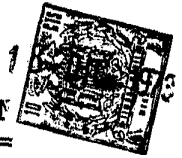


1er. CERTIFICADO DE ADICION

=====
Case No. 23.929.
=====



421576

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
nº 401.191, presentada el 25 de marzo de 1.972, por:
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TERPINOLENO Y DIPENTENO.

=====

Solicitante: ARIZONA CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 111 West 50th Street, New York, New York, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la isomerización de terpeno. Más particularmente, se relaciona con la producción de dipenteno y terpinoleno por isomerización de terpenos, tales como

5. turpentina, α -pineno ó β -pineno, calentándolos en pre-



sencia de una mezcla catalítica selectiva. En particular, se relaciona con la isomerización de α -pineno ó surpentina por medio de una mezcla catalítica de yodo y de zeolita 13X de sodio o de potasio activada, para obtener dipenteno

5. en un buen rendimiento y pureza.

Esta invención es una mejora de la invención descrita en la solicitud de patente española nº de serie 401.191, presentada el 25 de marzo de 1.972.

10. La invención descrita en la solicitud de patente española nº 401.191, describe la isomerización de un terpeno en presencia de un catalizador de tamiz molecular de zeolita sin tratar del tipo 13X. Se ha encontrado ahora que el sistema catalítico puede mejorarse mediante varios tratamientos.

15. El dipenteno es un artículo importante del comercio y existe una gran demanda para la producción de resinas terpénicas empleadas en revestimientos por fusión en caliente, adhesivos sensibles a la presión y similares. Sin embargo, en la técnica anterior, se han descrito muchos ejemplos para la fabricación de dipenteno por isomerización de α -pineno. Así, en la Patente USA No. 2.382.641 de

20. Kharasch y Reynolds, se describe la conversión de α -pineno opticamente activo a limoneno el cual es la forma opticamente activa de dipenteno, mediante calentamiento con un ácido orgánico, tal como ácido benzoilbenzónico o ácido salicílico, en presencia de una amida, tal como formamida o acetamida, a temperaturas comprendidas entre 140 y 200°C, durante 15 a 50 horas. Desafortunadamente, este proceso no es del todo satisfactorio puesto que implica la utilización

25. de cantidades sustanciales de ácidos y amidas orgánicas co

30.



5. tosas así como unos tiempos extremadamente largos para llevar a cabo la isomerización. En adición, en la Patente No. 3.140.322 de Frilette y Weisz, se describe el empleo de zeolita 10X para reducir la formación de polímero en la isomerización de α -pineno, para producir canfeno como producto principal.

10. En la discusión de la actividad de los tamices moleculares 13X en la Revista de American Chemical Society, Vol. 64, p. 382, los autores establecen que el α -pineno no experimentará ninguna reacción cuando se refluje con la forma Na^+ (la forma 13X), pero cuando se refluje con la sal cálcica se convierte extensivamente a canfeno.

15. Derfer y Bordenca, en la Patente USA No. 3.270.075 describen la isomerización de α -pineno para producir un isomerizado rico en dipenteno, con una zeolita 10X ó 13X, a una temperatura de aproximadamente 65°C. Sin embargo, las patentes aconsejan específicamente no utilizar temperaturas superiores. Por ejemplo, en la columna 8, línea 24 y siguientes, se establece que cuando se utilizan temperaturas de aproximadamente 135 a 154°C, se produce considerablemente más canfeno y en muchos casos llega a ser el producto predominante. Además, las patentes establecen, en el ejemplo 1, columna 6, línea 20 y siguientes, que cuando el α -pineno se trata a 150°C con un catalizador de tamiz molecular 13X, el isomerizado obtenido resulta contener solo un 10 % del producto deseado, en especial, dipenteno.

