

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	444778	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		22 FECHA		-3 FEB. 1977		93 PAIS	
51 NUMERO		24-2-75		EE. UU.			
552.690		CONGRUENCIA					
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL		62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
		CO8F					
64 TITULO DE LA INVENCION							
"UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA RESINA DE ESTRUCTURA BASICA DE DIOLEFINA/OLEFINA"							
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**

Esta invención se relaciona con resinas derivadas de hidrocarburo sintético y con su preparación. Esta invención se relaciona especialmente con resinas apropiadas para usarse en adhesivos sensibles a la presión derivados de una combinación manipulativa de diolefinas, olefinas y alfa-metilestireno.

Pueden prepararse resinas valiosas, polimerizando una mezcla de diolefina/olefina caracterizada por una estructura básica principal de piperileno y 2-metil-2-buteno. Dichas resinas, cuando se polimerizan con cloruro de aluminio, son especialmente valiosas para usarse para añadir pegajosidad a varios cauchos para objetos adhesivos.

Sin embargo, estas resinas algunas veces son inadecuadas para acentuar eficazmente la pegajosidad de varios copolímeros de bloque no vulcanizados para objetos de adhesivo sensibles a la presión. Los adhesivos sensibles a la presión exigen un equilibrio adaptado de fuerzas de cohesividad y adhesividad para rendir valores efectivos de esfuerzo cortante, desprendimiento y pegajosidad no comunes a los materiales de la naturaleza del caucho pegajosidad ordinarios. Aumentando simplemente el 2-metil-2-buteno o disminuyendo el piperileno, se ha encontrado que el contenido de la estructura básica es insuficientemente efectiva en la mayoría de los casos.

Por lo tanto, un objeto de esta invención es propor

cionar un método mejorado para preparar una resina derivada de hidrocarburo que tiene una estructura básica de diolefina primaria/olefina para objetos de impartir pegajosidad sensible a la presión.

5 De conformidad con esta invención, una resina derivada de hidrocarburo, apropiada como un material de pegajosidad de caucho, se prepara mediante el método que consiste hacer reaccionar en presencia de un solvente de hidrocarburo alifático y un catalizador que se selecciona de cloruro de aluminio y dicloruro de etilaluminio, una mezcla nonométrica que consiste en 88 a aproximadamente 98 por 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 15 12 a aproximadamente 2, de preferencia de aproximadamente 9 a aproximadamente 3 por ciento en peso de alfa-metilestireno, en donde la diolefina consiste de por lo menos 95 por ciento en peso de piperileno y hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de isopreno, basado en la diolefina y en donde 20 de la olefina consiste de por lo menos una diolefina 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 de aproximadamente 90 por ciento en peso de 2-metil-2-buteno ó 2-metil-2-penteno basado en la olefina. Es típica una temperatura de reblandecimiento de 80° C., a 100° C. 25

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

5 En la práctica adicional de esta invención, a fin de proporcionar una mejora efectiva en la pegajosidad por medio de la alfa-metilestireno, se requiere en la resina que, a medida que aumenta la cantidad del alfa-metilestireno, aumente la relación de diolefina/olefina. De esta manera, por ejemplo, a medida que el contenido de alfa-metil-  
10 estireno aumenta de 2 por ciento a 12 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-metilestireno varíe de 3 a aproximadamente 9 por ciento en peso y  
15 que la relación de diolefina/olefina correspondientemente varíe de aproximadamente 0,8/1 a aproximadamente 1/1.

Las resinas de esta invención se preparan haciendo reaccionar los monómeros manipulados en presencia de un sol  
20 viente alifático, un 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 como un procedimiento continuo. La reacción puede  
25 llevarse a cabo a presión atmosférica o a presión mayor o me-

nor que la atmosférica. Por lo general puede usarse la presión autógena desarrollada mediante la reacción.

5 Son representativos de los distintos solventes alifáticos, los hidrocarburos saturados que contienen de 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono, representativos de los cuales son el n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano e isoheptano. Se prefieren el hexano y el heptano. Quedará comprendido que los hidrocarburos no reaccionados en la mezcla de polimerización pueden  
10 también actuar como un solvente. Por lo general, se usa una cantidad suficiente de solvente para proporcionar una solución que contiene 70 por ciento en peso de monómeros o de resina, aún cuando pueden usarse por lo general concentraciones más elevadas o más bajas.

