



231

389499

3 89. 499

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I.P.C.
 CLASE 08
 SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita a favor de NIPPON PETROCHEMICALS
 CO., LTD., sociedad japonesa, domiciliada en 3-12, Nishi Shimbashi
 1-chome, Minato-ku, TOKYO (Japón), y que ha de recaer sobre:
 "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR RESINA HIDROCARBONADA AROMATICA DE
 5 ELEVADO PUNTO DE REBLANDECIMIENTO QUE POSEA BUENA SOLUBILIDAD".

=====

Memoria Descriptiva

El registro de la Patente de Invención que se solicita
 tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el
 territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento para pro-
 ducir resina hidrocarbonada aromática de elevado punto de reblan-
 10 decimiento que posea buena solubilidad, conforme se describe a
 continuación.



Este invento se refiere a un procedimiento para producir una resina hidrocarbonada aromática de elevado punto de reblandecimiento.

5

La resina hidrocarbonada producida de acuerdo con el procedimiento del presente invento tiene un elevado punto de reblandecimiento por encima de 140°C, bajo índice de bromo inferior a 30, y buena solubilidad frente a disolventes hidrocarbonados que tienen contenidos relativamente pequeños de hidrocarburos aromáticos, y dicha resina puede ser utilizada especialmente para la fabricación de pinturas y de tintas de imprenta.

10

Las resinas hidrocarbonadas de petróleo son producidas generalmente polimerizando una fracción líquida obtenida por craqueo térmico de fracciones de petróleo. Además, se pueden obtener resinas con diferentes características, según los objetos de utilización.

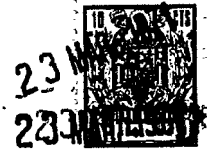
15

Con respecto a una resina hidrocarbonada que tiene un punto de reblandecimiento de 140°C o superior, existe la patente USA número 2.753.326 (3 Agosto 1958), en que se describe el procedimiento de preparación de la misma. En este procedimiento, una fracción de petróleo craqueada térmicamente con un margen de ebullición de 27 a 138°C es tratada térmicamente a 149°C para dimerizarla a diolefinas, y esta fracción dimerizada es tratada a 204-371°C para descomponer el dímero de diolefinas cíclicas en monómeros, mientras que la fracción dímera de diolefinas alifáticas no es craqueada y es polimerizada mediante utilización de catalizadores de Friedel-Crafts. De acuerdo con los ejemplos de la referida patente, las resinas obtenidas son tales que el punto de reblandecimiento máximo es de 160°C, el índice de yodo de las resinas es muy elevado, tal como de 246 (156 para el índice de bromo). Además, el procedimiento objeto de dicha patente es también diferente

20

25

30



del del presente invento desde el punto de vista de las materias primas. La resina de la antedicha patente tiene un índice de bromo muy elevado y, por el contrario la resina producida de acuerdo con el procedimiento del presente invento tiene un bajo índice de bromo, tal como de 30 o menor, y por lo tanto se sobreentenderá que la estructura de la resina del presente invento es claramente diferente de la de la resina de la patente anterior. Además, si la resina de dicha patente es utilizada como materia prima para pinturas o tintas de imprenta, los productos finales muestran inferiores propiedades de impermeabilización, amarilleamiento y mala resistencia química.

Por otro lado, el punto de reblandecimiento de resinas hidro carbonadas de petróleo de bajo índice de bromo es bajo, tal como 120°C, y ningún método de producir una resina con un punto de reblandecimiento de 130°C o superior ha sido conocido hasta el momento.

Además, las industrias de las pinturas y de las tintas de imprenta están buscando una resina hidrocarbonada de petróleo que tenga buena solubilidad en disolventes hidrocarbonados que contengan una pequeña cantidad de compuestos aromáticos, posean un punto de reblandecimiento mayor de 140°C y un índice de bromo inferior a 30, pero hasta ahora no ha sido hallado un procedimiento de preparación de tal resina.

El objeto de este invento es crear un procedimiento para producir una resina hidrocarbonada aromática de color claro que tenga elevado punto de reblandecimiento, superior a 140°C (método de anillo y bola), bajo índice de bromo, inferior a 30, y buena solubilidad frente a disolventes hidrocarbonados, los cuales disolventes tienen un contenido de compuestos aromáticos relativamente bajo y son utilizados para pinturas y tintas de imprenta.



Los inventores, después de intensos estudios, han encontrado que el objeto arriba mencionado se puede lograr utilizando materias primas específicas y utilizando sistemas catalizadores especiales, que propone el presente invento.

5 Este invento se refiere a un procedimiento para producir resinas hidrocarbonadas aromáticas que tienen elevado punto de reblandecimiento, bajo índice de bromo, color claro y buena solubilidad, en el cual utiliza una fracción de petróleo craqueada
10 térmicamente que hierve en el margen de 140-220°C, en calidad de materia prima; los compuestos insaturados contenidos son sustancialmente estireno y sus derivados, e indeno y sus derivados, habiéndose ajustado el contenido de estireno por debajo de 7% en peso, siendo el contenido total de indeno y sus derivados alcohólicos superior a 5% en peso, el grado de contenido de estireno,
15 tal como se define a continuación, inferior a 15%, y el grado de contenido de indeno superior a 11%, con relación a la materia prima; a la materia prima se añade una clase o una mezcla de dos o más clases de fenoles o alcohilfenoles en un margen de 0,05-5% en peso con relación a la materia prima; se polimeriza con catalizadores del tipo de fluoruro de boro, se elimina dicho catalizador
20 después de polimerización y se recupera dicha resina, después de separación de la porción no polimerizada de tal fracción y de los polímeros de bajo peso molecular desde la solución que contiene resina, mediante evaporación o destilación.