30. El proceso de la presente invención se distingue de los anteriores ya que evita el empleo de cantidades sustanciales de ácidos y amidas orgánicas costosas, efectuándose la isomerización en 0,5 - 16 horas aproximadamente,

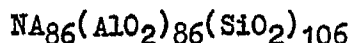


con lo cual se obtienen excelentes rendimientos de dipenteno.

- Por consiguiente, constituye un objeto principal de esta invención, proporcionar un procedimiento directo para la producción de dipenteno a partir de α -pineno o turpentina, en elevado rendimiento y en un periodo de tiempo relativamente corto. Otro objeto consiste en producir un isomerizado que contiene terpinoleno que puede ser separado en cantidades comercialmente útiles mediante destilación fraccionada. Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento en el cual se reduce al mínimo la cantidad de producto indeseable. Estos y otros objetos de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.
5. turpentina, en elevado rendimiento y en un periodo de tiempo relativamente corto. Otro objeto consiste en producir un isomerizado que contiene terpinoleno que puede ser separado en cantidades comercialmente útiles mediante destilación fraccionada. Otro objeto consiste en proporcionar un procedimiento
10. to en el cual se reduce al mínimo la cantidad de producto indeseable. Estos y otros objetos de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

- De acuerdo con el proceso de esta invención, se ha encontrado que pueden obtenerse elevados rendimientos de dipenteno isomerizando pineno o turpentina a temperaturas de
15. 140 a 200°C aproximadamente, empleando una mezcla catalítica de yodo-zeolita 13X de potasio, en cantidades del orden de 0,1 a 10 % aproximadamente, o bien un catalizador de zeolita 13X ó 13Y tratada con ácido. Procediendo de esta forma, se
20. forman cantidades mayores de dipenteno, a la vez que se forman cantidades menores de terpinoleno y canfeno como subproductos. Convenientemente, la mezcla catalítica puede ser fácilmente regenerada para su ulterior empleo.

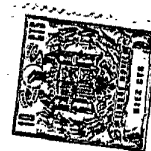
- La forma potasio de la zeolita 13X se prepara a partir de la correspondiente forma sódica ya conocida. Esta última se caracteriza como un tamiz molecular que tiene la estructura:
- 25.



- y posee un diámetro de poro eficaz de aproximadamente 13
30. ⁰Angstroms. Para preparar la forma potásica del tamiz molecu-



- lar 13X, se pone en contacto la forma sódica del tamiz molecular 13X con una cantidad suficiente de una solución acuosa de un haluro de potasio, tal como cloruro de potasio, bromuro de potasio o yoduro de potasio, para reemplazar las iones sodio por iones potasio. El tamiz molecular 13X tratado, resultante, se lava a continuación con agua y se seca. Al catalizador así obtenido se añade entonces, antes o durante la isomerización, de 0,0025 a 10 % aproximadamente de yodo, basado en el peso del catalizador de potasio.
- 5.
10. El tamiz potásico (tamiz K) y otros tamices de metales alcalinos, tales como los tamices de litio, cesio y rubidio, pueden prepararse adicionalmente sometiendo los correspondientes tamices 13X ó 13Y a una reacción de metátesis. En general, todos los tamices, bien del tipo X o bien del tipo Y, son activados tratando una lechada acuosa con un ácido inorgánico, tal como ácido carbónico (o su anhídrido, dióxido de carbono), ácido clorhídrico diluido, ácido nítrico, ácido fosfórico o un ácido orgánico, tal como ácido p-toluenosulfónico, para obtener una lechada que tiene un pH comprendido entre 5 y 10 aproximadamente. La lechada así tratada se filtra entonces y el tamiz activado así obtenido se seca por medios convencionales. El método de secado no es crítico en tanto en cuanto se retenga un contenido en agua del 1-6 %. El tamiz así obtenido está listo para utilizarse como catalizador en la isomerización selectiva de los terpenos anteriormente mencionados, los cuales, y según la práctica de la presente invención, incluyen α -pineno, β -pineno y turpentina.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El proceso de isomerización de la presente invención se efectúa en general a temperaturas de 140 a 200°C.

