



Inventor: CIOG, COGF

PATENTE
DE
INVENCION

421682

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE PETROLEO",
a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R.
S.p.A., residente en 33, Via Grazioli, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de resinas de petróleo. Mas concretamente, el invento se refiere a un procedimiento en el que las fracciones insaturadas de petróleo se someten a tratamientos preliminares para producir mezclas de hidrocarburos insaturadas aptas para reacciones de polimerización en la producción de resinas de petróleo. El invento se refiere, asimismo, a las resinas de petróleo obtenidas con dicho procedimiento.
- 5.
10. Sabido es que las resinas de petróleo o las resinas



- de hidrocarburos del petróleo pueden producirse de ciertas fracciones de hidrocarburos obtenidas de los tratamientos para el refinado del petróleo, que contienen mezclas de olefinas y diolefinas. En particular, estas fracciones de hidrocarburos se someten a polimerización utilizando catalizadores del tipo de Friedel-Crafts. Particularmente útiles para esta finalidad son las fracciones de hidrocarburos obtenidas mediante tratamientos de pirólisis en presencia de vapor de agua. Por ejemplo, las fracciones relativamente pesadas del petróleo, tales como las naftas y los gasoils, se someten a pirólisis con presiones relativamente bajas y temperaturas comprendidas entre 550 y 850°C en presencia de vapor de agua. Además, con tiempos de contacto relativamente cortos se obtienen, entre otras sustancias, productos que son ricos en olefinas y diolefinas con 5 a 10 átomos de carbono por molécula. Mas concretamente, las mezclas líquidas de hidrocarburos obtenidas después de la separación de los productos de la pirólisis de la nafta en presencia de vapor de agua hierven a una temperatura comprendida entre 30 y 300°C y contienen elevadas cantidades de olefinas, diolefinas y compuestos aromáticos y reducidas cantidades de compuestos parafínicos. Las resinas de hidrocarburos de petróleo obtenidas por la polimerización directa de estas mezclas de hidrocarburos con catalizadores de Friedel-Crafts tienen puntos de fusión inferiores a los deseados y su grado de insaturación es también algo elevado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En el arte anterior se han llevado a cabo tentativas para obtener resinas de petróleo mejoradas separando fracciones elegidas de mezclas de hidrocarburos obtenidas



del procedimiento de refinado del petróleo y polimerizando luego las fracciones elegidas. Para esta finalidad se han utilizado, fundamentalmente, la destilación o la extracción del disolvente. Sin embargo, estos métodos no han permitido la

5. separación satisfactoria de las fracciones que, al someterse a polimerización, produzcan resinas de petróleo con todas las características deseables. El procedimiento de destilación no permite la completa separación de los constituyentes que son indeseables en la reacción de polimerización. Por otra
10. parte, tampoco se ha hallado disolvente o mezcla de disolventes que sea suficientemente selectivo para permitir una completa separación de dichos constituyentes indeseables.

En resumen, si bien los métodos descritos permiten mejorar varias características de las resinas de petróleo,

15. no permiten que se eleve el punto de fusión hasta un nivel deseado y no les confieren características de color totalmente satisfactorias.

- Además, los procedimientos del arte anterior resultan tan gravosos que producen un efecto adverso sobre la economía del procedimiento para la producción de resinas de petróleo.
- 20.

- Un objeto del invento consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de resinas de petróleo que supere las desventajas del arte anterior y proporcione resinas con características excelentes, particularmente con respecto al punto de fusión y color. Otros objetos resultarán obvios a partir de la descripción y reivindicaciones que siguen.
- 25.

El presente invento se basa, esencialmente en el



descubrimiento de que los constituyentes indeseables presentes en las mezclas de hidrocarburos que contienen olefinas y diolefinas pueden separarse practicamente por completo sometiendo dichas mezclas a una polimerización preliminar y limitada bajo las condiciones que se expondrán mas adelante.

En la descripción que sigue se hará referencia a este tratamiento de polimerización preliminar como "pre-polimerización".

