarse convenientemente mezclando en seco la resina de pegajosidad y el elastómero en un molino mezclador o molino banbury o mezclando la misma en presencia de un solvente de hidrocarburo orgánico volátil tal como tolueno, benceno, hexano, heptano y octano.

La práctica de esta invención se ilustra más completamente haciendo referencia al siguiente ejemplo que se destina a ser representativo en vez de limitativo del alcance de la invención. A no ser que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

#### EJEMPLO I

Se realizaron una serie de experimentos, identificados en la presente memoria como experimentos A a H y HH. En estos experimentos, se cargaron en reactores

5

10

15

20

25

23.1.76

diversas cantidades de piperileno (PIP) y 2-metil-2-buteno (2MB2), junto con heptano. Adicionalmente, se cargaron también diversas cantidades de  $\alpha$ -metil-estireno junto con tricloruro de aluminio. Las reacciones de polimerización se realizaron a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 25°C a aproximadamente 30°C durante alrededor de 120 minutos. Después de este tiempo, el catalizador fue neutralizado, o desactivado, con metanol y cal. La resina se recuperó simplemente por filtración del producto y destilación con vapor del filtrado para separar los componentes volátiles.

Los resultados de los experimentos A a H, incluyendo el análisis de pegajosidad con caucho de butadieno/estireno empleando 50 partes por resina por 50 partes de radical libre, de elastómero de butadieno/estireno copolimerizado en emulsión acuosa se muestra de modo más preciso en la siguiente Tabla I. Advuértase que la resina fabricada con similares relaciones PIP/2MB2 sin  $\alpha$ -metilestireno no imparte pegajosidad efectiva a los cauchos de butadieno/estireno, como se demuestra más claramente en el Experimento HH.

CUADRO 1

5	Experi- mento	Relación del Monó- mero Pip/2MB2	% de alfa- metil estireno	Temperatu- ra de Re- blandeci- miento de la Resina (°C.) <sup>2</sup>	Pegajosi- dad (bola de roda- miento)
	A	0,8	28	74	1,9
	B	1,2	28	79	>25
	C	0,6	33	69	1,2
10	D	1,0	35	70	2,1
	E	1,0	35	72,5	1,4
	F	1,4	34	78	6,5
	G	0,8	40	72	1,8
	H	1,2	40	76	2,2
15	HH	1,0	0	99	No pegajosidad

1 - Basado en el total de piperileno, 2-metil-2-butenos y alfa-metil estireno

2 - Temperatura de reblandecimiento de la resina de acuerdo con el Método E 28-58 T. de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales.

20

Debe señalarse que la mezcla de polimerización contenía cierta cantidad adicional de hidrocarburo además del piperileno/2-metil-2-butenos/alfa-metil estireno básico tal y como se muestra más claramente en el Cuadro 2.

25

23.1.76

CUADRO 2

(Relación de Piperileno/2-metil-2-buteno = 1,3)

	<u>Compuesto</u>	<u>Porcentaje (en peso)</u>
5	t-2-penteno	9,78
	c-2-penteno	12,00
	2-metil-2-buteno	20,16
	isopreno	0,84
	ciclopenteno	3,46
10	1-t-3-pentadieno	20,51
	1-c-3-pentadieno	5,82
	alfa-metil estireno	26,00
	otros compuestos de C <sub>5</sub> y de C <sub>6</sub>	1,43

15 Los experimentos I a P se presentan en el Cuadro 3 para mostrar más claramente el efecto de variar la cantidad del alfa-metil estireno para relaciones específicas del piperileno/2-metil-2-buteno. Las mezclas de resina/caucho se prepararon tal como para el Cuadro 1. Estos experimentos indican por lo general

20 que a medida que aumenta la cantidad del alfa-metil estireno, se mejora considerablemente la pegajosidad del caucho copolimerizado de emulsión acuosa de radical libre de tipo de butadieno/estireno.