25 Como materia prima se utilizan en este invento fracciones de petróleo craqueadas térmicamente que hierven entre 140 y 220°C, de los subproductos obtenidos en la preparación de etileno, propileno, butenos y butadienos por craqueo térmico, tal como craqueo con vapor de agua de fracciones de petróleo tales como nafta, queroseno o aceite ligero. Los diversos componentes de las fracciones
30



craqueadas con dicho margen de ebullición fueron analizados por cromatografía gaseosa y se detectaron como típicos los componentes que tenían los siguientes puntos de ebullición:

Componentes de fracciones de petróleo craqueadas
térmicamente que hierven de 140 a 220°C

5

	Punto de ebullición (760 mm de Hg absolutos)	Ejemplos de contenido (% de peso)	
	Estireno	145,8	13 - 20
	Alilbenceno	156 - 157	0,1 - 1
	Alfa-metilestireno	165,4	0,5 - 6
10	Beta-metilestireno	175	0,5 - 6
	Para-viniltolueno	168	} 10 - 20
	Meta-viniltolueno	169	
	Orto-viniltolueno	171	
	Indeno	182,2	2 - 6
	Homólogos de metilindeno	184 - 206	} 0,1 - 2
15	Dimetilindeno y homólogos de etilindeno	por encima de 212	
	Xileno (isómeros orto, meta y para)	138 - 142	} 17 - 10
	Etilbenceno	136,2	
	Isopropilbenceno	152,5	
	Etiltolueno (isómeros orto, meta, para)	158 - 164,6	18 - 8
20	n-propilbenceno	159,6	1 - 0,1
	Trimetilbenceno (isómeros 1,3,5; 1,2,4; y 1,2,3)	164,6 - 176,5	25 - 8
	Indano	177	10 - 4
	Homólogos de metilindano	182 - 203	} 2 - 0,5
	Dimetilindano u homólogos de etilindano	Por encima de 200	
	Naftaleno	218	
25	Otros		
	Diciclopentadieno	170	0,1 - 3
	Componentes no identificados	140 - 220	0,7 - 5,4



De los componentes anteriores, el estireno y sus derivados, el indeno y sus derivados, y el dicitopentadieno son los componentes polimerizables.

Es decir, que con el fin de obtener resinas hidrocarbonadas aromáticas que tengan puntos de reblandecimiento por encima de 140°C y que tengan buena solubilidad en disolventes hidrocarbonados por el procedimiento de este invento, las exigencias para la materia prima son que la fracción de petróleo craqueada térmicamente obtenida por craqueo térmico de petróleo tenga un margen de ebullición de 140-220°C y también satisfaga las siguientes condiciones.

(a) El contenido total de indeno y de sus derivados alcohólicos en la materia prima antes mencionada deberá ser superior a 5% en peso y, además, el grado de contenido de indeno, definido por la ecuación (1), deberá ser superior a 11%.

Grado de contenido de indeno (%)

$$= \frac{\text{Indeno y sus derivados alcohólicos en la materia prima (\% en peso)}}{\text{Componentes polimerizables en la materia prima (\% en peso)}} \times 100 \quad (1)$$

(b) El contenido de estireno en la materia prima arriba mencionada deberá ser inferior a 7% y, además, el grado de contenido de estireno, definido por la ecuación (2), deberá ser inferior a 15%.

Grado de contenido de estireno (%)

$$= \frac{\text{Contenido de estireno en la materia prima (\% en peso)}}{\text{Componentes polimerizables en la materia prima (\% en peso)}} \times 100 \quad (2)$$

Los diversos componentes de la materia prima son analizados por cromatografía gaseosa bajo las siguientes condiciones:

- 7 - 389499

23



(I) Estireno, alilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno y orto-
etiltolueno son analizados cargando con Celite (producto de
Johns-Manville Corp.) que contiene 20% en peso de grasa Apiezon L
(producto de Associated Electrical Industries Ltd) en una columna
5 de 3 metros de longitud, y haciendo pasar helio con un caudal de
60 cm³/minuto a 100°C.

(II) Los componentes diferentes de los indicados en (I)
son analizados cargando con Celite que contenga 20% en peso de eti-
lenglicol 4000 en una columna de 3 metros de longitud y haciendo
10 pasar helio con un caudal de 60 cm³/minuto a 125°C.

El punto de reblandecimiento de la resina es medido de
acuerdo con JIS K2531-1960, (ASTM E 28-51T). También, se determi-
na la solubilidad de la resina en el disolvente añadiendo 2 par-
tes en peso de la resina a 8 partes en peso de disolvente hidrocar-
15 bonado de petróleo para la utilización en tintas de imprenta que
tengan las características abajo mencionadas, disolviendo por ca-
lentamiento a 100-150°C, enfriando a 25 ± 0,1°C y observando la
transparencia de la solución de resina a simple vista a esta tem-
peratura. Cuando se obtiene una solución uniformemente transparen-
20 te, la resina es considerada como "soluble", pero en el caso de no
ser transparente la solución, la resina es considerada como "inso-
luble". Este disolvente hidrocarbonado de petróleo es utilizado
como disolvente para pinturas y tintas de imprenta, pero la solu-
bilidad de la resina hidrocarbonada aromática en tal disolvente
25 no es buena a causa de su elevado punto de ebullición y del bajo
contenido de componentes aromáticos. Este disolvente fue seleccio-
nado para determinar la solubilidad dado que se considera que una
resina que se disuelve en este disolvente también se disuelve en
otros disolventes hidrocarbonados generales para utilización en
30 pinturas y tintas de imprenta.