Por consiguiente, el invento proporciona un procedimiento para la preparación de resinas de petróleo a partir de fracciones de hidrocarburos que contiene olefinas y diolefinas, presentando una gama de ebullición comprendida entre unos 30 y 3000°C, que comprende

- a) someter dicha fracción de hidrocarburos a pre-polimerización con transformación en productos de elevado punto de ebullición en cantidades iguales o inferiores al 20%, aproximadamente, en peso con respecto al de la propia fracción;
- b) someter a polimerización la fracción residual de hidrocarburos, después de la separación de los productos de elevado punto de ebullición, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts con conversión en polímero de una cantidad igual o menos al 40%, aproximadamente, en peso con respecto al de la fracción de hidrocarburos alimentada a la pre-polimerización; y
- c) recuperar la resina de petróleo de los productos de polimerización.

Se ha encontrado que procediendo de este modo resulta posible obtener resinas de petróleo con un punto de fusión superior a 120°C, aproximadamente, cuando este punto



- de fusión se determina por medio de un aparato Mettler FP 5 standard. Estas resinas muestran, asimismo, elevadas características con respecto al color, siendo este color inferior a 12 en cada caso cuando la determinación se lleva a cabo sobre la escala Gardner 1933 en una solución del 50% en peso de la resina en tolueno. Además, estas resinas tienen un valor de bromo que siempre resulta inferior a 30 (ASTM D 1158-59 T) y una viscosidad inferior a Z6, llevándose a cabo esta última determinación sobre la escala Gardner a 25°C en solución de tolueno al 70%.
- 5.
- 10.

- Las mezclas de hidrocarburos que se someten al procedimiento del presente invento son aquellas que contienen mezclas de olefinas y diolefinas y que se obtienen de los tratamientos del refinado del petróleo. Para esta finalidad pueden utilizarse los productos obtenidos mediante pirólisis de las naftas y de los kerosenos a elevadas temperaturas y en presencia de vapor de agua. Las mezclas de hidrocarburos preferidas son las obtenidas de los procedimientos de pirólisis de la nafta y que tienen un punto de ebullición comprendido entre 30 y 300°C, aproximadamente. Entre estas mezclas se prefieren, de modo especial, aquellas que hierven a una temperatura comprendida entre 120 y 220°. Estas fracciones de hidrocarburos son ricas en olefinas y diolefinas y pobres en compuestos parafínicos; su valor en bromo es, por lo general, superior al 95, aproximadamente.
- 15.
- 20.
- 25.

Los valores preferidos para la transformación en los productos de elevado punto de ebullición de la etapa a) están comprendidos en la gama de 1 a 10%, aproximadamente, en peso. Para esta finalidad, se pone en contacto la mezcla



de hidrocarburos con una cantidad de unas 2 a 10 partes en peso de arcillas activadas por 100 partes en peso de la propia mezcla. La operación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 10 y 60°C, aproximadamente, durante períodos de tiempo que oscilan entre 1 a 60 minutos, aproximadamente. Los valores preferidos para la temperatura y la duración son los comprendidos en la gama de 25 a 35°C, aproximadamente, y de 20 a 40 minutos, respectivamente.

Las arcillas activadas son productos que son ampliamente conocidos en el arte y se describen, por ejemplo, en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 4, (1949), pág. 53 y siguientes.

Las arcillas activadas se separan luego de los productos de pre-pclimerización, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración y, de este modo, se recupera una solución de hidrocarburos del polímero. Se somete esta solución a destilación en forma que se recupere una fracción de hidrocarburos con un punto máximo de ebullición comprendido entre 210 y 230°C, aproximadamente. Esta fracción, a la que se hará referencia como la "fracción seleccionada" o "fracción de hidrocarburos seleccionada", se destina para la pclimerización con catalizadores de Friedel-Crafts para producir las resinas de petróleo del presente invento.

Los hidrocarburos residuales se eliminan del residuo de destilación, por ejemplo mediante destilación con la técnica de película delgada y a una presión inferior a la presión atmosférica. De este modo se recupera una resina cuyas características, en promedio, quedan comprendidas dentro de las gamas siguientes:



punto de fusión : 60 - 80°C
valor de bromo : 50 - 70
viscosidad Gardner a 25°C en solución de tolueno al 70% : L-P

5. Esta resina, que es un subproducto, resulta útil para diversos fines, por ejemplo, en el campo de los barnices y adhesivos. La utilidad de este subproducto coadyuva a que el procedimiento del presente invento sea económicamente ventajoso.