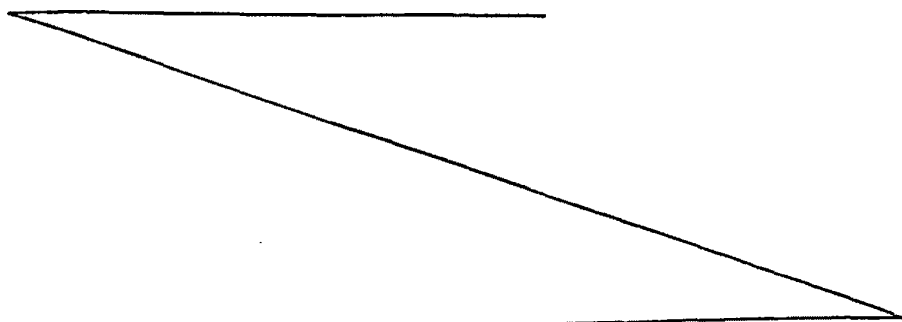


Las temperaturas de reacción preferidas son del orden de 150 a 175°C. En general, se utilizan tiempos de reacción comprendidos entre 0,5 y 15 horas. El proceso puede efectuarse tanto discontinua como continuamente y bajo presión atmosférica, superatmosférica o subatmosférica. Se ha encontrado que la reacción de isomerización procede a una velocidad significativamente más rápida cuando el catalizador zeolítico ha sido mezclado con yodo elemental o tratado con ácido.

10. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

EJEMPLO 1

15. En un matrás de fondo redondo, de tres cuellos, de 500 ml, se cargan 100 g de α -pineno, 1 g de catalizador de tamiz molecular 13X de potasio, intercambiador de iones, seco, y 20 mg de yodo elemental. La mezcla de reacción se protege con una atmósfera de nitrógeno y se agita con un agitador mecánico. Esta mezcla de reacción se calienta rápidamente a reflujo y se mantiene a una temperatura de 157 a 20. 175°C, en el transcurso de la isomerización. Se extraen periódicamente 4 partes alicuotas que se cromatografían, indicando una conversión del 65 % aproximadamente a dipenteno, en el espacio de 2,5 horas aproximadamente. Los datos obtenidos se registran en la siguiente Tabla 1:





T A B L A I
COMPOSICION DE ISOMERIZACION (ANALISIS)

<u>Tiempo de reacción (en horas)</u>	<u>α-Pineno (%)</u>	<u>Canfeno (%)</u>	<u>α-Terpineno (%)</u>	<u>Dipenteno (%)</u>	<u>γ-Terpineno (%)</u>	<u>Terpinoleno (%)</u>
0,5	60,1	8,5	0,3	27,2	0,5	2,1
1,0	35,6	12,4	0,7	45,7	0,8	3,6
1,5	22,0	14,7	1,0	55,5	1,0	4,6
2,5	8,7	16,6	1,4	64,8	1,2	6,1

EJEMPLO 2

Empleando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 anterior, a excepción de que no se añade yodo a la forma potásica del catalizador de tamiz molecular 13X, se isomeriza una muestra de 100 g de α -pineno. El análisis de 5 partes alícuotas de esta reacción, se registra en la siguiente Tabla II. Podrá observarse que se forma un 64,5% de dipenteno solamente después de unas 94 horas tras el comienzo de la reacción de isomerización.