Características de disolventes hidrocarbonados de petróleo para el ensayo de solubilidad

Características en ensayo	Valores medidos	Método de ensayo
Densidad a 15,4°C	0,852	JIS K2249-1961
5 Punto de anilina (°C)	72,8	JIS K2256-1962
Características de destilación punto de ebullición inicial (°C)	272	JIS K2254-1965
Punto final (°C)	308	
Componente hidrocarbonado por análisis según FIA		JIS K2536-1969
Compuestos aromáticos (%)	23,2	
10 Compuestos olefínicos (%)	0,9	
Compuestos saturados (%)	75,9	

En este invento, el contenido total de indeno y de sus derivados alcohólicos puede ser ajustado por encima de 5% en peso y también el grado de contenido de indeno puede ser ajustado hasta 15 por encima de 11% añadiendo indeno o sus derivados alcohólicos, o una fracción que contenga una gran cantidad, por ejemplo por encima de 30% en peso, de estos componentes, a la fracción que tiene un margen de ebullición de 140-220°C con el fin de obtener la 20 materia prima que satisface las condiciones arriba mencionadas. Tal como se indica en la tabla arriba mencionada, el punto de ebullición del indeno es alto ya que es de 182,2°C, de modo que es posible utilizar como materia prima una fracción cuyo contenido total de indeno y de sus derivados alcohólicos y cuyo grado de 25 contenido de indeno están ajustados a las condiciones límites

23 MAR. 1942



arriba mencionadas, separando la fracción ligera de la fracción de petróleo craqueada que hierve en el margen de 140-220°C.

5 También, es posible utilizar una fracción que contenga totalmente indeno y cuyo grado de contenido de indeno haya sido ajustado a las condiciones límites arriba mencionadas, añadiendo indeno o sus derivados alcohólicos, o una fracción que contenga una gran cantidad de estos componentes, a la fracción que ha sido separada por rectificación de la fracción ligera procedente de la fracción de petróleo craqueado que tiene un margen de ebullición
10 de 140-220°C.

Además, con el fin de ajustar el contenido de estireno y el grado de contenido de estireno a los valores arriba mencionados, el método de eliminar por rectificación la fracción ligera procedente de la fracción de petróleo craqueada que tiene un margen de ebullición de 140-220°C es eficaz, dado que el punto de ebullición del estireno es de 145,8°C.
15

Una resina hidrocarbonada aromática de color claro que tenga puntos de reblandecimiento por encima de 140°C, un índice de bromo por debajo de 30 y buena solubilidad en los disolventes antes mencionados puede ser preparada de la forma siguiente: añadiendo una clase o una mezcla de dos o más clases de fenoles o alcohol fenoles en un margen de 0,05-5% en peso, sobre la base de la materia prima, a la materia prima que ha sido ajustada tal como se ha mencionado anteriormente; añadiendo 0,01-5% en peso, sobre la base de la materia prima, de catalizadores del tipo de trifluoruro de boro, por ejemplo trifluoruro de boro gaseoso o un complejo de trifluoruro de boro tal como el complejo con éter, el complejo con fenol y el complejo con alcohol de trifluoruro de boro; polimerizando de 10 minutos a 15 horas en un margen de temperaturas de -30 a +40°C; eliminando el catalizador con un álcali tal como hidróxido de sodio o carbonato de sodio y lavado con agua según se re-
20
25
30

389499



quiera; y separando luego el producto no polimerizado de la materia prima y el polímero de bajo peso molecular, por evaporación o por destilación.

5 Los fenoles o alcoholfenoles que se han de añadir cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización pueden ser añadidos de antemano a la fracción, antes de la adición del catalizador, o bien pueden añadirse a la materia prima de modo simultáneo con el catalizador; también cabe añadir a la fracción una mezcla de fenoles o alcoholfenoles y el catalizador.

10 La reacción de polimerización se lleva a cabo añadiendo fenoles o alcoholfenoles por uno cualquiera de los métodos antes mencionados y, en comparación con el caso en que éstos no son añadidos, es posible obtener la resina de petróleo buscada sin casi ninguna disminución de rendimiento de resina.

15 Una de las características del procedimiento de este invento es una adición de 0,05-5% en peso, sobre la base de la fracción, de fenoles o alcoholfenoles cuando se polimeriza, añadiendo una clase o una mezcla de dos o más clases de fenoles o alcoholfenoles y un catalizador del tipo de trifluoruro de boro a la materia prima, que ha sido ajustada de manera tal que el punto de ebullición de la fracción de petróleo craqueada térmicamente se encuentre dentro de un margen de 140-220°C, y que satisfaga las condiciones límites antes mencionadas para la materia prima.