25

23.1.76

CUADRO 3

Experi- mento	Relación de Monómero Pip/2MB2	% de alfa- metil esti- reno	Pegajosidad (Bola de Roda- miento) centímetros
5	I	1,4	>33,02
	J	1,4	22,17
	K	1,4	15,95
	L	1,4	10,36
10	M	1,3	>33,02
	N	1,3	21,92
	O	1,3	14,43
	P	1,3	9,52

Es una ventaja específica de esta invención que la resina se requiere que se prepare en presencia de un solvente alifático que se selecciona de preferencia de hexano o heptano con la exclusión considerable o esencial de los hidrocarburos aromáticos. No solamente se requiere este solvente para la preparación de la resina ventajosa de esta invención sino que este requisito evita de manera única el requisito de los sistemas de recuperación de hidrocarburo aromático en las aplicaciones comerciales. Desde luego, esta ventaja del diluyente o solvente de polimerización específico es de magnitud suficiente como para considerarse una par-

ticularidad mejorada de la invención.

Siempre y cuando se mantenga la estructura básica de piperileno/olefina, la mezcla monomérica de polimerización puede modificarse conteniendo hasta  
5 aproximadamente 15 por ciento en peso de preferencia solo hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de dímeros de piperileno, trímeros de piperileno u otros hidrocarburos no saturados que contienen de 5 a 6 átomos de carbono. Los materiales representativos de es-  
10 tos hidrocarburos que pueden producirse en la reacción de polimerización incluyen aquellos, además del 2-metil-2-buteno, que se seleccionan de 2-metil-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, ciclopenteno y 1,3-ciclopenta-  
15 dieno. Quedará comprendido que pueden estar presentes otros hidrocarburos que contienen de 4 a 6 por lo general de 5 a 6 átomos de carbono que actúan más como diluyentes que como reactivos. Son representativos de los hidrocarburos típicos que se ha encontrado que están pre-  
20 sentes: 3,3-dimetil-1-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-hexeno y ciclohexeno.

Aún cuando se han mostrado con el objeto de ilustrar la invención varias modalidades y detalles representativos, será evidente para aquellas per-  
25

sonas expertas en el ramo que pueden hacerse en la misma varios cambios y modificaciones sin desviarse del espíritu y alcance de la invención.

5

### REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Un método mejorado para preparar una resina de estructura básica de diolefina/olefina para mejorar la pegajosidad derivada de hidrocarburo caracterizado por hacer reaccionar, en presencia de un solvente de hidrocarburo alifático y un catalizador que se selecciona del cloruro de aluminio y dicloruro de etil aluminio, una mezcla monomérica que consiste de 60 a aproximadamente 75 por ciento en peso de la mezcla de diolefina/olefina en una relación en peso dentro de la escala de aproximadamente 0,6/1 a aproximadamente 1,4/1 y, correspondientemente de aproximadamente 40 a aproxi-

20

25

23.1.76

madamente 25 por ciento en peso de alfa-metil estireno, en donde la diolefina consiste de por lo menos aproximadamente 95 por ciento en peso de piperileno y hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de isopreno basado en la diolefina, y en donde la olefina consiste de por lo menos una olefina que se selecciona de 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-penteno y 2-metil-1-penteno.

2ª.- El método de conformidad con la reivindicación 1ª, en donde la relación en peso de diolefina/olefina aumenta de acuerdo con cualesquier aumento en la cantidad del alfa-metil estireno.

3ª.- El método de conformidad con la reivindicación 2ª, caracterizado en que la resina tiene una temperatura de reblandecimiento dentro de la escala de aproximadamente 65°C. a aproximadamente 80°C., la olefina consiste de por lo menos aproximadamente 90 por ciento en peso de 2-metil-2-buteno y la resina se recupera de la mezcla de polimerización neutralizando primero el catalizador con un material que se selecciona de cal, agua y un alcohol que se selecciona de metanol, isopropanol y butanol seguido por depuración al vacío del material filtrado para remover las sustancias volátiles.

4ª.- El método de conformidad con la reivindi-

5 cación 3ª en donde los monómeros de estructura básica de piperileno/2-metil-2-buteno/alfa-metil estireno se modifican para que contengan hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de otros hidrocarburos no saturados que contienen de 5 a 6 átomos de carbono.

10 5ª.- El método de conformidad con la reivindicación 4ª, en donde el solvente se selecciona de hexano, heptano y hidrocarburos sin reaccionar y la polimerización se lleva a cabo a una temperatura dentro de la escala de aproximadamente 10°C. a aproximadamente 50°C.

6ª.- "UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA RESINA DE ESTRUCTURA BASICA DE DIOLEFINA/OLEFINA".

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

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

Madrid,

30 ENE. 1976

P.A.

Alberto de Elizaga  
Por Poder.

23.1.76  
IAG/