T A B L A II
COMPOSICION DE ISOMERIZACION (ANALISIS)

<u>Tiempo de reacción (en horas)</u>	<u>α-Pineno (%)</u>	<u>Canfeno (%)</u>	<u>α-Terpineno (%)</u>	<u>Dipenteno (%)</u>	<u>γ-Terpineno (%)</u>	<u>Terpinoleno (%)</u>
27,5	57,3	8,4	0,2	30,5	0,4	1,9
44	41,0	11,0	0,4	42,7	0,5	2,8
56	32,7	12,3	0,4	49,8	0,6	3,3
69	17,9	14,0	0,8	60,7	0,9	4,5
94	13,6	14,1	0,9	64,5	0,8	5,0

EJEMPLO 3

En un reactor de 2.250 litros, se cargan 900 kg de



5. α -pineno comercial y 16,65 kg de la forma potásica húmeda del tamiz molecular 13X. La mezcla heterogénea resultante se calienta a reflujo y los vapores se llevan a un condensador y se reciclan a través de un separador de agua. La temperatura de flujo se mantiene para secar de este modo el catalizador de tamiz. El catalizador seco y la lechada de α -pineno se enfrían entonces a 50°C aproximadamente, a cuya temperatura se añaden 0,18 kg de yodo elemental. La mezcla se calienta de nuevo a reflujo y se mantiene a reflujo durante la isomerización. Se extraen partes alicuotas que se cromatografían para monitorizar el transcurso de la isomerización. En la siguiente Tabla III, se registra el análisis de 4 partes alicuotas de la reacción. Podrá observarse que después de unas 3,3 horas, se forma un 61,3 % de dipenteno.
- 10.
- 15.

T A B L A I I I
COMPOSICION DE LOS ISOMERIZADOS^a (Análisis)

Tiempo de reacción (en horas)	α -Pineno (%)	Canfeno (%)	α -Terpi- neno (%)	Dipenteno (%)	γ -Terpineno (%)	Terpinoleno (%)
0,5	82,6	4,4	0,2	10,0	0,2	0,8
1,3	60,9	8,4	0,5	26,5	0,5	2,1
2,2	30,2	13,4	0,9	49,4	0,8	4,1
3,3 ^(a)	12,5	14,6	1,3	61,3	1,1	6,0

(a) - Se formó menos de 1 % de compuestos de elevado punto de ebullición o polímero.

- El producto final se enfría y se enlecha con 305,1 kg de agua. La lechada heterogénea resultante se filtra y la torta de catalizador se lava con 337,5 kg más de agua.
20. El filtrado se separa para recuperar el isomerizado.

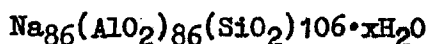


El catalizador de tamiz hidratado se recupera y recicla. La mezcla catalítica de yodo-intercambiador de iones potásico puede reciclarse después de 10 isomerizaciones con ninguna pérdida significativa de actividad.

5.

EJEMPLO 4

Se enlechan 10 partes de un tamiz que tiene la fórmula:



10. en 100 partes de agua. El pH de la lechada acuosa, antes de su ajuste, es de 11,1. La lechada se ajusta a continuación a un pH de 6,4, pasando una corriente de dióxido de carbono gaseoso sobre la superficie de la mezcla vigorosamente agitada. La mezcla se filtra y los sólidos filtrados resultantes se secan entonces sustancialmente durante 18 horas a
15. 230°C. Su actividad hacia el α -pineno se determina del siguiente modo: en un recipiente de reacción adecuado se cargan 100 partes de α -pineno y 1 parte del tamiz activado anteriormente preparado. Esta mezcla se protege con nitrógeno y se agita con un agitador magnético. La mezcla obtenida
20. se calienta rápidamente y se mantiene a reflujo, a temperaturas del orden de 157-173°C, en el transcurso de la isomerización. Los datos obtenidos se registran en la siguiente Tabla.

T A B L A IV

pH de la lechada acuosa	Conversión (en %)	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)					Velocidad de conversión $\frac{k(\text{min}^{-1})}{\% \text{ catalizador} \times 10^{-4}}$
		GA ¹	DI ²	$\alpha + \gamma$ TER ³	TERP ⁴		
11,1 (sin tratar)	85,5	19,6	66,7	3,9	9,3	190,0	
6,4 (tratada)	86,8	19,9	48,7	13,2	17,2	2500,0	



donde 1 es canfeno

2 es dipenteno

3 es terpineno, y

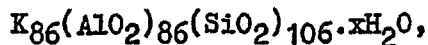
4 es terpinoleno

5. Se obtienen resultados similares cuando se incorporan 2 partes de tamiz activado como el anteriormente definido o sustituyendo el β -pineno por α -pineno.