15 Generalmente, 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.

20 La resina por lo general se recupera desactivando el catalizador con un material que se selecciona de agua, un alcohol tal como metanol, isopropanol y butanol y/o cal, filtrando el producto y depurando a vapor el material filtrado para remover las sustancias volátiles. Luego la resina puede mezclarse con varios cauchos como agentes de pegajosidad.  
25

La resina de esta invención, se ha encontrado que es particularmente útil para mezclarse con copolímeros de bloque elastoméricos no vulcanizados para el objeto de formar adhesivos sensibles a la presión. Son particularmente representativos de estos copolímeros, los copolímeros de bloque elastoméricos no vulcanizados que tienen la configuración general A - B - A en donde cada A es un bloque de poliestireno no elastomérico que tiene un peso molecular promedio dentro de la escala de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 30.000 y una temperatura de transición de vidrio mayor de aproximadamente 25° C., siendo el contenido total del bloque A de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, de preferencia de aproximadamente 12 a aproximadamente 30 por ciento en peso del copolímero y B es un bloque polimérico y elastomérico que se selecciona de los polímeros de 1,4-adición de isopreno como un polímero de dieno que tiene un peso molecular promedio dentro de la escala de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 150.000 y una temperatura de transición de estado vítreo, menor de aproximadamente 10° C., teniendo el copolímero una resistencia a la tensión a temperatura de 25° C., en exceso de 14,060 kilogramos por centímetro cuadrado. De esta manera, dicho copolímero de bloque elastomérico no vulcanizado consiste de bloques poliméricos terminales no elastoméricos y bloques poliméricos elastoméricos internos. Por lo general se prefiere que la

diferencia entre las temperaturas de transición del estado vítreo de los bloques terminales y los bloques intermedios, sea por lo menos de 40° C., y de preferencia de por lo menos aproximadamente 100° C.

5 Los copolímeros de bloque pueden prepararse convenientemente polimerizando primero el estireno con un iniciador a base de litio. Pueden usarse varios iniciadores a base de litio, tales como por ejemplo metal de litio, compuestos de alquil-litio, hidrocarburos de litio y amidas de organolitio. Se prefieren los compuestos de alquil-litio. Se prefieren con particularidad los alquil-litios de cadena ramificada, de preferencia secundarios. Dichos alquil-litio especialmente incluyen butil-litio secundario, isobutil-litio, isoamil-litio y amil-litio secundario.

15 Después de polimerizar el estireno hasta un peso molecular promedio de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 30.000, el isopreno como el monómero de dieno y cantidades adicionales de estireno, se añaden a la mezcla de polimerización. La polimerización se continúa luego para proporcionar un bloque polimérico de dieno no conjugado elastomérico, seguido por un polímero de bloque no elastomérico del estireno.

20 Dicho polimerización para formar el copolímero de bloque, se lleva a cabo por lo general a una temperatura dentro de la escala de aproximadamente 20° C., a aproximada-

mente 65° C., en un solvente de hidrocarburo inerte, tal como hidrocarburo alifático o aromático.

5 Cuando se preparan los adhesivos sensibles a la presión, por lo general la resina de pegajosidad se mezcla con el copolímero de bloque, en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 250 por ciento en peso de la resina de pegajosidad basándose en el copolímero de bloque. Si se desea, la mezcla puede formarse convenientemente mezclando la resina de pegajosidad y el copolímero de bloque en presencia de un solvente de hidrocarburo orgánico volátil, tal como tolueno, benceno, hexano, heptano y octano. De esta manera, la mezcla adhesiva con el solvente, se aplica simplemente a una superficie del substrato, secando parcialmente la aplicación y poniendo en contacto la superficie del substrato con la mezcla del adhesivo entre los mismos y secando el adhesivo.

10 Alternativamente, puede proporcionarse una cinta adhesiva sensible a la presión aplicando una solución de resina/copolímero de bloque a un substrato flexible y secando la mezcla.

15 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 llevó a cabo una serie de experimentos, que se identifican aquí como los Experimentos A-H y el Experimento A-A. En estos experimentos, se cargaron en los reactores, distintas cantidades de piperileno y 2-metil-2-buteno, junto con el heptano, Además, se cargaron en los reactores distintas cantidades de alfa-metilestireno junto con el tricloruro de aluminio. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a temperaturas dentro de la escala de aproximadamente 27° C., a aproximadamente 30° C., durante aproximadamente 120 minutos. El catalizador se desactivó con metanol y cal. La resina simplemente se recuperó filtrando el producto y depurando al vapor el material filtrado para remover las sustancias volátiles.

Los parámetros y los resultados de los Experimentos A-H se muestran más claramente en el siguiente Cuadro 1, así como la capacidad de prestar pegajosidad de las resinas cuando se mezclan con un copolímero de bloque no vulcanizado de estireno-isopreno-estireno en una cantidad de 50 partes de resina por 50 partes del copolímero de bloque. Obsérvese que a medida que aumenta la relación de piperileno (PIP) a 2-metil-2-buteno (2MB2), puede aumentarse el porcentaje del alfa-metilestireno para lograr el mismo valor de pegajosidad. Es igualmente importante observar que me-

diante el funcionamiento de esta invención, pueden mantenerse valores de pegajosidad mientras que se reduce efectivamente el contenido de 2-metil-2-buteno. El Experimento A-A se incluye para demostrar claramente que este tipo de resina tiene poco o ningún efecto para mejorar la pegajosidad del caucho de tipo de butadieno/estireno. El experimento A muestra que con el alfa-metilestireno, la pegajosidad se reduce considerablemente en gran magnitud.