20

Una resina de petróleo que sea el objeto de este invento, particularmente una resina que satisfaga las exigencias de miscibilidad, no puede obtenerse si la cantidad añadida es inferior a 0,05% en peso. Igualmente, el rendimiento de la resina será malo y no se podrá obtener ningún resultado satisfactorio, desde los puntos de vista de índices de bromo y de punto de reblandecimiento, si la cantidad añadida es superior a 5% en peso.

25

30



1971

Otra característica de este invento es que se utiliza, como materia prima para la polimerización, una fracción de petróleo craqueada térmicamente que tenga un margen de ebullición de 140-220°C, un contenido de estireno por debajo de 7% en peso, un grado de contenido de estireno por debajo de 15%, un contenido total de indenos y sus derivados alcohólicos por encima de 5% en peso y un grado de contenido de indeno por encima de 11%.

La resina buscada particularmente desde los puntos de vista de índice de bromo, punto de reblandecimiento y coloración de la resina, no puede obtenerse si se utiliza una fracción con punto de ebullición por debajo de 140°C. Además, no solo será insatisfactoria la miscibilidad de la resina, sino que ésta será también desventajosa industrialmente, dado que la cantidad de componentes polimerizables es generalmente, menor si se utiliza una fracción con punto de ebullición por encima de 220°C. También, el contenido de estireno y el grado de contenido de estireno son ajustados por debajo de 7% en peso y 15%, respectivamente, y la resina buscada no se puede obtener si no se satisface aunque sólo sea una de estas condiciones; de lo contrario se obtendrá una resina muy insatisfactoria, particularmente con respecto a la miscibilidad.

Además, debe utilizarse una materia prima con un contenido de indeno y sus derivados alcohólicos por encima de 5% en peso y un grado de contenido de los mismos por encima de 11%, no pudiéndose obtener la resina de petróleo buscada, si no se satisface aunque solo sea una de estas condiciones; de lo contrario la resina será muy insatisfactoria, particularmente de los puntos de vista del punto de reblandecimiento, de la miscibilidad y de la coloración.

Otras características del procedimiento de este invento son las siguientes:

38949923



(1) Es posible obtener de modo positivo resinas hidrocar-
bonadas aromáticas de color claro con puntos de reblandecimiento
por encima de 140°C, e índices de bromo por debajo de 30, y que
se disuelvan en disolventes hidrocarbonados con un contenido rela-
5 tivamente bajo de componentes aromáticos (resinas que no podían
obtenerse anteriormente) tal como se describe arriba con detalle,
utilizando un aparato relativamente simple y un método sencillo.

(2) Una resina que tenga un elevado punto de reblandeci-
miento y que se disuelva muy bien en disolventes hidrocarbonados
10 de petróleo con las características antes mencionadas, para uso en
las industrias de las pinturas y de las tintas de imprenta, puede
obtenerse utilizando catalizadores del tipo de trifluoruro de bo-
ro, controlando el contenido total de indeno o de sus derivados
alcohólicos y el grado de contenido de indeno, controlando el
15 contenido de estireno y el grado de contenido de estireno en la
materia prima y añadiendo una clase o una mezcla de dos o más
clases de fenoles o alcohilfenoles cuando se lleva a cabo la po-
limerización (dicha resina puede ser utilizada como componente de
resina para pinturas o tintas de imprenta).

(3) También, el alcance de su utilización es amplio, da-
do que no solamente es buena su solubilidad en los disolventes
hidrocarbonados arriba mencionados, sino que también es posible
producir resinas que sean miscibles con resinas de las utilizadas
ampliamente en las industrias de las pinturas y de las tintas de
25 imprenta, tales como resinas alcídicas y resinas de ésteres epoxi-
dicos modificadas, medias en aceite o largas en aceite, que eran
enteramente inmiscibles con este tipo de resinas de petróleo; pa-
ra producir estas resinas bastará variar el contenido de estireno,
el grado de contenido de estireno y la cantidad añadida de fenoles
30 o alcohilfenoles dentro de los márgenes límites de este invento.



(4) El contenido de diolefina conjugada es muy pequeño tal como se indica en la Tabla arriba mencionada, ya que se utiliza como materia prima una fracción de petróleo craqueada térmicamente que hierva en el margen de 140-220°C, y no una fracción de petróleo craqueada térmicamente con puntos de ebullición en el margen de 20-140°C. Consiguientemente, la resina obtenida es aromática, su índice de bromo es bajo, dado que es inferior a 30, y su color es claro.

Seguidamente, se efectúa una comparación de las características de la resina hidrocarbonada aromática obtenida por el procedimiento de este invento con resinas de petróleo anteriormente conocidas, cuando se utilizan éstas para pinturas y tintas de imprenta, del modo siguiente:

(1) El punto de reblandecimiento de la resina obtenida por el procedimiento de este invento es elevado, ya que es superior a 140°C, y consiguientemente, es rápido el secado del recubrimiento, es bueno el brillo, no existe pegajosidad después del secado y el recubrimiento tiene elevada dureza.

(2) Como el índice de bromo es bajo, la resina de este invento tiene resistencia química, resistencia al agua y resistencia a las condiciones climáticas superiores.

(3) Como el índice de bromo es bajo y el color es claro, la resina puede ser utilizada para pinturas y tintas de imprenta con utilización de pigmentos de color claro.