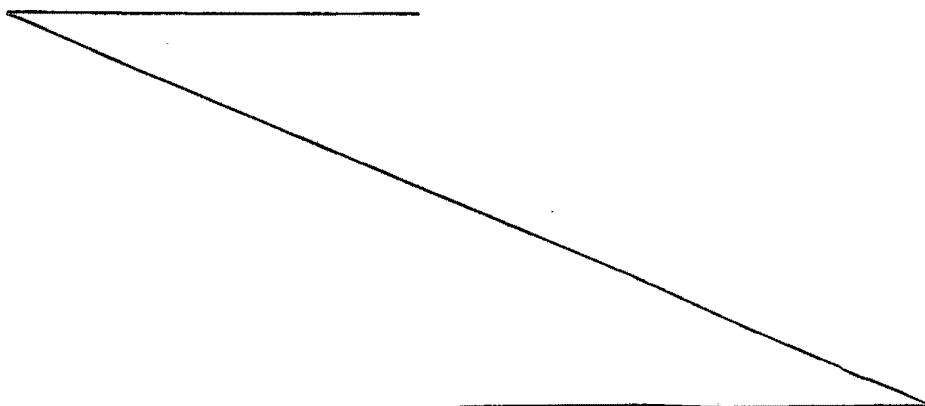
EJEMPLO 5

Activación del tamiz K-X con HCl acuoso

10. Se enlechan 10 partes de un tamiz que tiene la fórmula:



15. anteriormente preparado por metatesis a partir del tamiz 13X y de cloruro potásico, en 100 partes de agua, para dar una mezcla que tiene un pH de 10,7. Una pequeña parte alicuota de esta lechada se extrae para su ensayo. El pH de la lechada restante se ajusta con ácido clorhídrico 0,5N y se extraen partes alicuotas a diversos niveles de pH. Todas las partes alicuotas así obtenidas son filtradas y los sólidos filtrados resultantes se secan durante 18 horas a 230°C. Estos sólidos son ensayados con respecto a sus actividades hacia el α -pineno, del mismo modo que el descrito en el ejemplo 1 anterior. Los datos obtenidos se registran en la siguiente Tabla.





T A B L A V

pH de la lechada acuosa	Conversión (en %)	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)				Velocidad de conversión $\frac{k(\text{min}^{-1})}{\% \text{ catalizador} \times 10^{-4}}$
		CA ¹	DI ²	$\alpha + \gamma$ TER ³	TERP ⁴	
10,7 (sin tratar)		Reacción no medible				
7,0	89,9	16,9	74,1	0,8	5,9	12,0
6,0	93,7	17,9	72,8	0,4	6,3	41,0
5,0	78,1	23,3	65,6	1,5	7,6	40,0

donde 1 es canfeno,

2 es dipenteno,

3 es terpineno, y

5. 4 es terpinoleno.

Se obtienen resultados similares utilizando β -pineno o turpentina en lugar de α -pineno.

EJEMPLO 6

Preparación del tamiz K-X activado con dióxido de carbono

10. Se enlechan 10 partes del tamiz KX, preparado por metatesis a partir de 13X comercial y KCl como en el ejemplo 5 anterior, en 100 partes de agua y el pH de la lechada se ajusta al nivel deseado de pH como se indica en la siguiente Tabla, alimentando una corriente de dióxido de carbono gaseoso por encima de la superficie de una mezcla rápidamente agitada. Se extraen muestras en cada nivel de pH indicado, se filtran y los sólidos filtrados resultantes se secan durante 18 horas a 230°C, determinándose su actividad hacia el α -pineno como en el ejemplo 1 anterior. Los resultados son los siguientes.
- 15.
- 20.



