

400369



Int. Cl.ª: C07C/B41M

400369

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita a favor de NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD., de nacionalidad japonesa, con domicilio en 3-12, Nishi Shimbashi 1-chome, Minato-ku, TOKYO (Japón), y que ha de recaer sobre: "METODO PARA LA PREPARACION DE UN SOLVENTE PARA UN MATERIAL DE INSCRIPCION SENSIBLE A LA PRESION"

5

=====

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 método para la preparación de un solvente para un material de inscripción sensible a la presión, conforme se describe a continuación.

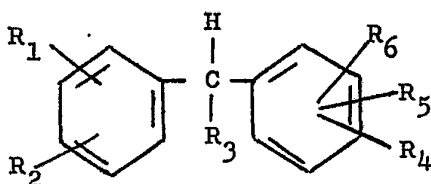
10

400369-2



Extracto de la descripción

La invención se refiere a un método para la preparación a partir de estireno e hidrocarburos aromáticos C₇-C₁₀, utilizando ácido sulfurico como catalizador, de un solvente para un material de inscripción sensible a la presión que consiste en un compuesto normalmente líquido que tiene de 13 a 18 átomos de carbono y que está representado por la fórmula general siguiente:



en la cual R₁ a R₅ son hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R₆ es un grupo hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, terc-butilo o sec-butilo;

Descripción del invento

El presente invento se refiere a un método para la preparación de un solvente o un vehículo para un material de inscripción sensible a la presión.

Además, el invento está relacionado con un solvente destinado al material de inscripción sensible a la presión que tiene excelentes propiedades, tales como ausencia de toxicidad para la salud, una buena solubilidad como precursor de tinte y buena durabilidad después de haber hecho la inscripción.

En la técnica anterior, se conocen varios materiales de inscripción sensibles a la presión en los cuales, por ejemplo, se aplican a una hoja de papel unas microcápsulas que contienen una solución precursora de entintado y, se recubre otra hoja de papel con arcilla o material polímero que produce un color por reacción con dicho material incoloro precursor de entintado; a continuación, se ponen en contacto mutuo ambas superficies tra-

400369



tadas, y finalmente se aplica al conjunto una presión localizada, escribiendo a mano o escribiendo a máquina, para obtener la impresión del color deseado.

5 La inscripción sobre este tipo de material de inscripción sensible a la presión se produce debido a que se rompen las microcápsulas por la presión de la escritura a mano o del impacto de los tipos de la máquina quedando así liberada la solución colorante que contiene el agente colorante en forma de material de tinte donante de electrones, el cual entra a continuación en contacto con la arcilla o el material polímero en forma de receptor de electrones dispuesta en la superficie opuesta de dicho otro papel para producir un color.

15 En otra forma de un material de inscripción conocido, la capa de microcápsulas se aplica en una cara de una hoja de papel en forma de capa interna y la capa de material arcilloso o polímero se aplica a continuación en ésta en forma de capa externa. De la misma manera que la anterior, al ser utilizado el conjunto, las microcápsulas situadas en dicho material de inscripción son reventadas por la presión de la escritura a mano o de los tipos de la máquina, lo que da lugar a la salida de la solución colorante del material de tinte contenido en las microcápsulas, y a su contacto con la arcilla o el material polímero situado en la capa externa, para producir el color.

25 El agente colorante que se utiliza para estos materiales de inscripción es una solución de material de tinte sin color, donante de electrones en uno o varios solventes hidrófobos. Además, se necesita que dichos solventes hidrófobos tengan las siguientes propiedades.

30 Los solventes no deben presentar toxicidad aguda ni toxicidad crónica, ni olor desagradable, ni color ni siquiera ligero,

400369



no deben ser volátiles, deben tener una buena solubilidad del material de tinte y una buena estabilidad cuando el material de tinte está disuelto. Además, se necesita que durante la formación de las microcápsulas, se pueda obtener una dispersión estable y muy fina de la solución del agente colorante; la membrana de la cápsula puede ser formada sobre las partículas de dicha dispersión; la estabilidad durante el almacenamiento de las microcápsulas así formadas ha de ser buena; dicha membrana de las microcápsulas ha de tener un espesor uniforme adecuado; el solvente no debe inhibir la reacción de formación de color entre el material de tinte y la arcilla o el material polímero con una velocidad de reacción elevada; cuando se utiliza papel revestido con un material polímero, el solvente debe disolver dicho material polímero para obtener un contacto íntimo con el material de tinte; la impresión reproducida debe ser clara, sin corrimientos; y hace falta que la inscripción pueda conservarse tal y como está, sin cambio alguno, durante un largo periodo de tiempo.

En la técnica convencional, el solvente utilizado generalmente para la preparación de las microcápsulas de estos materiales de inscripción sensibles a la presión era el bifenilo policlorurado.

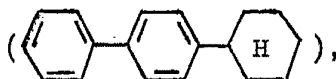
Es exacto que el bifenilo policlorurado presenta varias propiedades excelentes como solvente de este tipo, pero sin embargo tiene un inconveniente importante que consiste en su toxicidad para la salud ya que, cuando es absorbido por el cuerpo humano, no puede ser descompuesto ni eliminado y produce una toxicidad crónica. Por consiguiente, se deseaba vivamente encontrar un solvente del material de tinte destinado a las microcápsulas que tenga propiedades excelentes y no presente esta toxicidad.