GUADRO 1

Exp.	Relación de monómero Pip/2MB2	% en peso de alfa-metil estieno <sub>2</sub>	Temp. de re blandecimiento °C. <sup>3</sup>	Pegajosidad (Bola de rodamiento) (cms.)
A-A <sup>1</sup>	1,0	6,3	90,5	Sin pegajosidad
A	1,0	0	100,5	4,60
B	,6	2,9	88	3,20
C	1,4	3,0	98	15,06
D	1,0	6,3	90,5	4,27
E	1,0	6,2	92,0	4,01
F	,6	8,6	85,5	1,78
G	1,4	9,1	94	2,77
H	1,0	12,4	88	2,03

- 1 El Experimento AA usó un copolímero elastomérico polimerizado por emulsión de 1,3-butadieno/estireno.
- 2 Basado en el piperileno, el 2-metil-2-buteno y el alfa-metilestireno. El piperileno/2 metil-2-buteno/alfa-metilestireno en realidad y además, aproximadamente 22 por ciento de 2-penteno, 1 por ciento de isopreno, 3,5 por ciento de ciclopenteno y 1,5 por ciento de otros hidrocarburos que contienen de 5 a 6 átomos de carbono.
- 3 Temperatura de reblandecimiento de anillo y Bola (método E 28-58 T de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales).

Siempre y cuando se mantenga la estructura básica de piperileno/olefina, la mezcla monomérica de polimerización puede modificarse para que contenga hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, de preferencia sólo 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 los hidrocarburos que pueden producirse en la reacción de polimerización incluyen además del 2-metil-2-buteno, que se seleccionan de 2-metil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, ciclopenteno y 1,3-ciclopentadieno. Quedará comprendido que pueden estar presentes otros hidrocarburos que contienen de 4 a 6, más generalmente de 5 a 6 átomos

de carbono que actúan más como diluyentes que como reactivos. Son representativos de los hidrocarburos típicos que se encuentra que están presentes el 3,3-dimetil-1-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-hexeno y ciclohexeno.

Aún cuando se ha mostrado con objeto de ilustrar la invención, ciertas modalidades y detalles representativos, será evidente para aquellas personas expertas en el ramo, que pueden hacerse en la misma varios cambios y modificaciones sin desviarse del espíritu ni el alcance de la invención.

15

- REIVINDICACIONES -

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

1ª.- Un método mejorado para preparar una resina de estructura básica de diolefina/olefina, para mejorar la pegajosidad, derivada de hidrocarburo, caracterizado por ha-

cer reaccionar en presencia de un solvente de hidrocarburo alifático y un catalizador que se selecciona de cloruro de aluminio y dicloruro de etilaluminio, una mezcla monomérica que consiste de aproximadamente 88 por ciento a 98 por 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 12 a aproximadamente 2 por ciento en peso de alfa-metilestireno, 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.

2<sup>a</sup>.- El método de conformidad con la reivindicación 1<sup>a</sup>, en donde la relación en peso de la diolefina/olefina aumenta de acuerdo con cualquier aumento en la cantidad del alfa-metilestireno.

3<sup>a</sup>.- El método de conformidad con la reivindicación 2<sup>a</sup>, en donde la relación en peso de la diolefina/olefina varía de aproximadamente 0,8/1 a aproximadamente 1/1, el alfa-metilestireno se usa en una cantidad de aproximadamente 9/a aproximadamente 3 por ciento en peso y la olefina consiste de por lo menos 90 por ciento en peso de 2-metil-2-buteno.

4ª.- El método de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado en que la resina tiene una temperatura de reblandecimiento dentro de la escala de aproximadamente 85º C., a aproximadamente 100º C., y la resina se recupera de la mezcla de polimerización, neutralizando primero el catalizador con un material que se selecciona de agua, cal y por lo menos un alcohol que se selecciona de metanol, isopropanol y butanol, seguido por depuración al vacío del material filtrado, para remover las sustancias volátiles.

5ª.- El método de conformidad con la reivindicación 4ª, en donde los monómeros de estructura básica de piperileno/2-metil-2-buteno/alfa-metilestireno 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.

6ª.- El método de conformidad con la reivindicación 5ª, en donde el solvente se selecciona de hexano, heptano, hidrocarburo sin reaccionar y la polimerización se lleva a cabo a una temperatura dentro de la escala de aproximadamente 10º C., a aproximadamente 50º C.

7ª.- UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA RESINA DE ESTRUCTURA BASICA DE DIOLEFINA/OLEFINA.

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

25

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

5

Madrid,

P.A.

30 ENE. 1976

Alberto de Elzaburu

Por Poder

26-1-76

E.C.V.

- 15 -