T A B L A VI

pH de la lechada acuosa	Conversión (en %)	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)				Velocidad de conversión $\sqrt{k(\text{min}^{-1})/\% \text{ catalizador} \times 10^{-4}}$
		CA ¹	DI ²	$\alpha + \gamma$ TER ³	TERP ⁴	
10,7		Reacción no medible				
8,0	51,3	16,7	75,5	0,4	5,1	4,3
7,0	69,6	17,0	75,1	0,4	5,2	10,0
6,0	84,3	19,2	74,2	0,6	5,4	19,0

- donde 1 es canfeno,
 2 es dipenteno,
 3 es terpineno, y
 5. 4 es terpinoleno.

EJEMPLO 7

Preparación de un tamiz Rb-X activado con HCl acuoso

Se repite en todos sus detalles el procedimiento del ejemplo 6, excepto que el cloruro de potasio se reemplaza por cloruro de rubidio y el catalizador de tamiz molecular Rb-X se ajusta, por medio de ácido clorhídrico 0,5N, a un nivel de pH deseado, como se indica en la siguiente Tabla. La Tabla VII resume los resultados de la isomerización.

T A B L A VII

pH de la lechada acuosa	Conversión (en %)	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)				Velocidad de conversión $\sqrt{k(\text{min}^{-1})/\% \text{ catalizador} \times 10^{-4}}$
		CA ¹	DI ²	$\alpha + \gamma$ TER ³	TERP ⁴	
10,5		Reacción no medible				
7,3	90,3	21,6	64,4	2,0	10,7	20,0

- donde 1 es canfeno,
 2 es dipenteno,
 3 es terpineno, y
 4 es terpinoleno.

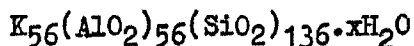


Se obtienen resultados similares cuando el cloruro de rubidio del ejemplo anterior es sustituido por cloruro de cesio.

EJEMPLO 8

5. Empleo de un tamiz molecular K-Y

En un recipiente de reacción adecuado, equipado con agitador y termómetro, se añaden 100 partes de α -pineno y 2 partes de un tamiz molecular que tiene la fórmula:



10. correspondiente a un tamiz K-Y y que previamente ha sido ajustado a varias actividades por medio de ácido clorhídrico 0,5 N. La mezcla se protege con nitrógeno, se agita con un agitador magnético y se calienta rápidamente a la temperatura de reflujo, manteniéndose en este valor, en el transcurso de la isomerización. En la siguiente Tabla se registran los rendimientos del dipenteno deseado y la velocidad a la cual se obtiene el producto deseado.
- 15.

T A B L A VIII

pH de la lechada acuosa	Conversión (en %)	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)				Velocidad de conversión $\frac{k(\text{min}^{-1})/\% \text{ catalizador} \times 10^{-4}}{\text{min}}$
		CA ¹ Reacción	DI ² no	+ TER ³ medible	TERP ⁴	
10,7 (sin tratar)						
10,0	22,5	18,7	75,9	0,4	2,2	6,8
9,6	83,5	19,2	75,2	0,6	4,6	50,8
9,0	92,8	17,7	72,1	3,1	7,1	340,0
6,0	97,3	17,3	59,9	2,9	12,5	4100,0

donde 1 es canfeno,
2 es dipenteno,
3 es terpineno, y
4 es terpinoleno.



EJEMPLO 9

Repitiendo el ejemplo 8 en todos sus detalles, a excepción de que se trata un tamiz molecular A-Y con dióxido de carbono antes de la isomerización, se obtienen los datos registrados en la siguiente Tabla IX.