Para cumplir estos requisitos, se han utilizado compues-

400369



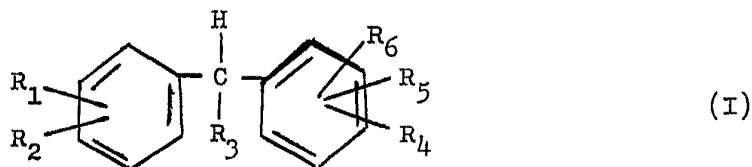
tos nucleares de terfenilo parcialmente hidrogenado



5 compuestos de alquil naftaleno y compuestos de bifenil alquilo como solventes, pero sin embargo no son tan buenos por lo que se refiere a la solubilidad y a la velocidad de formación del color. Por tanto no son satisfactorios como solventes para preparar el material de inscripción sensible a la presión.

10 Por consiguiente, el objeto del invento consiste en proporcionar unos nuevos solventes del material de tinte destinado a las microcápsulas del material de inscripción sensible a la presión que tengan excelentes propiedades y que no sean tóxicas para la salud como el cloruro de bifenilo, y consiste además en proponer el método de preparación de estos solventes.

15 Es decir que los solventes del invento destinados al material de inscripción sensible a la presión son normalmente compuestos líquidos que contienen cada uno de 13 a 18 átomos de carbono, que se representan por la siguiente fórmula general:



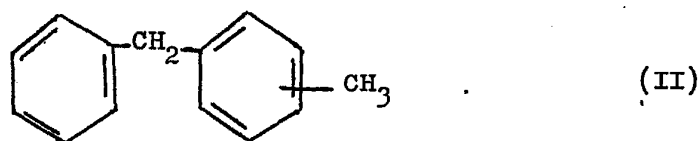
20 en la cual R₁ a R₅ son hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R₆ es hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, terc-butilo o sec-butilo.

25 Los compuestos representados por la fórmula general que antecede (I), son estables, tienen un elevado punto de ebullición y no son volátiles, y cuando el número de átomos de carbono de cada compuesto supera 18, la solubilidad del material de tinte disminuye y éste no puede ser utilizado ventajosamente como solvente para el objeto perseguido.

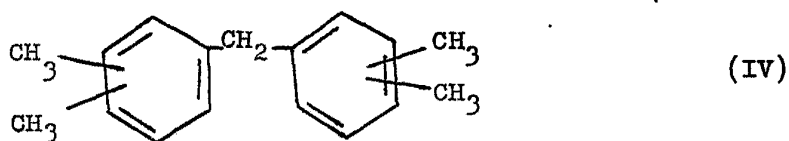
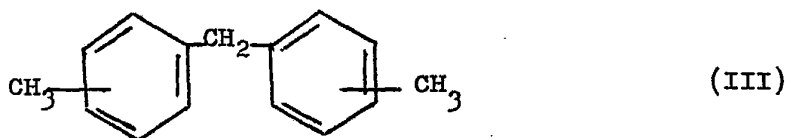
400369



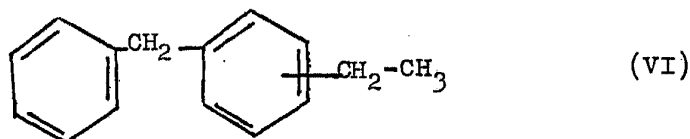
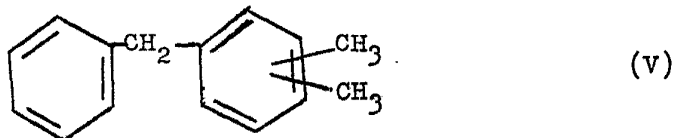
Los compuestos definidos por la fórmula general que antecede (I), cuando cada grupo R_3 es un grupo hidrógeno, pueden ser preparados haciendo reaccionar cloruro de bencilo o sus derivados con tolueno, xileno o etilbenceno en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, o haciendo reaccionar formaldehido con tolueno, xileno o etilbenceno. Preferentemente, se utilizan como solventes los siguientes compuestos de este grupo.



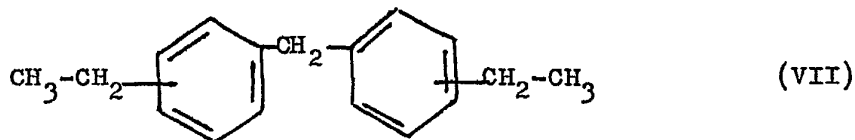
10



15



20



Cuando R_3 es un grupo metilo, pueden ser preparados haciendo reaccionar, por ejemplo, estireno o tolueno de vinilo con hidrocarburos aromáticos C_7-C_{10} . Se utilizan preferentemente los siguientes compuestos de este grupo.

400369



dores de Friedel-Crafts, tales como el cloruro de aluminio, el fluoruro de hidrógeno y el trifluoruro de boro, se obtiene en gran parte un producto resinoso y no se puede conseguir eficazmente el objeto del invento.

5 Como resultado de las investigaciones extensas realizadas por los inventores del presente invento, se ha encontrado un nuevo método para preparar el compuesto mencionado más arriba (VIII), (IX), (X), por medio de la reacción de tolueno o de hidrocarburos aromáticos C_8 con estireno.

10 Cuando este método se lleva a la práctica en tandas para producir el compuesto representado por la fórmula estructural (VIII), (IX) o (X), se caracteriza en que se utiliza ácido sulfúrico como catalizador, y que la concentración de éste se mantiene en 75 a 90% en el sistema de reacción, haciéndose la reacción a una temperatura inferior a 30°C con agitación. Además, otra característica particular del proceso en tandas consiste en que se añade ácido sulfúrico concentrado al 90% o más a la mezcla de reacción, después de la reacción anterior, con el objeto de reducir la cantidad de estireno que no reacciona en el sistema de reacción.

15

20

Los compuestos indicados por las fórmulas estructurales (VIII), (IX) o (X), pueden ser fabricados comercialmente, de modo preferente mediante un proceso continuo.

25 En el proceso continuo de la reacción entre el tolueno o los aromáticos C_8 y el estireno, es característica la utilización del ácido sulfúrico como catalizador en la circulación continua de la mezcla de reacción, manteniéndose la concentración del catalizador entre 80 y 96% en el sistema de reacción, y manteniéndose el contenido del estireno en el sistema de reacción a un valor que no supera el 5 % en peso respecto a la suma de los elementos reactivos.

30

400369



Los aromáticos C_8 mencionados en esta Memoria pueden sero-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno o una mezcla de estos elementos.

5 La fracción xileno de los hidrocarburos aromáticos que t tiene 8 átomos de carbono puede ser utilizada y se obtiene como sub-producto en la fabricación de olefinas inferiores, por medio de la destilación fraccionada térmica o de la destilación fraccionada por vapor del petróleo; también puede utilizarse la fracción xileno procedente de la producción de compuestos aromáticos por la destilación fraccionada catalítica o reforming del petróleo. En el método del invento, se utiliza de modo preferente el m-xileno.

10 Cuando se utiliza una mezcla de aromáticos C_8 como materia prima, puede aplicarse el siguiente método. La fracción aromática C_8 que se obtiene por la destilación fraccionada del petróleo crudo, la destilación fraccionada de nafta o el proceso de desalquilación, se utiliza tal como está o, en caso de necesidad, se le añade etilbenceno. Por tanto, la fracción que contiene además de xilenos más de 30% en peso de etilbenceno se trata haciendo que el etilbenceno sea deshidrogenado para producir estireno y, a continuación, el producto de reacción se utiliza sin separar el estireno producido para el proceso de reacción mencionado más arriba para formar el compuesto definido por las fórmulas estructurales (VIII), (IX) o (X).

25 En lo que sigue, el método del invento para la preparación de los compuestos tal y como están definidos por las fórmulas anteriores (VIII), (IX) o (X), se explicará de manera más detallada.

30 En el proceso continuo a escala comercial, la concentración del catalizador constituido por ácido sulfúrico ha de ser

400369. 2



5 mantenida dentro de la gama de 80 a 96 % en el sistema de reac-
ción. Cuando la concentración del catalizador supera 96%, en par-
ticular 98%, se produce una reacción de sulfonación que da lugar
a una reducción del rendimiento de producción, y además, la sepa-
ración y la recuperación del producto se hacen más difíciles cuan-
do la mezcla de reacción se emulsiona. Por otra parte, si la con-
centración del catalizador constituido por el ácido sulfúrico es
inferior al 80 %, la reacción no puede producirse eficazmente y
puede producir la corrosión del aparato. El ácido sulfúrico es
10 generalmente reciclado, pero sin embargo al ser añadido al siste-
ma de reacción, si el ácido sulfúrico está diluido en el agua
contenida en el xileno o en el tolueno reciclados, puede utilizar-
se ácido sulfúrico con una concentración de 98 % aproximadamente.

15 La cantidad de ácido sulfúrico que ha de ser utilizada
en el método del invento está incluida entre 10 y 200 % en peso,
preferentemente entre 50 y 150 % en peso de la cantidad de esti-
reno utilizada.

20 El recipiente de reacción destinado a este proceso puede
ser un depósito de reacción con un agitador o un reactor en forma
de envoltura y tubo, para producir una circulación suficientemen-
te turbulenta de la mezcla de reacción, y debe estar provisto de
dispositivos de enfriamiento eficaces.

25 Durante la reacción del invento, la concentración del
estireno en la mezcla de reacción ha de ser mantenida a un valor
no superior a 5 % en peso. Si el sistema de reacción contiene más
de 5 % de estireno, las reacciones secundarias tales como polime-
rización y sulfonación aumentan y además la pureza del ácido sul-
fúrico que se utiliza como catalizador disminuye de modo que no
se puede obtener la recuperación y la reutilización del ácido sul-
30 fúrico. En el método del invento, es preferible que la concentra-

400369



ción del estireno en el sistema de reacción sea mantenida dentro de la gama incluída entre 0,5 y 3 % en peso.

Debido a la razón expuesta más arriba, se puede utilizar una cantidad extremadamente sobran-
te del otro material reactivo, es decir xileno o tolueno, o se puede utilizar un solvente in-
activo en el proceso del invento. Para constituir dicho solvente inactivo, pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos, pero sin embargo se prefieren los hidrocarburos alifáticos, debido a que la mayoría de los hidrocarburos aromáticos no son completamente inactivos.

Según una forma preferida de realización del método del invento se introducen en un reactor un elemento reactivo de los aromáticos C_8 o tolueno y el catalizador constituido por ácido sulfúrico a una cierta concentración, y a continuación se añade o no se añade el solvente inactivo, y se introduce en el aparato una cierta cantidad del otro elemento reactivo constituido por estireno, controlándose la concentración del estireno mediante la adición de grupos aromáticos C_8 o tolueno reciclados o nuevos, o de solventes inactivos, de manera continua. Esta etapa es conveniente para el control de la concentración de la mezcla de reacción, que se explicará más completamente en lo que sigue.

Es necesario que el proceso sea mantenido a una temperatura de reacción inferior a $30^{\circ}C$ en estado de agitación o de circulación turbulenta. Si la reacción se realiza a una temperatura superior a $30^{\circ}C$, la velocidad de la reacción secundaria tal como la sulfonación aumenta rápidamente, y la velocidad de reacción general aumenta dando lugar a una gran cantidad de calor de reacción, llegando a ser difícil el control de la temperatura, lo que produce reacciones secundarias suplementarias, y por tanto no se puede obtener el compuesto deseado.

400369



En el método según el invento, la reacción se realiza preferentemente a una temperatura incluida entre 5 y 20°C y por consiguiente el reactor debe estar provisto de un refrigerador interior o exterior.

5 En la reacción del invento, es necesario además que la concentración de los derivados de aromáticos C₈ o de los derivados de tolueno producidos [fórmula estructural (VIII), (IX) o (X)] en la mezcla de reacción, se mantenga a un valor inferior al 50 % en peso.

10 Tal y como se ha descrito más arriba, la reacción del invento se realiza dejando que el estireno, a una concentración inferior a un valor determinado, reaccione con grupos aromáticos C₈ o tolueno en exceso. En tal caso, si la concentración del producto, derivados de grupos aromáticos C₈ o derivados de tolueno [fórmula estructural (VIII), (IX) o (X)] supera el 50 % en peso, se produce una reacción secundaria que forma materiales más pesados y por consiguiente no se puede obtener una reacción eficaz. Respecto a la presión de la reacción, no hay limitación, pero sin embargo la reacción debe realizarse preferentemente a
15 la presión normal o a la presión que alcanza por sí misma.
20

Respecto al tiempo de reacción en el método del invento, no hay tampoco limitación. Ya que la velocidad de reacción es relativamente elevada, un largo periodo de reacción no produce ventajas y da solamente lugar a un aumento de las reacciones secundarias. El tiempo medio de permanencia puede estar incluido
25 preferentemente en la gama de 5 minutos a una hora.

Después de la reacción según el invento, la mezcla de reacción es transferida desde el reactor a un separador de ácido sulfúrico donde se deja que descanse. El ácido sulfúrico que se acumula en la capa inferior del separador es recuperada y reciclada en el reactor. La mayor parte del producto de reacción,
30

400369 MAR. 1952



los materiales que no han reaccionado y los subproductos están contenidos en la capa superior de hidrocarburos. La capa de hidrocarburos separada se transfiere a continuación a un depósito de lavado por sosa caústica, y el ácido sulfúrico residual es neutralizado por una solución alcalina acuosa. Durante esta fase, si el producto de sulfonación resultante de una reacción secundaria existe en proporciones importantes, se produce una emulsión y la separación por sedimentación puede ser difícil. Además, si el producto de reacción supera el 50 % en peso de la capa, la sedimentación requiere un largo tiempo y la separación puede también ser difícil. La capa superior de la fase de lavado con solución alcalina es transferida a un depósito de lavado con agua y se lava suficientemente con agua. A continuación la mezcla de reacción lavada es tratada por un proceso de destilación convencional, con el objeto de separar el producto deseado. La temperatura en la parte inferior de la columna de destilación es preferentemente inferior a 210°C, y si dicha temperatura aumenta demasiado, el color y el olor del producto pueden ser perjudicados y ello no es conveniente para la pureza del mismo. Por otra parte, los grupos aromáticos C₈ o el tolueno que no han reaccionado y que han sido separados se reciclan en el reactor.

En lo que sigue se describirá el proceso de fabricación por tandas según el presente invento.

En el proceso de fabricación por tandas y de acuerdo con el método del invento, la reacción puede realizarse sustancialmente de una manera parecida a la del proceso continuo descrito más arriba. Sin embargo, si se utiliza ácido sulfúrico de concentración elevada desde el comienzo de la reacción, puede producirse fácilmente una reacción secundaria, por ejemplo de sulfonación, y por tanto se utiliza preferentemente ácido sulfúrico de concentración inferior (aproximadamente 75 a 90 %) cuando la reacción

400369 - 2



se hace en una sola etapa. Además, la concentración del estireno en el sistema de reacción se mantiene preferentemente a un valor inferior al 5 % en peso, con el objeto de reducir la reacción secundaria. Sin embargo, es probable que el estireno residual que
5 no ha reaccionado produzca una reacción secundaria durante la fase de separación, formando impurezas, y por tanto la reacción puede ser realizada en dos etapas, es decir que después de la primera reacción descrita más arriba, se añade a la mezcla de reacción ácido sulfúrico con una concentración elevada superior
10 al 90 % para que el estireno residual reaccione de manera completa con los grupos aromáticos C_8 o el tolueno. Como ejemplos de hidrocarburos aromáticos típicos C_9 - o C_{10} - pueden indicarse: el cumeno, el n-propilbenceno, el sec-butilbenceno, terc-butilben-
15 ceno, una mezcla de éstos, o una mezcla de dichos hidrocarburos y otros hidrocarburos aromáticos tales como fracciones C_9 o C_{10} obtenidas por destilación fraccionada del nafta. Estos hidrocarburos aromáticos pueden ser tratados de la manera indicada más arriba, con el objeto de obtener el producto deseado según el presente invento.

20 Los compuestos definidos por la fórmula general anterior (I) que se obtienen por cualquier otro proceso salvo los procesos mencionados más arriba, pueden ser utilizados como solvente del presente invento. Los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser utilizados solos o en mezcla como solventes dotados de propie-
25 dades excelentes. En concreto, se trata de un solvente excelente para el material de inscripción sensible a la presión, ya que no presenta toxicidad como el bifenilo clorurado, no presenta olor desagradable y tiene varias de las propiedades requeridas para su utilización. Además de ello, el solvente del invento es un sol-
30 vente con elevado punto de ebullición y no es volátil, de modo que

400369

-2 MAR



5 las microcápsulas preparadas utilizando este solvente pueden ser almacenadas durante un largo periodo de tiempo tal como están. Al ser utilizado el solvente, el material de tinte en cantidad de uno a 7 %, y preferentemente de 3 a 5 %, se disuelve en él, y, naturalmente, los solventes según el invento tienen una solubilidad suficiente para los materiales que han de ser disueltos.

10 Como materiales de tinte destinados a ser utilizados para el material de inscripción sensible a la presión, se pueden indicar a título de ejemplo diarilftaluro, la leucaramina, la aciluramina, α , β -arilcetona no saturada, el tinte monoazo básico, la lactama Rodamina B tal como la lactama Rodamina B N-(p-nitrofenilo), el poliarilcarbinol y el 8'-metoxibenzoindolino espirppirano (representado como 8'-metoxi BIPS).

15 Los materiales de tinte mencionados más arriba son materiales donantes de electrones, mientras que la arcilla o los materiales polímeros destinados a entrar en contacto con los materiales de tinte son receptores de electrones y como ejemplos de los materiales polímeros en cuestión pueden indicarse el polímero de fenolaldehído, el polímero fenolacetileno, el polímero de resina de ácido maléico, el copolímero de anhídrido de estireno-maléico parcial o completamente hidrolizado, el copolímero de anhídrido de etileno-maléico parcial o completamente hidrolizado, el carboxipolietileno y el copolímero parcial o completamente hidrolizado de vinilmetilo éter-maléico anhídrido.

25 Respecto al método de formación de las microcápsulas a partir de la solución preparada por la disolución de dicho material de tinte en el solvente del presente invento, se trata de un método de coacervación según el cual las partículas finas de la solución de tinte dispersas en agua se recubren con un material protector coloidal tal como gelatina o goma arábiga (véanse
30 las patentes estadounidenses núms. 2.712.507; 2.730.547; y



400369

2.800.438). Otro método consiste en el procedimiento de polimerización interfacial, en el cual se utiliza un producto monómero intermedio o parcialmente condensado y se añade un iniciador de polimerización, un acelerador o un catalizador a este producto para producir la polimerización de la superficie de las finas partículas de la solución de tinte, con lo cual se preparan las microcápsulas que contienen la solución de agente colorante. Los solventes del presente invento pueden ser utilizados para ambos métodos descritos más arriba. En el proceso práctico de preparación de las microcápsulas, se utiliza un solvente auxiliar con el objeto de controlar la viscosidad y la volatilidad de la solución de tinte, el tamaño de las partículas de la dispersión fina, la solubilidad en el material polímero en la superficie sobre la cual ha de hacerse la inscripción y la velocidad de formación del color. Sin embargo, pueden utilizarse eficazmente los disolventes del presente invento sin dicho solvente auxiliar, aunque también puede usarse como solvente auxiliar un solvente inactivo que no inhiba las características del solvente del invento. Cuando se emplea el solvente auxiliar la cantidad de éste ha de ser inferior a dos partes en peso mientras que el solvente del invento se utiliza en una proporción igual a una parte en peso.

Para que los peritos en la materia puedan entender más claramente el invento y la manera con la cual se lleva a la práctica, se dan los siguientes ejemplos específicos.

Ejemplo 1

Método de preparación en continuo del compuesto de las fórmulas estructurales (IX) y (X).

Se introdujeron en un reactor los siguientes materiales:

400369



	hidrocarburos aromáticos C ₈ (mezclados: o-xileno:	
	32,8 %, m-xileno: 37,6 %, p-xileno: 19,6 % y	
	etilbenceno: 10 %)	10 kl/h
	estireno	0,3 kl/h
5	hidrocarburos aromáticos C ₈ reciclados	1,5 kl/h
	ácido sulfúrico	0,5 kl/h

Dicho reactor era del tipo de cámara y tubo y estaba enfriado por un refrigerante constituido por propileno, con el objeto de extraer el calor de la reacción.

La mezcla de reacción se reciclaba por medio de una bomba a través de los tubos, dando lugar a una circulación turbulenta destinada a producir la agitación. El tiempo medio de permanencia de la mezcla de reacción ha sido de 30 minutos y la temperatura de reacción se mantuvo a 10°C aproximadamente.

La mezcla de reacción procedente del reactor se transfirió a un separador de ácido sulfúrico para separar el ácido sulfúrico y los hidrocarburos. El ácido sulfúrico recuperado se recicló en el reactor, y se añadió ácido sulfúrico nuevo según las necesidades. El ácido residual contenido en la capa de los hidrocarburos se extrajo por medio del depurador de sosa, y a continuación se eliminó el contenido de álcali mediante un depurador de agua y después se eliminaron la mayor parte de los hidrocarburos aromáticos C₈ que no habían reaccionado, por medio de un tambor de vaporización instantánea y, finalmente, la mezcla así tratada se introdujo en un sistema de destilación. Por medio de la destilación, se eliminó la fracción ligera y la fracción pesada, obteniéndose aproximadamente 430 kg/hora del producto.

Ejemplo 2

Utilizando los siguientes materiales se realizó la preparación del solvente de una manera parecida a la del ejemplo 1.

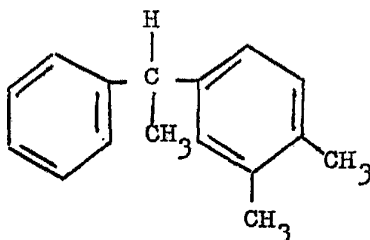


400369

2 MAR 1960

o-xileno.....	0,35 kl/h
estireno.....	0,3 kl/h
xileno reciclado.....	1,5 kl/h
ácido sulfúrico.....	0,5 kl/h

5 Como resultado se obtuvieron 450 kg/h de un producto que tenía la siguiente fórmula estructural:



10

Ejemplo 3

Una fracción aromática C₈ (contenido de etilbenceno: 45 %) obtenida por destilación fraccionada de nafta se deshidrogenó en las siguientes condiciones:

temperatura de reacción.....	550 - 650 °C
15 presión de reacción.....	0,2 - 1,0 kg/cm ²
LHSV.....	0,2 - 1,0 vol/ vol/h
STM/EB.....	2,0 - 3,0% en peso
catalizador.....	Fe ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ , Cr ₂ O ₃

20 En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto de un agitador conteniendo 1000 ml de una mezcla de hidrocarburos aromáticos C₈ sin deshidrogenar y 200 gr. de ácido sulfúrico a 90 %, se introdujeron 500 ml de la mezcla obtenida más arriba de hidrocarburos aromáticos C₈ estireno, conteniendo 27,8 % en peso de estireno, 13,5 % en peso de p-xileno, 28,0 % en peso de

25 m-xileno y 6,8 % en peso de o-xileno. La introducción de dicha mezcla se hizo lentamente durante 20 minutos, con agitación y ree

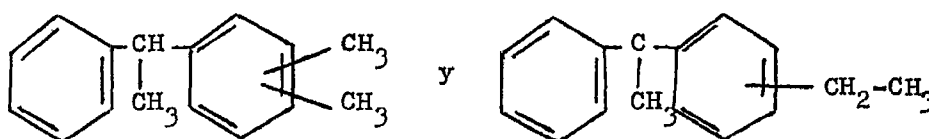
400369

2 MAR.



frigeración mediante hielo. La temperatura de reacción se mantuvo en 15°C y se prolongó la agitación durante una hora, y después de la reacción, se dejó descansar y se separó de la misma manera que en el ejemplo 1 anterior.

5 El producto obtenido ha sido una mezcla consistente en los compuestos definidos por la siguiente fórmula estructural:



La pureza del producto sin color era muy elevada y el contenido de bromuro del producto era de 0,01, y el rendimiento molar de 89% respecto al estireno.

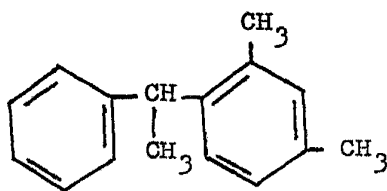
Ejemplo 4

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros provisto en un agitador se introdujeron 2500 ml de m-xileno y 500 g. de ácido sulfúrico a 80 % y se enfrió el reactor por fuera utilizando hielo. A dicha mezcla se añadieron lentamente 250 ml de estireno durante 30 minutos, bajo agitación. La temperatura de reacción se mantuvo a 15 ± 5°C, y después de añadir el estireno se continuó la agitación durante 40 minutos. Después de detener la agitación se dejó descansar la mezcla de reacción durante 20 minutos. A continuación se retiró el ácido sulfúrico de la capa inferior y se añadieron 1000 ml de una solución acuosa de NaOH a 3%, agitando para neutralizar el ácido sulfúrico residual y una pequeña cantidad de producto de sulfonación. A continuación se dejó descansar la mezcla para retirar la capa de álcali y, después de retirar la capa de álcali, se añadieron 1500 ml de agua agitando para hacer un lavado. Este lavado de agua se repitió 4 veces y después de estas operaciones se introdujo la capa de hidrocarburo en una columna de destilación provista de 10 placas,

400369



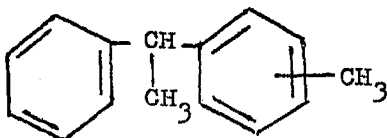
para separar el producto de reacción. La temperatura de la parte inferior se mantuvo a 200°C aproximadamente. De este modo, eliminando el destilado inicial, se recuperaron 400 ml de producto de reacción, analizando éste a continuación por medio de cromatografía de gases. Se comprobó por la cromatografía de gases, y por análisis MS y NMR, que el producto de reacción estaba constituido por derivados de xileno conteniendo principalmente el siguiente compuesto?



Ejemplo 5

En un reactor de 5 litros provisto de agitador y de dispositivo de refrigeración externo, se introdujeron 2500 ml de tolueno y 500 g de ácido sulfúrico a 82 %, y se enfrió el reactor. A continuación se añadieron lentamente 250 ml de estireno en la mezcla, en 30 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo $15 \pm 5^\circ\text{C}$. Después de añadir el estireno, se continuó la agitación durante 40 minutos y después se trató la mezcla de reacción y se recuperó el producto de una manera parecida a la del ejemplo 1.

El producto de reacción obtenido fué el compuesto indicado por la fórmula estructural siguiente, sin color, sin olor desagradable, con elevada pureza y buena solubilidad. El rendimiento molar del producto ha sido de 82 % del estireno.



400369

Ejemplo 6

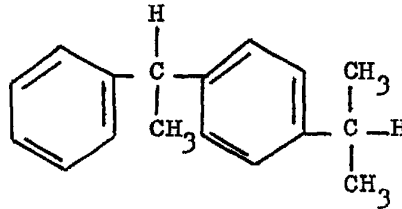


Se realizó el siguiente tratamiento de la misma manera que en el ejemplo 1.

	isopropilbenceno.....	0,35 kl/h
5	estireno.....	0,3 kl/h
	isopropilbenceno reciclado.....	1,5 kl/h
	ácido sulfúrico.....	0,5 kl/h

Como resultado se obtuvo una cantidad de 410 kg/h aproximadamente, de un producto que tenía la siguiente fórmula estructural:

10



Ejemplo 7

Se obtuvo una fracción aromática C₉ procedente de la destilación fraccionada de nafta y se trató de la misma manera que en el ejemplo 1, con la siguiente composición:

15

	Fracción aromática C ₉	0,6 kl/h
	estireno.....	0,3 kl/h
	fracción aromática C ₉ reciclada.....	2,0 kl/h
20	ácido sulfúrico.....	0,5 kl/h

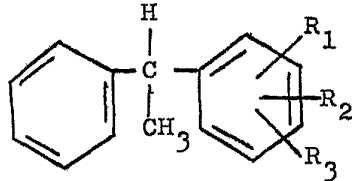
La composición de la fracción era la siguiente:

	n-propilbenceno.....	15 % en peso
	isopropilbenceno.....	4 % en peso
	o-etiltolueno.....	17 % en peso
25	m-etiltolueno.....	24 % en peso
	p-etiltolueno.....	21 % en peso
	1,2,3-trimetilbenceno.....	1 % en peso
	1,2,4-trimetilbenceno.....	5 % en peso
	1,3,5-trimetilbenceno.....	13 % en peso



Como resultado, se obtuvo una cantidad de aproximadamente 420 kg/h, de un producto constituido por un compuesto que tenía la fórmula siguiente determinada por análisis MS-, NMR, y cromatografía de gas:

5



en la cual R₁, R₂ y R₃ son grupos hidrógenos, metilo, etilo o isopropilo, y el número total de átomos de carbono de R₁, R₂ y R₃ era de 3.

Ejemplo 8

10

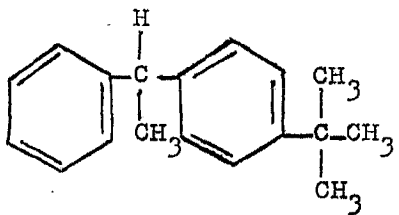
Se obtuvo terc-butilbenceno purificado refinado una fracción alcano ligera procedente de una instalación de producción de detergente, tratándola de la misma manera que en el ejemplo 1.

15

terc-butilbenceno.....	0,38 kl/h
estireno.....	0,3 kl/h
terc-butilbenceno reciclado.....	1,5. kl/h
ácido sulfúrico.....	0,5 kl/h

Como resultado se obtuvo una cantidad de 400 kg/h aproximadamente de un compuesto que tenía la siguiente fórmula estructural:

20



Ejemplo 9

De acuerdo con "Toxicología de las Drogas y Sustancias químicas" de W.B. Deichmann y H.W. Gerarde; de la Academic Press de los EE.UU., la toxicidad aguda del bifenilo clorurado pertene-

25

400369



ce al grupo de las sustancias "ligeramente tóxicas" y, por tanto, se considera como tóxico relativamente débil.

5 Sin embargo, cuando el cloruro de bifenilo es absorbido por el cuerpo humano, no existe ninguna enzima capaz de metabolizarlo, y no se puede eliminar, acumulándose en el cuerpo. Por tanto, si es absorbido por el cuerpo, poco a poco, durante un largo periodo de tiempo, la acumulación del bifenilo clorurado produce trastornos del hígado y de los riñones. Por consiguiente, se presenta el problema de la toxicidad crónica debida a la utilización del bifenilo clorurado.

10

La toxicidad aguda del disolvente del presente invento es de 1,7 g/kg en DL₅₀ (rata, dosis oral), que es aproximadamente la misma que la de los hidrocarburos aromáticos corrientes y relativamente reducida en dosis única.

15 Además, se han realizado pruebas de toxicidad subaguda con el objeto de determinar la toxicidad crónica del solvente del invento. En las pruebas de toxicidad subaguda, cada dosis del solvente del invento representando aproximadamente la tercera parte de dicho valor de DL₅₀, ha sido administrada durante un mes, y no se han podido apreciar síntomas anormales en las pruebas de peso del cuerpo, de sangre, de análisis de suero, de análisis de orina, de peso de órganos internos, etc. Además se confirmó que el solvente del invento no se había acumulado en el cuerpo. Además, durante las pruebas de estimulación local de la piel y de las membranas mucosas, con respecto al producto del invento, no se observó ningún resultado anormal, tal como enrojecimiento, edema, congestión e hinchazón. Por consiguiente se entiende, después de los resultados anteriores, que el producto del invento es poco tóxico y constituye un material completamente seguro.

20

25

30 El bifenilo clorurado que existe en lugares no expuestos



al sol, tal como ríos, mares, suelo y cuerpos vivos, se acumula progresivamente en la tierra y si la producción continúa, destruirá la naturaleza, ya que no es descompuesto por los microorganismos o las enzimas metabólicas. En fechas recientes ha llegado a
5 constituir un problema social como fuente de polución del ambiente. Por el contrario, el producto del invento es biodegradable y, por tanto, no perturba el orden de los ciclos naturales.

Los disolventes del invento han sido comprobados de acuerdo con el método de comprobación de biodegradabilidad (procedimiento SDA para la determinación de la biodegradabilidad
10 ABS/LAS, EE.UU. de América) que se utiliza para la prueba de los detergentes sintéticos. Como resultado de esta prueba, se ha comprobado que los disolventes del invento se descomponen en pocos días y no pueden ser detectados de ninguna forma después de una
15 semana.

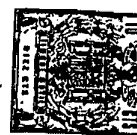
De acuerdo con las normas de comprobación, se especifica una biodegradabilidad de los detergentes superior a 85 %/7 días, 8 días, mientras que los valores de los solventes del invento han sido 100 %/7-8 días. Por tanto, contrariamente al caso del bifenilo
20 clorurado, no hay que temer nada respecto a la acumulación de los solventes del presente invento.

Ejemplo 10

Prueba de velocidad de formación de color

Un polímero que ha sido preparado por condensación de
25 p-fenilo, fenol y formaldehído, ha sido disuelto hasta 5 % en xileno, y se ha sumergido una hoja de papel blanco en la solución obtenida, secándola a continuación. Después, cada 1 % de C.V.L. (lactona cristal violeta) y B.L.M.B. (azul de metileno benceno-leuco) se disolvió en el producto de reacción obtenido a partir
30 del estireno y del m-xileno del ejemplo anterior, y la solución

400369



así obtenida se vertió sobre dicho papel revestido con polímero de fenol, esparciéndola mediante la utilización de una cuchilla para formar un color azul, El papel coloreado se dejó 24 horas a la temperatura ambiente y se utilizó como referencia en la siguiente prueba de velocidad de formación de color.

El solvente del invento se comparó con un compuesto nuclear de terfenilo parcialmente hidrogenado y de bifenilo monoisopropilo que se utiliza prácticamente en lugar del bifenilo clorurado.

A cada uno de los solventes anteriores se añadió 1,5 % en peso de C.L.V. y B.L.M.B. para obtener una solución de tinte. A continuación se echo una gota de cada solución sobre el papel revestido de polímero de fenol, e inmediatamente después, se extendió la gota con una cuchilla y se observó la formación del color. Cada vez, se midió el tiempo necesario para obtener un color equivalente al color de referencia preparado anteriormente, obteniéndose los resultados resumidos en la siguiente tabla.

Compuesto de terfenilo parcialmente	
hidrogenado.....	118 segundos
bifenilo monoisopropilo.....	13 segundos
Disolvente según el invento.....	9 segundos.

A la vista de los resultados que anteceden, se entiende que el disolvente del invento es excelente.

Ejemplo 11

(1) Preparación de las microcápsulas.

Los solventes del presente invento preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 a 5, se utilizaron para formar microcápsulas por medio del método bien conocido de recubrimiento.

Se utilizó C.V.L. (lactona cristal violeta) como precursor de tinte. Un solvente mezclado consistente en tres partes en peso del solvente precedente y una parte en peso de fracción



de queroseno (nombre comercial: Nisseki aceite de tinta nº 3) como disolvente auxiliar se añadió a 3 % de C.V.L. para obtener la solución de tinte.

5 Las microcápsulas preparadas a partir de la solución de tinte que antecede, han sido tan eficaces como las que se preparan utilizando bifenilo clorurado.

(2) Preparación de los papeles de inscripción sensibles a la presión.

10 Las microcápsulas obtenidas en la fase anterior (1) se utilizaron para recubrir una cara de una hoja de papel de prueba (A) y se aplicó arcilla en una cara de otra hoja de papel de prueba (B). Por otra parte, se revistió otro papel (C) con copolímero de fenolaldehído. A continuación, se colocaron juntas las superficies de los papeles (A) y (B) y se juntaron igualmente los papeles (A) y (C). En la superficie no revestida del papel (A) se
15 realizaron presiones localizadas, escribiendo a mano. De este modo se produjeron líneas de copia azul en los papeles de prueba (B) y (C) y estas líneas de copia eran claras, sin corrimientos, y la formación del color se hizo rápidamente de modo satisfactorio.
20

NOTA DE REIVINDICACIONES

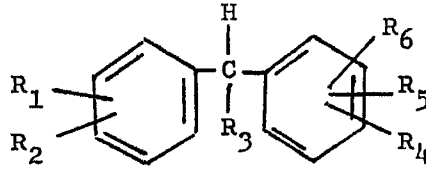
Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD., domiciliada en TOKYO (Japón), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.- Método para la preparación de un solvente para un material de inscripción sensible a la presión consistente en un compuesto normalmente líquido que tiene de 13 a 18 átomos de carbono, y que está representado por la fórmula general siguiente:

m/e

400369

- 2153



5 en la cual R_1 a R_5 son hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R_6 es hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, terc-butilo o sec-butilo y el número total de átomos de carbono de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 es 0-5, caracterizado en que, en la reacción de estireno con hidrocarburos aromáticos C_7-C_{10} , utilizando ácido sulfúrico como catalizador en un proceso continuo, la concentración de dicho ácido sulfúrico en el sistema de reacción se mantiene entre 80 y 96 %, el contenido de dicho estireno respecto a la suma de los elementos reactivos en el sistema de reacción se mantiene en 5 % del peso o menos, y la temperatura de reacción se mantiene a 30°C o menos.

15 2ª.- Método de preparación de un solvente para un material de inscripción sensible a la presión de la fórmula general de la reivindicación 1ª, en la cual R_1 y R_2 son hidrógeno; R_3 es un grupo metilo; R_4 y R_5 son hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; R_6 es un grupo alquilo elegido entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, sec-butilo y terc-butilo, siendo el número total de átomos de carbono de R_4 , R_5 y R_6 de 1-4, caracterizado en que, en la reacción del estireno con hidrocarburos aromáticos C_7-C_{10} , utilizando ácido sulfúrico como catalizador en un proceso de fabricación en tandas, se utiliza ácido sulfúrico con concentración de 75 a 90 %, y porque dicha reacción se hace a una temperatura de 30°C o inferior, bajo agitación.

25 3ª.- Método de preparación de un solvente para un material de inscripción sensible a la presión según la reivindicación 2ª, caracterizado en que se añade a continuación ácido sulfúrico con una concentración superior a 90 %, a la reacción, para producir una reacción suplementaria del estireno residual.

mle

400360

2 MAR. 1972



4^a.- Método para la preparación de un solvente destinado al material de inscripción sensible a la presión de la fórmula general de la reivindicación 1^a, en la cual R₁ y R₂ son hidrógeno; R₃ es un grupo metilo; R₄ y R₅ son hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo; R₆ es un grupo alquilo elegido entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, sec-butilo y terc-butilo, siendo el número total de átomos de carbono de R₄, R₅ y R₆ de 1-4, haciendo que el estireno reaccione con xileno o tolueno mediante ácido sulfúrico como catalizador, caracterizado en que la fracción de hidrocarburos aromáticos C₈ procedente de la refinación del petróleo que contiene más de 30 % en peso de etilbenceno, además de xileno o tolueno, es deshidrogenada para transformar dicho etilbenceno en xileno y se utiliza el producto de reacción en forma de mezcla de elementos reactivos, sin retirar el estireno producido.

5^a.- "METODO PARA LA PREPARACION DE UN SOLVENTE PARA UN MATERIAL DE INSCRIPCION SENSIBLE A LA PRESION "

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

Madrid, 2 de Marzo de 1.972

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

Victor Gil Vega