(4) Dado que puede ser disuelta completamente en los disolventes hidrocarbonados arriba mencionados y dado que también puede mejorar la miscibilidad con resinas convencionales para pinturas y tintas de imprenta la resina tiene un margen de utilización muy amplio para usos que aprovechan las características de los puntos 1 a 3 arriba mencionados.

389499

23



A continuación se dan ejemplos, pero se ha de entender que éstos son únicamente ejemplos y que este invento no está limitado a los mismos salvo en lo que sea contrario a lo que pretende este invento.

5

Ejemplo 1.

Una fracción de petróleo craqueada con vapor de agua (A) obtenida como subproducto del craqueo de nafta con vapor de agua y con un margen de ebullición de 140-220°C, fue analizada por cromatografía gaseosa y se encontró que los componentes polimerizables se encontraban en cantidad de 48,5% en peso, el contenido de estireno era de 15,0% en peso y el contenido de indeno era de 3,9% en peso, Consiguientemente, los grados de contenido de estireno y de contenido de indeno eran respectivamente de 30,9% y 8,0%.

15

La fracción (A) fue rectificada con una columna rectificadora de 30 platos bajo unas condiciones de temperatura de carga de 150°C, temperatura en la parte superior de la columna de 145°C, temperatura en la parte inferior de la columna de 175°C y relación de reflujo de 2,0, y como resultado de ello se recuperó 87% en peso de la fracción (A) de la fracción de colas de la columna. Los componentes polimerizables de dicha fracción (B) recuperada eran 49,3% en peso, el contenido de estireno era de 6,2% en peso, el grado del contenido de estireno era de 12,6%, el contenido de indeno era de 4,5% en peso y el grado de contenido de indeno era de 9,1%.

20

25

También, la fracción (A) fue rectificada con la columna rectificadora arriba mencionada bajo unas condiciones de temperatura de carga de 160°C, temperatura en la parte superior de la columna de 153°C, temperatura en la parte inferior de la columna de 190°C y relación de reflujo de 3,5; se recuperó 52% en peso de (A) de la fracción de colas de la columna. Los componentes polime

30

389499

38949923



rizables de dicha fracción recuperada (C) estaban en cantidad de 49,5% en peso, el contenido de estireno era de 0,1% en peso el grado de contenido de estireno era de 0,2%, el contenido de indeno era de 7,5% en peso y el grado de contenido de indeno era de 15,2%.

Estras fracciones craqueadas (A), (B) y (C), añadieron a (B) una fracción concentrada de indeno con un contenido de 55% en peso se utilizaron como materias primas y fueron polimerizadas bajo las condiciones que se indican en la tabla, siendo eliminado el catalizador con solución acuosa de hidróxido de sodio, y lavándose con agua, eliminándose por destilación la fracción no polimerizada y los polímeros de bajo peso molecular, y como resultado de ello se obtuvieron resinas hidrocarbonadas aromáticas. Los resultados están mostrados en la Tabla I siguiente.

Tabla I (1)

Nº	Materia prima		Composición de materias primas				Requiere de resina (%) en peso	Características de la resina				
	Fracciones utilizadas (partes en peso)	Cantidad de indeno concentrado utilizado (partes en peso)	Componentes polimerizables (%) en peso	Contenido de estireno (%) en peso	Grado de contenido de indeno (%)	Punto de reblandecimiento (°C)		Índice de bromo (In-dice de yodo)	Solubilidad	Color (5)		
A-1	A	100	0	48,5	15,0	30,9	3,9	8,0	115	23(36,5)	Insoluble	2
B-1	B	100	0	49,3	6,2	12,6	4,5	9,4	123	20(31,8)	Soluble	2
B-2	B	80	20	50,4	5,9	11,7	14,6	29,0	155	21(33,3)	Soluble	2
C-1	C	100	0	49,5	0,1	0,2	7,5	15,2	142	18(28,6)	Soluble	2

(Consulte observaciones en la página siguiente)

389499

5 rizables de dicha fracción recuperada (C) estaban en cantidad de 49,5% en peso, el contenido de estireno era de 0,1% en peso el grado de contenido de estireno era de 0,2%, el contenido de indeno era de 7,5% en peso y el grado de contenido de indeno era de 15,2%.

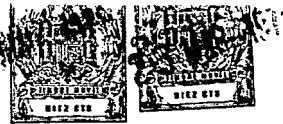
10 Estras fracciones craqueadas (A), (B) y (C), añadiéndose a (B) una fracción concentrada de indeno con un contenido de 55% en peso se utilizaron como materias primas y fueron polimerizadas bajo las condiciones que se indican en la tabla, siendo eliminado el catalizador con solución acuosa de hidróxi-
do de sodio, y lavándose con agua, eliminándose por destilación la fracción no polimerizada y los polímeros de bajo peso mole-
15 cular, y como resultado de ello se obtuvieron resinas hidrocarbónicas aromáticas. Los resultados están mostrados en la Tabla I siguiente.

Tabla 1(1)

Nº	Materia prima			Composición de materias primas				
	Fracciones		Cantidad de indeno concentrado utilizado (partes en peso)	Componentes polimerizables (% en peso)	Contenido de estireno (% en peso)	Grado de contenido de estireno (%)	Contenido de indeno (% en peso)	Grado de contenido de indeno (%)
	Clase	Cantidad utilizada (partes en peso)						
A-1	A	100	0	48,5	15,0	30,9	3,9	8,0
B-1	B	100	0	49,3	6,2	12,6	4,5	9,4
B-2	B	80	20	50,4	5,9	11,7	14,6	29,0
C-1	C	100	0	49,5	0,1	0,2	7,5	15,2

(Consúltense observaciones en la página siguiente)

38040923



an en cantidad
de 0,1% en peso
el contenido de
ido de indeno

(C), añadien-
ron un contenido
as y fueron
an en la tabla,
mosa de hidróxi-
e por destilación
bajo peso, mole-
resinas hidrocar-
dos en la :Tabla

Tipo de materias primas			Rendimiento de resina (%) en peso)	Características de la resina			
Grado de contenido de estireno (%)	Contenido de indeno (% en peso)	Grado de contenido de indeno (%)		Punto de reblandecimiento (°C)	Índice de bromo (Índice de yodo)	Solubilidad	Color
30,9	3,9	8,0	36,2	115	23(36,5)	Insoluble	2
12,6	4,5	9,2	36,4	123	20(31,8)	Soluble	2
11,7	14,6	29,0	39,5	155	21(33,3)	Soluble	2
0,2	7,5	15,2	37,0	142	18(28,6)	Soluble	2

uiente)



Observaciones correspondientes a la Tabla 1:

5 (1) Se añadieron 0,15% en peso de fenol sobre la base de la materia prima, y 0,4% en peso de complejo con éter etílico de trifluoruro de boro en calidad de catalizador, y se polimerizó durante 5 horas a 10°C.

(2) Método de anillo y bola (JIS K2531-1960) (ASTM E 28-51T).

(3) Según ASTM D-1158-57T

10 (4) Solubilidad en el disolvente hidrocarbonado de petróleo antes mencionado.

(5) 2 g de la resina fueron disueltos en 25 cm³ de benceno y se efectuó un análisis colorimétrico con Tubos de Índice de Color Standard Gardner de acuerdo con la norma ASTM D 1.544-58 T.

15 Tal como resulta evidente a partir de la tabla, a partir de la fracción (A), en que el contenido de estireno es superior a 7% en peso y el grado de contenido de estireno es superior a 15%, tal como en el número A-1 de la tabla, solo se pueden obtener resinas con mala solubilidad. Igualmente, no se puede obtener una resina con elevado punto de reblandecimiento, superior a 140°C, a
20 partir de las fracciones (A) y (B) cuyo contenido de indeno es inferior a 5% en peso y cuyo grado de contenido de indeno es inferior a 11% (números A-1 y B-1 en la tabla).

25 Sin embargo, puede observarse que los números B-2 y C-1, en los que el contenido de estireno, el grado de contenido de estireno, el contenido de indeno, el grado de contenido de indeno y las condiciones de polimerización satisfacen las condiciones límites de este invento, tienen puntos de reblandecimiento por encima de 140°C y poseen buena solubilidad.

Ejemplo 2.

30 Se llevó a cabo una polimerización bajo las condiciones

389499

389499



mostradas en la tabla 2, utilizando la materia prima del número B-2 de la tabla 1, es decir una mezcla de 80% en peso de la fracción (B) y 20% en peso de la fracción concentrada de índex; el tratamiento ulterior de reacción de polimerización se llevó a cabo tal como se explica en el ejemplo 1, pero empleando evaporación para eliminar la porción no polimerizada de dicha fracción y los polímeros de bajo peso molecular, y a continuación se obtuvo la resina. Los resultados aparecen en la tabla 2 siguiente, para mostrar el efecto de la adición de fenoles y/o alcohol fenoles.

Tabla 2 (1)

Nº	Fenoles o alcohol fenoles		Catalizador		Temperatura de polimerización (°C)	Tiempo de polimerización (horas)	Tiempo de rendimiento de resina (% en peso)	Características de la resina			
	Clase	Cantidad añadida (%) en peso)	Clase	Cantidad añadida (%) en peso)				Punto de reblandecimiento (°C)	Índice de bromo (Incidencia de yodo)	Solubilidad	Color
B-3		0		BF ₃ gaseoso	10	5	40,8	158	20(31,8)	Insoluble	2
B-4	Fenol(2)	0,50		BF ₃ gaseoso	10	5	39,8	153	21(33,3)	Soluble	2
B-5	Fenol(2)	0,50		BF ₃ Et ₂ O	10	5	39,5	152	22(34,9)	Soluble	2
B-6	Fenol(3)	0,80		BF ₃ ·2C ₆ H ₅ OH	10	5	39,2	149	21(33,3)	Soluble	2
B-7	Fenol(2)	0,80		BF ₃ ·2C ₆ H ₅ OH	-10	7	39,0	151	21(33,3)	Soluble	2
B-8	Cresoles mixtos(4)	0,80		BF ₃ ·2C ₆ H ₅ OH	10	5	39,5	150	21(33,3)	Soluble	2
B-9	Fenol(2)	10,0		BF ₃ ·2C ₆ H ₅ OH	10	5	37,0	121	23(36,5)	Soluble	8

(Consúltense observaciones en la página siguiente)

389499

mostradas en la tabla 2, utilizando la materia prima del número B-2 de la tabla 1, es decir una mezcla de 80% en peso de la fracción (B) y 20% en peso de la fracción concentrada de indol; el tratamiento ulterior de reacción de polimerización se lleva a cabo tal como se explica en el ejemplo 1, pero empleando evaporación para eliminar la porción no polimerizada de dicha fracción y los polímeros de bajo peso molecular, y a continuación se obtuvo la resina. Los resultados aparecen en la tabla 2 siguiente, para mostrar el efecto de la adición de fenoles y/o alcohol fenoles.

Tabla 2(1)

Nº	Fenoles o alcohol fenoles		Catalizador		Temperatura de polimerización (°C)	Tiempo de polimerización (horas)	Rendimiento de resina en %
	Clase	Cantidad añadida (% en peso)	Clase	Cantidad añadida (% en peso)			
B-3		0	BF ₃ gaseoso	0,20	10	5	40
B-4	Fenol(2)	0,50	BF ₃ gaseoso	0,20	10	5	39
B-5	Fenol(2)	0,50	BF ₃ Et ₂ O	0,40	10	5	39
B-6	Fenol(3)	0,80	BF ₃ 2C ₆ H ₅ OH	0,50	10	5	39
B-7	Fenol(2)	0,80	BF ₃ 2C ₆ H ₅ OH	0,50	-10	7	39
B-8	Cresoles mixtos(4)	0,80	BF ₃ 2C ₆ H ₅ OH	0,60	10	5	39
B-9	Fenol(2)	10,0	BF ₃ 2C ₆ H ₅ OH	0,60	10	5	37

(Consúltense observaciones en la página siguiente)

389499



ria prima del número
 0% en peso de la
 oncentrada de indeo;
 merización se llevo
 pero empleando eva
 rizada de dicha fræ
 y a continuación se
 la tabla 2 siguen
 fenoles y/o alcohol

2(1)

ad a peso)	Tempera tura de polime- rización (°C)	Tiempo de polimeri- zación (horas)	Rendi- miento de re- sina(%) en peso)	Características de la resina			
				Punto de reblande- cimiento (°C)	Indice de bromo(In- dice de yodo)	Solubi- lidad	Color
0	10	5	40,8	158	20(31,8)	Insoluble	2
0	10	5	39,8	153	21(33,3)	Soluble	2
0	10	5	39,5	152	22(34,9)	Soluble	2
0	10	5	39,2	149	21(33,3)	Soluble	2
0	-10	7	39,0	151	21(33,3)	Soluble	2
0	10	5	39,5	150	21(33,3)	Soluble	2
0	10	5	37,0	121	23(36,5)	Soluble	8

siguiente)

389499



Observaciones correspondientes a la Tabla 2:

(1) Se utilizó la misma materia prima que la utilizada en el número B-2 de la tabla 1.

5 (2) El fenol fue añadido previamente a la materia prima, antes de mezclar el catalizador con la materia prima y a continuación se puso en contacto con el catalizador.

(3) Una mezcla de fenol y catalizador fue añadida a la materia prima.

10 (4) Cresoles y catalizador fueron añadidos simultáneamente a la materia prima. Composición de los cresoles mixtos: fenol 42,8% en peso, orto-cresol 12,3% en peso, meta-, para-cresol 36,9% en peso, xilenol 8,0% en peso.

15 La misma materia prima fue utilizada en los números B-3 a B-9 de la tabla 2. Aunque ésta satisface las condiciones límites de la materia prima de este invento, la solubilidad fue mala en la polimerización en el caso en que no se añadieron fenoles o alcoholfenoles, tal como se muestra en el número B-3. También, en el caso en que la cantidad añadida de fenoles fue superior a 5% en peso, el punto de reblandecimiento se hizo inferior a 140°C y el color se hizo desfavorablemente pardo rojizo, tal como se muestra en el número B-9.

20

Variaciones en la clase de los catalizadores tipo BF_3 y en la clase, cantidad y método de adición de los fenoles dentro de las condiciones límites de este invento, proporcionaron buenos resultados tal como se muestra en los números B-4 hasta B-8, y se pudieron obtener resinas que tenían puntos de reblandecimiento no inferiores a 140°C, buena solubilidad, bajo índice de bromo y color claro. Por otra parte, la resina obtenida en el número B-8 era miscible con una resina alcídica modificada con aceite de linaza de 55% de longitud de aceite, en cualesquiera proporciones de mezcla.

25

30

389499

Ejemplo comparativo.

Se prepararon fracciones de nafta craqueadas con vapor de agua (D), (E) y (F) que tenían un margen de ebullición de 20-140°C, 30-150°C, y 35-170°C, respectivamente.

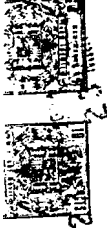
Se llevaron a cabo reacciones de polimerización utilizando estas fracciones y se les añadió 10% en peso de indeno, bajo las mismas condiciones de la nota (1) de la Tabla 1. Los resultados están mostrados en la Tabla 3.

Los componentes polimerizables indicados en la Tabla 3 incluyen diolefinas, monoolefinas y los componentes polimerizables definidos en este invento.

Tabla 3

Nº	Fracción de nafta craqueada con vapor de agua		Materia prima			Rendimiento de resina (% en peso)	Característica de la resina			
	Clase	Margen de puntos de ebullición (°C)	Fracción de nafta craqueada con vapor de agua (% en peso)	Cantidad añadida de indeno (% en peso)	Componentes polimerizables (% en peso)		Grado de contenido de indeno (%)	Punto de reblandecimiento (°C)	Índice de bromo (indicado)	Solubilidad
D-1	D	20 - 140	100	0	32,0	0	62,0	92(146)	Soluble	3
D-2	D	"	90	10	38,8	25,8	68,0	77(122)	"	3
E-1	E	30 - 150	100	0	35,0	0	72,0	90(142)	"	3
E-2	E	"	90	10	41,5	24,1	79,0	78(123)	"	3
F-1	F	35 - 170	100	0	37,5	0	75,0	87(138)	"	2
F-2	F	"	90	10	43,7	22,9	82,0	75(119)	"	2

389499



389499

Ejemplo comparativo.

Se prepararon fracciones de nafta craqueadas con vapor de agua (D), (E) y (F) que tenían un margen de ebullición de 20-140°C, 30-150°C, y 35-170°C, respectivamente.

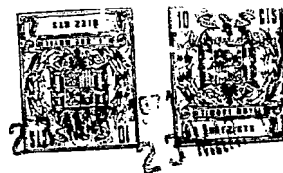
6 Se llevaron a cabo reacciones de polimerización utilizando estas fracciones y se les añadió 10% en peso de indeno, bajo las mismas condiciones de la nota (1) de la Tabla 1. Los resultados están mostrados en la Tabla 3.

10 Los componentes polimerizables indicados en la Tabla 3 incluyen diolefinas, monocolefinas y los componentes polimerizables definidos en este invento.

Tabla 3

Nº	Fracción de nafta craqueada con vapor de agua		Materia prima				Rendimiento de resina (% en peso)
	Clase	Margen de puntos de ebullición (°C)	Fracciones de nafta craqueadas con vapor de agua (% en peso)	Cantidad añadida de indeno (% en peso)	Componentes polimerizables (% en peso)	Grado de contenido de indeno (%)	
D-1	D	20 - 140	100	0	32,0	0	20,5
D-2	D	"	90	10	38,8	25,8	26,5
E-1	E	30 - 150	100	0	35,0	0	22,0
E-2	E	"	90	10	41,5	24,1	28,0
F-1	F	35 - 170	100	0	37,5	0	24,5
F-2	F	"	90	10	43,7	22,9	30,0

499



389499

craqueadas con vapor en de ebullición de mente.

polimerización utilizada en peso de indeno, de la Tabla 1. Los

indicados en la Tabla 3 componentes polimeriza-

prima		Rendimiento de resina (% en peso)	Característica de la resina			
Componentes polimerizables (% en peso)	Grado de contenido de indeno (%)		Punto de reblandecimiento (°C)	Indice de bromo (Indice de yodo)	Solubilidad	Color
32,0	0	20,5	62,0	92(146)	Soluble	3
38,8	25,8	26,5	68,0	77(122)	"	3
35,0	0	22,0	72,0	90(142)	"	3
41,5	24,1	28,0	79,0	78(123)	"	3
37,5	0	24,5	75,0	87(138)	"	2
43,7	22,9	30,0	82,0	75(119)	"	2

389499



23

5 Resulta evidente a partir de la tabla 3 que los puntos de reblandecimiento de las resinas obtenidas son muy bajos y que los índices de bromo son altos, por encima de 30, cuando se utilizan fracciones de petróleo craqueadas con vapor de agua que tienen los márgenes de puntos de ebullición mostrados en la tabla 3, incluso cuando el contenido de indeno es superior a 5% en peso y el grado de contenido de indeno es superior a 11%.

NOTA DE REIVINDICACIONES

10 Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD., domiciliada en 3-12, Nishi Shimbashi 1-chome, Minato-ku, TOKYO (Japón), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento para producir resinas hidrocarbonadas aromáticas de color claro que tengan elevados puntos de reblandecimiento, superiores a 140°C, solubilidad en disolventes hidrocarbonados y bajos índices de bromo, inferiores a 30, caracterizado en que comprende: utilizar una fracción de petróleo craqueada
20 térmicamente que tenga un margen de ebullición de 140-220°C, un contenido de estireno por debajo de 7% en peso, un grado de contenido de estireno de 15%, un contenido total de indeno y sus derivados alcohólicos por encima de 5% en peso y un grado de contenido de indeno por encima de 11%; polimerizar dicha fracción en presencia de un catalizador del tipo de trifluoruro de boro en proporción que oscile entre 0,01% y 5% en peso, basado en dicha fracción,
25 a una temperatura entre -30 y 40°C durante un periodo de 10 minutos a 15 horas, con adición de al menos un fenol o alcohol-fenol en proporción que oscile entre 0,05% y 5% en peso, basado en dicha fracción; eliminar dicho catalizador después de polimerización; y después de separar de la solución que contiene resina las



389499



porciones no polimerizadas de dicha fracción y polímeros de bajo peso molecular, la recuperación de dicha resina, mediante evaporación o destilación.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que dicho catalizador del tipo de trifluoruro de boro es un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en trifluoruro de boro gaseoso, complejo con éter de trifluoruro de boro, complejo con fenol de trifluoruro de boro y complejo con alcohol de trifluoruro de boro.

10 3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR RESINA HIDROCARBONADA AROMATICA DE ELEVADO PUNTO DE REBLANDECIMIENTO QUE POSEA BUENA SOLUBILIDAD"

15 Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una soña de sus caras.

Madrid, 23 de Marzo de 1.971

P.A. de NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.

Victor Gil Vega