T A B L A IX

pH de la lechada acuosa	Conversión (%)	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)				Velocidad de conversión $\frac{k(\text{min}^{-1})}{\% \text{ catalizador}} \times 10^{-4}$
		CA ¹	DI ²	$\alpha + \gamma$ TER ³	TERP ⁴	
10,3	Reacción	no		medible		
9,0	84,4	18,4	71,6	2,9	6,9	4,6
8,0	92,0	18,8	69,1	4,0	7,9	69,0
7,0	86,6	19,4	66,9	4,8	8,5	670,0
6,0	86,8	19,6	65,1	5,9	9,1	1300,0

donde 1 es canfeno,
 2 es dipenteno,
 3 es terpineno, y
 4 es terpinoleno.

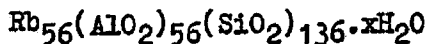
10.

EJEMPLO 10

Empleo del tamiz Rb-Y

Se enlechan 10 partes de un tamiz Rb-Y correspondiente a la fórmula:

15.



previamente preparado por metatesis de un tamiz NaY y RbCl, en 100 partes de agua y el pH de la lechada se ajusta por medio de dióxido de carbono gaseoso a un pH de 5,65. La mezcla se filtra entonces y los sólidos así obtenidos se secan durante 18 horas a 230°C, evaluándose como catalizador, como

20.



en el ejemplo 1 anterior, para la isomerización de α -pineno. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla X.

T A B L A X

pH de la lechada acuosa	Conversión %	Rendimiento basado en pineno consumido al nivel indicado de conversión (en %)				Velocidad de conversión /k(min ⁻¹)/% catalizador x 10 ⁻⁴
		<u>CA</u> ¹	<u>DI</u> ²	<u>$\alpha + \gamma$ TER</u> ³	<u>TERP</u> ⁴	
10,3 (sin tratar)		Reacción	no	medible		
5,65	92,0	16,9	76,1	1,1	5,4	220,0

donde 1 es canfeno,

5.

2 es dipenteno,

3 es terpineno, y

4 es terpinoleno

10. Una ventaja significativa del presente procedimiento consiste en que se presenta una velocidad de conversión más rápida de una alimentación de pineno a dipenteno, cuando se utiliza cualquiera de los catalizadores activados anteriormente descritos, en comparación con la utilización de catalizadores sin tratar per se.

N O T A
=====

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los Nos. de serie y fechas siguientes:

20.

316.147 de 18 de diciembre de 1.972 y 335.843 de 26 de febrero de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que



conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita 1er. Certificado de Adición, en España, sobre:

5. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 401.191, presentada el 25 de marzo de 1.972, por: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE TERPINOLENO Y DIPENTENO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 401.191, presentada el 25 de marzo de 1.972, por: Procedimiento para la producción de terpinoleno y dipenteno, en donde se isomeriza una alimentación que contiene pineno a una temperatura de 140 a 200°C aproximadamente, en presencia de un catalizador de tamiz molecular, derivado de uno de los tipos 13X ó 13Y, conteniendo un catión de metal alcalino; caracterizadas porque comprenden tratar el catalizador mediante (a) ajuste de una lechada acuosa del catalizador a un pH de 5 a 10 aproximadamente ó b) adición de una cantidad suficiente de yodo elemental al catalizador para producir una mezcla que contiene de 0,0025 a 10 % aproximadamente de yodo, basado en el peso del catalizador de metal alcalino.

15. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha alimentación es predominantemente α -pineno.

25. 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque la temperatura es de 150 a 175°C aproximadamente.

30. 4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el catalizador está presente en una cantidad de 0,1 a 2 % aproximadamente, basado en el peso de la alimenta-



ción.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la lechada acuosa del catalizador se ajusta a un pH de 6.

5. 6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la mezcla catalítica de zeolita 13X potásica-yodo está presente en una cantidad del 2 %, basado en el peso de la alimentación.

10. 7.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 401.191, presentada el 25 de marzo de 1.972, por: Procedimiento para la producción de terpinoleno y dipenteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 DIC. 1973

ARIZONA CHEMICAL COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández