

419610

P.- 55.754 12 Dic



F 1135-K72imp
(SANKEKI)

12 DIC. 1973

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad japonesa

Int. Cl.:	C08F// D21H

establecida en 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR RESINAS DE HIDRO
CARBUROS"
(Clase Internacional C08g, D21h)

2.12.73
 esta hoja es fotocopia
 de la presentada en
 cha el 12-12-73. Se
 pu era al japonés
 exp. diente.
 M. Espinosa

419610



La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de resinas de hidrocarburos que utiliza hidrocarburos como materia prima.

Las resinas de hidrocarburos se han
5 utilizado generalmente como materia prima para material para suelos, pavimento para carreteras, pinturas, agentes para preparación de mezclas de caucho, adhesivos, y materiales estratificados moldeados. Adicionalmente, se han utilizado normalmente resinas de tre
10 mentina como ingrediente principal utilizado como agente de encolado para la fabricación del papel, pero recientemente se ha propuesto que se utilice una resina de hidrocarburos como agente de encolado para la fabricación del papel en lugar de la resina de tre
15 mentina. Se han llevado a cabo diversas investigaciones para la utilización de resinas de hidrocarburos como agentes de encolado. Por ejemplo, se ha dado a conocer la fabricación de un agente para encolado de papel con utilización de la resina de hidrocarburos,
20 mediante adición a y tratamiento de la resina de hidrocarburos con ácido insaturado y/o resina de trementina. Como una de las materias primas para la resina de hidrocarburos, se propone la utilización de una fracción de hidrocarburos insaturados que se obtiene
25 como resultado de un procedimiento de craqueo y refor



mación de petróleo, tiene un intervalo de ebullición superior a 130°C, y es rica en aromáticos. No obstante, la eficacia de encolado de la resina de hidrocarburos que se utiliza con tal fracción rica en aromáticos como materia prima, no alcanza con frecuencia la eficacia de encolado similar a la de un agente de encolado de resina de trementina reforzada dependiendo de las condiciones de fabricación del papel, aun cuando la resina de hidrocarburos se modifique por tratamiento de la misma con resina de trementina, o ácidos insaturados. En particular, la eficacia de encolado es deficiente cuando la temperatura de fabricación del papel es baja.

Estos puntos tienen gran importancia debido a que la velocidad de las máquinas de fabricación del papel va en aumento y la etapa de secado se hace cada vez más corta. Si la cantidad añadida de agente de encolado se hace mayor con objeto de conseguir un encolado duro, se produce una coagulación de la resina, y se contaminan la correa sin fin de lana y la cinta sin fin de tela metálica de la máquina de fabricación del papel.

Como se ha explicado antes, el empleo de resinas de hidrocarburos como agente para encolado del papel es todavía insatisfactorio.

2.12.73

419610



Como resultado de diversas investigaciones acerca de estos puntos, se ha encontrado ahora un procedimiento para la fabricación de resina de hidrocarburos que es industrialmente útil, mediante la
5 utilización eficaz de los hidrocarburos insaturados contenidos en una fracción hidrocarbonada que es rica en aromáticos.

Por tanto, el objeto principal de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la fabricación de resinas de hidrocarburos susceptibles de ser utilizadas como agente de encolado para papel y cartón, que tiene una eficacia
10 excelente.

El segundo objeto de la presente invención consiste en proporcionar dichas resinas de hidrocarburos cuya eficacia de encolado no disminuye ni aún cuando se utilice para el secado una temperatura superficial más baja del papel en una máquina de fabricación de papel, tal como 80°C, y que pueden proporcionar un agente de encolado excelente que no presenta
15 inconveniente alguno ni aun cuando se añade una gran cantidad del mismo para fabricar un papel de encolado duro.

Un objeto adicional de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento pa-
25



ra la fabricación del agente de encolado.

Estos objetos de la presente invención resultarán evidentes de las descripciones que siguen:

De acuerdo con la presente invención,

5 se crea un procedimiento para la fabricación de resinas de hidrocarburos que comprende incorporar hidrocarburos que hierven por encima de 130°C y que contienen de 50 a 100% en peso de hidrocarburos aromáticos que se han obtenido como subproducto de procedimientos de

10 craqueo o de reformación de petróleo, con hidrocarburos que hierven dentro del intervalo comprendido entre -15°C y 45°C, al menos una parte de los cuales está constituida por uno o más hidrocarburos insaturados, y polimerizar la mezcla resultante. Por el término

15 "hidrocarburos ricos en aromáticos" deben entenderse hidrocarburos que contienen de 50 a 100% en peso de hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos de punto de ebullición bajo a incorporar tienen preferiblemente un intervalo de ebullición comprendido entre -15°C

20 y 15°C.

Por regla general, una fracción de petróleo tal como nafta ligera, nafta pesada, y gasoil se puede craquear en un período de tiempo corto y bajo una presión relativamente baja en presencia de vapor

25 de agua a una temperatura de 500°C a 900°C. Los hi-



drocarburos derivados de tal procedimiento de craqueo con vapor de agua están constituidos usualmente por proporciones predominantes de hidrocarburos insaturados, esto es, olefinas, diolefinas e hidrocarburos aromáticos, y proporciones menores de hidrocarburos saturados, es decir, hidrocarburos parafínicos y nafténicos.

Una fracción que hierva por encima de 130°C, es decir, que tenga 8 y más átomos de carbono y que proceda de los hidrocarburos antes indicados por destilación fraccionada continua para separar una fracción que tenga de 1 a 7 átomos de carbono de aquellos, contiene grandes cantidades de hidrocarburos insaturados. Por ejemplo, una fracción que hierve desde 130°C hasta 300°C, tiene usualmente el intervalo de composiciones siguientes:

	Estireno, indeno y sus derivados	30 a 60%	en peso
	Olefinas	5 a 10%	" "
20	Aromáticos	20 a 40%	" "
	Parafinas y naftenos	10 a 20%	" "
	Diolefinas	0 a 5%	" "

En general, es posible modificar las propiedades de las resinas de hidrocarburos derivados de tales hidrocarburos que hierven por encima de 130°C y que son ricas en

419610

1201



aromáticos, por adición a las mismas de una cantidad apropiada de una fracción hidrocarbonada que hierva a temperatura más baja y que tenga menos de 7 átomos de carbono, en particular por lo que se refiere a una disminución del punto de reblandecimiento, a un aumento en el índice de bromo de las resinas formadas y a una disminución de la relación aromáticos/alifáticos en las resinas. Se ha encontrado ahora que el uso de una fracción hidrocarbonada que hierve dentro del intervalo de -15°C a 45°C , al menos una parte de la cual está constituida por uno o más hidrocarburos insaturados como componente adicional en la preparación de resinas de hidrocarburos, puede dar resinas de hidrocarburos que son sorprendentemente muy adecuadas como materia prima para agentes de encolado del papel.

Como se deduce claramente de los datos comparativos que se muestran en los Ejemplos comparativos 1 y 3 que se mencionan más adelante en esta Memoria, si se utilizan como componentes añadidos hidrocarburos de bajo punto de ebullición que hierven en un intervalo distinto del que corresponde a la presente invención, los resultados obtenidos son considerablemente inferiores a los que se obtienen cuando se utilizan resinas de hidrocarburos fabricadas por el procedimiento de la presente invención en lo que se refiere a eficacia de en-

419610



colado del papel, y por consiguiente no se puede obtener un resultado satisfactorio.

5 Como hidrocarburos de bajo punto de ebullición a utilizar como componente adicional en el procedimiento de la presente invención, es posible utilizar hidrocarburos insaturados que tienen 4 a 5 átomos de carbono tales como buteno, butadieno, penteno y pentadieno o fracciones hidrocarbonadas que contengan dichos hidrocarburos insaturados y que hiervan dentro del intervalo comprendido entre -15° y 45°C , las cuales se hayan obtenido como subproductos de procedimientos de craqueo o reformación del petróleo. Intervalos de composición típicos de tales fracciones hidrocarbonadas fácilmente asequibles que se pueden utilizar como componente adicional, son como sigue.

10

15

Olefinas	40 a 70% en peso
Diolefinas	20 a 60% en peso
Parafinas	10 a 30% en peso

20

Se prefiere particularmente utilizar una fracción hidrocarbonada que hierva dentro del intervalo de -15° a 15°C , constituida principalmente por hidrocarburos insaturados C_4 tales como buteno y butadieno.

25

La cantidad añadida más adecuada de esta

2.12.73

419610



fracción que hierve a temperatura baja puede variar dependiendo de diversas propiedades de los hidrocarburos que hierven por encima de 130°C, tales como el intervalo de ebullición, el grado de insaturación y el contenido de hidrocarburos aromáticos, así como diversas propiedades tales como intervalo de ebullición y contenido de olefinas y diolefinas de la fracción que hierve a temperatura baja a añadir, pero cuando se utiliza cada una de las fracciones que se muestran en los Ejemplos que se mencionan más adelante, es normal utilizar menos de 200 partes en peso de la fracción que hierve a temperatura baja por cada 100 partes en peso de la fracción que hierve a temperatura alta. En este caso, por ejemplo, es preferible cambiar las condiciones de polimerización con el aumento o la disminución de la cantidad añadida, dado que las condiciones de polimerización en las que la resina de hidrocarburos a utilizar como agente para encolado del papel a una eficacia de encolado preferible no son las mismas.

La polimerización en el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo por diversos métodos tales como polimerización por radicales y polimerización iónica, pero el método más normal es un método en el que se utiliza un catalizador

2.12.73

419610

125



de polimerización de tipo catiónico tal como tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, trifluoruro de boro, tetracloruro de titanio, o cloruro férrico. Estos catalizadores pueden utilizarse en los estados sólido,
5 líquido o gaseoso, pero es conveniente utilizarlos en forma de líquido. Aunque la cantidad de este catalizador puede variar, en la práctica se suele utilizar dicho catalizador en una cantidad comprendida entre 0,5 y 3,0% en peso referida al hidrocarburo insaturado utilizado como materia prima.
10

La temperatura de polimerización se puede modificar dentro de un extenso intervalo, pero la temperatura preferible es de -80 a 80°C. Con objeto de llevar a cabo la polimerización a una temperatura elevada,
15 da, es necesario utilizar un recipiente de polimerización que sea resistente a la presión.

El tiempo de polimerización, en el caso de un tipo de polimerización por cargas, está comprendido preferiblemente entre 0,5 y 10 horas, pero un período de tiempo adecuado está comprendido normalmente entre 1 y 5 horas.
20

La adición de la fracción que hierve a temperatura baja a la fracción que hierve a temperatura alta se puede realizar antes, después o al mismo tiempo de la adición del catalizador a la fracción que hierve
25

2.12.73

419610



a temperatura alta, o bien la fracción que hierve a temperatura baja a la que se añadió ya una parte del catalizador se puede añadir a la fracción que hierve a temperatura alta, pero en cualquier caso puede
5 obtenerse una resina de hidrocarburos que posee una cualidad de encolado excelente por regulación adecuada del tiempo de polimerización y de la cantidad de catalizador.

El líquido de reacción en el que se
10 completa la polimerización contiene generalmente una adición de álcali acuoso o álcali alcohólico para descomponer y desactivar el catalizador, y después de ello, el producto de la reacción tratado con álcali se lava con agua o con agua que contiene una pequeña cantidad de alcohol. En dicho momento, el producto líquido de la reacción se calienta para separar
15 del mismo la fracción que hierve a temperatura baja que no ha reaccionado, en forma de gas. Se obtiene un líquido transparente de color amarillo pálido. El
20 líquido de reacción que se obtiene en forma de un líquido transparente de color amarillo pálido, se somete a destilación de eliminación de ligeros a presión reducida para obtener la resina de hidrocarburos que constituye el producto como residuo.

25 El procedimiento de polimerización de



acuerdo con la presente invención se puede llevar a
cabo por una operación de tipo por cargas, pudiendo
utilizarse también una operación de tipo continuo.
Las resinas de hidrocarburos que se obtienen por es-
tos métodos de polimerización se utilizan satisfacto-
riamente como agentes de encolado.

La presente invención se ilustra por
los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes, en
los cuales las partes y los porcentajes están expre-
sados en peso.

EJEMPLO 1:

100 partes de una fracción hidrocar-
bonada que se obtuvieron en una operación de craqueo
con vapor de agua de petróleo, que tenían un interva-
lo de ebullición de 130° a 240°C y que contenían 52%
de estireno, indeno y sus derivados, 39% de otros
aromáticos, 3% de olefinas, menos de 1% de diolefinas
y 5% de parafinas y naftenos, se mezclaron con 20 par-
tes de una fracción hidrocarbonada que tenía un inter-
valo de ebullición de -10° a 15°C y que contenía 34%
de olefinas; 42% de diolefinas y 24% de parafinas.
Se añadió a la mezcla 1% de complejo de trifluoruro
de boro-fenol como catalizador, y se polimerizó luego
la mezcla a 30°C durante 3 horas.



Se añadió al líquido de reacción 10% de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%, y se calentó después a la temperatura de 80°C y a la presión atmosférica. En este momento, se separaron en forma de gas 6 partes de fracción que hervía a temperatura baja, que no habían reaccionado.

El producto de la reacción se lavó tres veces con agua caliente a 50°C, y después de ello se calentó a 180°C a una presión reducida de 5 mm de mercurio para eliminar la materia que no había reaccionado y los polímeros de peso molecular bajo. Como resultado, se obtuvieron 54 partes de una resina de hidrocarburos de color amarillo pálido.

15

EJEMPLO 2:

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 10 partes de una fracción hidrocarbonada que tenía un intervalo de ebullición de -10°C a 0°C y que contenía 31% de olefinas, 54% de diolefinas y 15% de parafinas; y se obtuvieron 52 partes de resina de hidrocarburos. En este caso, se separaron 2,5 partes de gas.

20

EJEMPLO 3:

25

Se repitió el procedimiento descrito

419610



5 en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 35 partes de una fracción hidrocarbonada que tenía un intervalo de ebullición de -15° a 10°C y que contenía 28% de olefinas, 42% de diolefinas y 30% de parafinas. Se obtuvieron 59 partes de resina de hidrocarburos. En este caso, se separaron 14 partes de gas.

EJEMPLO 4:

10 Se mezclaron 100 partes de los hidrocarburos que hervían a temperatura alta descritos en el Ejemplo 1 con 100 partes de los hidrocarburos que hervían a temperatura baja descritos en el Ejemplo 3. Se añadió a la mezcla 1% de complejo trifluoruro de boro-éter etílico como catalizador, y se polimerizó a la temperatura de -50°C durante 5 horas. Se añadió al líquido de polimerización solución metanólica de hidróxido de sodio al 10% en una proporción del 10% basada en la mezcla de hidrocarburos utilizada como materia prima.

20 Después de agitar la mezcla durante 5 minutos, se elevó la temperatura de la mezcla a la temperatura ambiente y se añadió a la misma 10% de agua, calentándose luego la mezcla a una temperatura de 80°C . Las operaciones adicionales se realizaron como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron

25

419610



81 partes de resina de hidrocarburos. En este caso, se separaron 35 partes de gas.

EJEMPLO 5:

5 Se mezclaron 100 partes de la fracción hidrocarbonada que hervía a temperatura alta que se ha descrito en el Ejemplo 1, con 30 partes de hidrocarburos que contenían 58% de olefinas y 42% de parafinas y que se obtuvieron por eliminación de las

10 diolefinas a partir de una fracción hidrocarbonada que hervía entre -10° y 15°C , tal como la utilizada en el Ejemplo 1. Por la misma operación descrita en el Ejemplo 1, se obtuvieron 48 partes de resina de hidrocarburos. En este caso, se separaron 18 partes

15 de gas.

EJEMPLO 6:

Se mezclaron 100 partes de la fracción hidrocarbonada que hervía a temperatura alta que se ha descrito en el Ejemplo 1 con 30 partes de

20 fracción hidrocarbonada que tenía un punto de ebullición de -15° a 45°C y que contenía 52% de olefinas, 30% de diolefinas y 18% de parafinas. Por la misma operación que se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 52 partes de resina de hidrocarburos. En

25 este caso, se separaron 6,5 partes de gas.

419610



EJEMPLO 7:

100 partes de la fracción hidrocar-
bónica que hervía a temperatura alta que se ha des-
crito en el Ejemplo 1 se mezclaron con 20 partes de
5 una fracción hidrocarbonada que tenía un intervalo
de ebullición de 0° a 45°C y que contenía 48% de ole-
finas, 32% de diolefinas y 20% de parafinas. Por
la misma operación que se ha descrito en el Ejemplo
1, se obtuvieron 54 partes de resina de hidrocarburo-
10 ros. En este caso, se separaron 7 partes de gas.

EJEMPLO COMPARATIVO 1:

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que
no se utilizó la fracción hidrocarbonada que hervía
15 a temperatura baja. Se obtuvieron así 44 partes de
resina de hidrocarburos.

EJEMPLO COMPARATIVO 2:

100 partes de la fracción hidrocar-
20 burada que hervía a temperatura alta que se ha
descrito en el Ejemplo 1, se mezclaron con 20 par-
tes de fracción hidrocarbonada que tenía un interva-
lo de ebullición de 60 a 100°C y que contenía 31%
de olefinas, 8% de diolefinas, 18% de parafinas y
25 43% de aromáticos. Por la misma operación que se ha

419610

120



descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 50 partes de resina de hidrocarburos.

EJEMPLO COMPARATIVO 3:

5 100 partes de la fracción hidrocar-
bonada que hervía a temperatura alta que se ha des-
crito en el Ejemplo 1 se mezclaron con 70 partes de
una fracción hidrocarbonada que tenía un punto de
ebullición de 60 a 100°C como se ha descrito en el
10 Ejemplo Comparativo 2. La polimerización se llevó
a cabo a la temperatura de 0°C durante 3 horas. Por
la misma operación que se ha descrito en el Ejemplo
1, se obtuvieron 63 partes de resina de hidrocarbu-
ros.

15 Las propiedades de las resinas de hi-
drocarburos que se obtuvieron en los Ejemplos y Ejem-
plos Comparativos arriba indicados se muestran en
la Tabla 1.

20

2.12.73

419610



TABLA 1

Propiedades de las resinas de hidrocarburos obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos arriba indicados.

	Ejemplos							Ejemplos Comparativos		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
Punto de reblandecimiento (°C) * 1	70	75	67	69	55	72	65	81	73	70
Color * 2	12	12	12	10	12	12	11	12	14	12
Indice de bromo * 3	51,2	45,0	58,0	82,8	37,2	50,5	59,4	32,0	44,5	52,2
Indice de acidez * 4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,6
Indice de saponificación * 4	2,3	1,7	2,2	1,9	2,0	1,9	2,0	1,9	2,8	3,3
Peso molecular medio * 5	620	650	600	900	620	680	690	730	590	690

* 1 El punto de reblandecimiento se determinó por el método "del anillo y la bola" de acuerdo con JIS (Normas Industriales para propano) K 2531, que es semejante a ASTM E 28-58T.

419610



- 5
- ✕ 2 El color está expresado en Número Gardner.
 - ✕ 3 El índice de bromo se determinó por JIS K 8006, que es semejante a ASTM D 1158-57 T.
 - ✕ 4 El índice de acidez y el índice de saponificación se determinaron por JIS K 5902, que es semejante a ASTM D 465 - 59.
 - ✕ 5 El peso molecular medio se determinó por el método crioscópico.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para fabricar resinas de hidrocarburos que comprende mezclar hidrocarburos que hierven por encima de 130°C y que

25
2.12.73

ME

419610



5 contienen de 50 a 100% en peso de hidrocarburos aromáticos que se han obtenido como subproducto de procedimientos de craqueo o de reformación de petróleo, con hidrocarburos que hierven en el intervalo de -15°C a 45°C, al menos una parte de los cuales está constituida por uno o más hidrocarburos insaturados, y polimerizar la mezcla resultante.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los hidrocarburos que hierven a temperatura baja que se incluyen en la mezcla tienen un punto de ebullición comprendido en el intervalo de -15°C a 15°C.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los hidrocarburos que hierven a temperatura baja están constituidos principalmente por buteno y/o butadieno.

20 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la cantidad del hidrocarburo que hierve a temperatura baja es menor que 200% en peso basada en la cantidad utilizada del hidrocarburo que hierve por encima de 130°C.

25 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización catiónico.

2.12.73

ME

419610



6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -80°C y 80°C .

7ª.- Un procedimiento para fabricar resinas de hidrocarburos.

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

La presente Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 DIC. 1973

P.A.

Alfonso
Diez Cts
Diez

2.12.73

JGM/.

JGM