10. La fracción de hidrocarburos seleccionada se lleva en contacto, de preferencia, con una cantidad de catalizador de Friedel-Crafts comprendida entre alrededor de 0,1 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso de la propia fracción. Los catalizadores que pueden utilizarse para los fines de este invento son el tricloruro de aluminio, el tribomuro de aluminio y trifluoruro de boro, los cuales pueden adicionarse en la zona reaccional en forma sólida o en forma de soluciones o de complejos líquidos con hidrocarburos. Las temperaturas de polimerización están comprendidas, por lo general, dentro de la gama de alrededor de -100 y +100°C, si bien es
15. conveniente operar a temperaturas comprendidas entre unos 25 y 70°C. La duración de la reacción se mantiene normalmente en la gama de unos 20 a 90 minutos.

20. Procediendo según estas condiciones se produce una cantidad de polímero de hidrocarburos normalmente inferior a unas 40 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla de hidrocarburos alimentada a la pre-polimerización y, normal-
25. mente, de unas 20 a 35 partes en peso. El catalizador se separa de los productos de polimerización, por ejemplo, mediante centrifugación y la solución residual se trata, en la rea-



5. lización preferida, con arcillas activadas. Para esta finalidad se adiciona una cantidad de resinas activadas comprendida entre unas 2 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de la solución y el contacto se mantiene durante 1 a 60 minutos, aproximadamente, a temperaturas comprendidas entre unos 10 y 60°C. Por último se separan las arcillas activadas de la solución.

10. En otra realización se filtra la solución a través de resina activada en forma de un lecho fijo, con tiempos de contacto y temperaturas comprendidos en las gamas antes expuestas.

El tratamiento de la solución de polímero de hidrocarburos con arcillas activadas tiene la finalidad de mejorar el color de los productos de polimerización.

15. Por último, se destilan los productos de bajo punto de ebullición de la solución así tratada y se recuperan las resinas de petróleo, estando comprendidas sus características típicas dentro de las gamas siguientes:

20. punto de fusión: 125 - 130°C
 valor de bromo : 20 - 25
 color Gardner en solución toluénica al 50% : 10 - 12
 Viscosidad Gardner a 25°C en solución toluénica
 al 70% : Z4 - Z5

25. Estas resinas de petróleo se utilizan en la industria, particularmente en la formulación de barnices adhesivos y tintas de imprenta, en mezclas para llantas y en la pavimentación a base de betún.

Además, las resinas de petróleo del presente invento pueden copolimerizarse con anhídrido maléico en la produc-



- ción de copolímeros dotados de elevadas características, que son particularmente apropiados para tintas de imprenta. Para esta finalidad se mezcla una cantidad de unas 5 a 20 partes en peso de anhídrido maléico con unas 100 partes en peso de la resina de petróleo. La copolimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre unos 100 y 150°C en presencia de catalizadores de radical libre, tales como peróxido de dibutilo terciario, hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoino, hidroperóxido de butilo terciario y peróxido de dicumilo.
5. El catalizador se utiliza en una cantidad comprendida entre unas 0,5 a 5,0 partes en peso por 100 partes en peso de los constituyentes sometidos a copolimerización. Además, es preferible llevar a cabo la polimerización en presencia de un disolvente orgánico, normalmente aromático, tal como tolueno, xileno e isopropilbenceno.
- 10.
- 15.

Después de la separación de cualquier disolvente que se haya adicionado se obtiene un copolímero con las características típicas siguientes:

20. punto de fusión : superior a 160°C
valor de bromo : 15 - 20
valor de ácido : 20 - 40
viscosidad Gardner a 25°C en solución de tolueno al 60% : Z3, por lo menos.

25. Debe hacerse constar que "valor ácido" significa el número de miligramos de hidróxido de potasio utilizados para neutralizar un gramo de copolímero.

Las resinas de petróleo del presente invento pueden copolimerizarse también con otros monómeros insaturados y, por lo general, con ácidos insaturados o sus nitrilos. Ejem-



plos de estos monómeros insaturados son los ácidos acrílicos y metacrílicos, el ácido itacónico, el ácido fumárico y el acrilonitrilo. En cada caso se obtienen productos que se consideran apropiados para dicha finalidad.

5. La ilustración del invento se amplia con los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1.

10. Haciendo referencia a la figura 1, se alimenta al reactor 1 una fracción de hidrocarburos obtenida de productos de pirólisis de la nafta con vapor y que tiene las características siguientes:

15. valor de bromo : 85
índice de refracción a 25°C (n_D^{25}): 1,5298
densidad a 15°C (g/cc) : 0,921
agua % (método de Karl Fischer): 0,05 aproximadamente
valor ácido: inferior a 0,01.

Además, se destila el 90% de dicha fracción a una temperatura comprendida entre 135 y 228°C. Se alimenta la fracción de hidrocarburos a través del conducto 11 con una velocidad de 20. 800 partes en peso por hora.

25. Se alimenta en el reactor 1, a través del conducto 12, la arcilla activada conocida con la denominación Prolit y producida por Caffaro en una cantidad de 40 partes en peso por hora. Se hace funcionar el reactor 1 a una temperatura de 30°C y con un tiempo de residencia de 15 minutos, manteniéndose agitada lamasa. Se descarga el producto reaccional a través del conducto 13 y se alimenta en 2, en donde se somete a centrifugación.

De este modo se descarga a través del conducto 14



la arcilla activada agotada, al tiempo que se descargan, a través del conducto 15, unas 760 partes en peso por hora de una solución de hidrocarburos que contiene el polímero formado en la fase de pre-polimerización. En particular, esta solución tiene las siguientes características:

5.

residuo seco (% en peso) : 10

color Hazen : 70 - 90

valor en bromo: 75

10. Se destila esta solución en la columna de destilación 3 operando a la presión atmosférica, presentando la separación de la fracción de hidrocarburos seleccionada un punto de ebullición máximo de 221°C. Se descarga esta fracción seleccionada a través del conducto 17 con una velocidad de unas 580 partes en peso por hora y presenta las características siguientes:

15.

gama de ebullición: 151-221°C

valor en bromo: 75

índice de refracción a 25°C : 1,5321

densidad a 15°C : 0,922

20.

porcentaje en peso de agua: 0,05, aproximadamente

valor ácido: inferior a 0,01

color Hazen : 100.

25. En la base de la columna de destilación 3 se recuperan, a través del conducto 16, unas 180 partes en peso por hora de la solución residual del polímero. Esta solución residual se somete en 4 a destilación siguiendo la técnica de capa delgada en un aparato comercial Luwa funcionando a una presión de 720 mm de Hg. Bajo estas condiciones se descargan, a través del conducto 20, unas 104 partes en peso por hora



de una fracción de hidrocarburos, mientras que se recuperan en la base de 4, a través del conducto 18, 76 partes en peso por hora de una resina de hidrocarburos que tiene las características siguientes:

5. punto de fusión : 66 - 70°C
valor en bromo: 65 - 70
viscosidad Gardner a 25°C en solución toluénica al 70% : N - O.

10. Se alimenta la fracción de hidrocarburos seleccionada al reactor de polimerización 5 a través del conducto 17 y con una velocidad de unas 580 partes en peso por hora. Se alimentan en el mismo reactor, a través del conducto 19, 9,5 partes en peso por hora de la solución del catalizador constituido por tricloruro de aluminio (30% en peso), nitrobeneno (30% en peso) y tolueno (40% en peso). Se agita la masa en el reactor 5, durante un tiempo de contacto de 45 minutos a una temperatura de unos 50°C. Se descarga el producto de polimerización del reactor 5 a través del conducto 21 y se somete en 6 a centrifugación para la separación del catalizador.
- 15.
- 20.

25. Se descarga el catalizador agotado a través del conducto 22, mientras que se alimenta en 7 la solución polimérica descargada a través del conducto 23, en donde se pone en contacto con la arcilla activada Polit antes citada. Se alimenta esta arcilla activada a través del conducto 24 con una velocidad de 17,5 partes en peso por hora. Se agita en el reactor 7 la masa durante un tiempo de contacto de unos 15 minutos, a una temperatura de 45 - 50°C. Se descarga el producto a través del conducto 25 y se somete a centrifuga-



ción en 10. Se descarga la tierra agotada a través del conducto 26, mientras que se recuperan, a través del conducto 27, unas 550 partes en peso por hora de una solución de la resina de petróleo en hidrocarburos.

5. Esta solución tiene las características siguientes:
- residuo seco (% en peso) : 35 - 40
 - viscosidad Gardner a 25°C: inferior a A
 - color Gardner: 4
 - valor en bromo: 60

10. La solución se somete en 8 a destilación en una columna de destilación que funciona a la presión atmosférica. Por la cabeza de la columna se descargan, a través del conducto 28, 230 partes en peso por hora de hidrocarburos.

15. La solución residual descargada a través del conducto 29 se somete en 9 a evaporación mediante la técnica de capa delgada (evaporador Luwa) a 720 mm de Hg.

Se recupera la mezcla de hidrocarburos a través del conducto 31 con una velocidad de unas 114 partes en peso por hora.

20. Por la base del evaporador 9 se descargan, a través del conducto 30, 220 partes en peso por hora de una resina de petróleo que tiene las características siguientes:

- punto de fusión: 125°C
- contenido de sustancias volátiles (% en peso) : 0,5
- valor en bromo : 21

25. color Gardner en solución de tolueno al 50%:10
- viscosidad Gardner a 25°C en solución de tolueno al 60% : H + 1/4
 - Viscosidad Gardner a 25°C en solución de tolueno al 70% : 24 + 1/2.



EJEMPLO 2.

En un reactor de polimerización equipado con agitador, condensador de reflujo, un sistema para la introducción de gas inerte y termómetro se introduce lo que sigue:

5. 1000 partes en peso de la resina de petróleo obtenida en la forma descrita en el ejemplo 1, 100 partes en peso de anhídrido maléico, y 200 partes en peso de xileno. Se adiciona también hidroperóxido de cumeno en una cantidad de una parte en peso por 100 partes en peso de la mezcla de resinas de petróleo y anhídrido maléico. Se polimeriza la mezcla a 135 - 150°C durante un tiempo de unas 6 horas. Al término de la reacción se elimina el xileno y se obtiene un copolímero que tiene las características siguientes:

15. punto de fusión: 164°C
viscosidad a 25°C en solución de tolueno al 60% : 23
valor ácido : 32
valor en bromo : 18.

= . =

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 33444 A/72 del 22 de Diciembre de 1972.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de resinas de petróleo, a partir de fracciones de hidrocarburos que contienen olefinas y diolefinas, presentando una gama de ebullición comprendida entre 30 y 300°C, aproximadamente, caracterizado porque comprende, en una primera fase a) someter dichas fracciones de hidrocarburos a pre-polimerización con trans

mge



- formación en productos de elevado punto de ebullición en cantidades iguales o inferiores al 20%, aproximadamente, en peso con respecto al de la propia fracción; en una segunda fase b) someter a polimerización la fracción residual de hidrocarburos, después de la separación de los productos de elevado punto de ebullición, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts con conversión en polímero de una cantidad igual o menor al 40%, aproximadamente, en peso con respecto al de la fracción de hidrocarburos alimentada a la pre-polimerización, y finalmente c) recuperar la resina de petróleo de los productos de polimerización.
- 5.
- 10.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en la pre-polimerización realizada en la primera fase del proceso se lleva a cabo una transformación en productos de elevado punto de ebullición comprendida entre 1 y 10%, aproximadamente, en peso con respecto a la fracción de hidrocarburos.

15.

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque en la pre-polimerización citada la fracción de hidrocarburos se lleva en contacto con una cantidad de arcillas activadas comprendida entre 2 y 10 partes en peso por 100 partes en peso de la propia fracción y porque la operación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 10 y 60°C, aproximadamente, durante períodos de tiempo comprendidos entre 1 y 60 minutos, aproximadamente.

20.

25.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la pre-polimerización citada se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 25 y 35°C, aproximadamente, y durante períodos de tiempo de unos 20 a 40 minutos.

ME



5. 5.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en la polimerización realizada en la segunda fase del proceso se utiliza una cantidad de catalizador de Friedel-Crafts comprendida entre 0,1 a 1,0 parte, aproximadamente, en peso por 100 partes en peso de la fracción de hidrocarburos sometida a polimerización.

10. 6.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, en calidad de catalizador de Friedel-Crafts se utiliza, tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio y trifluoruro de boro.

15. 7.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización citada se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre alrededor de -100 y $+100^{\circ}\text{C}$ y durante períodos de tiempo comprendidos entre unos 20 y 90 minutos.

20. 8.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la polimerización citada se lleva a cabo de preferencia a temperaturas comprendidas entre alrededor de 25 y 70°C .

25. 9.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la polimerización citada se forma una cantidad de polímero comprendida entre 20 y 35, aproximadamente, partes en peso por 100 partes en peso de la fracción de hidrocarburos alimentada a la pro-polimerización.

10.- Procedimiento para la preparación de resinas de petróleo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas

M/E

= 17 =



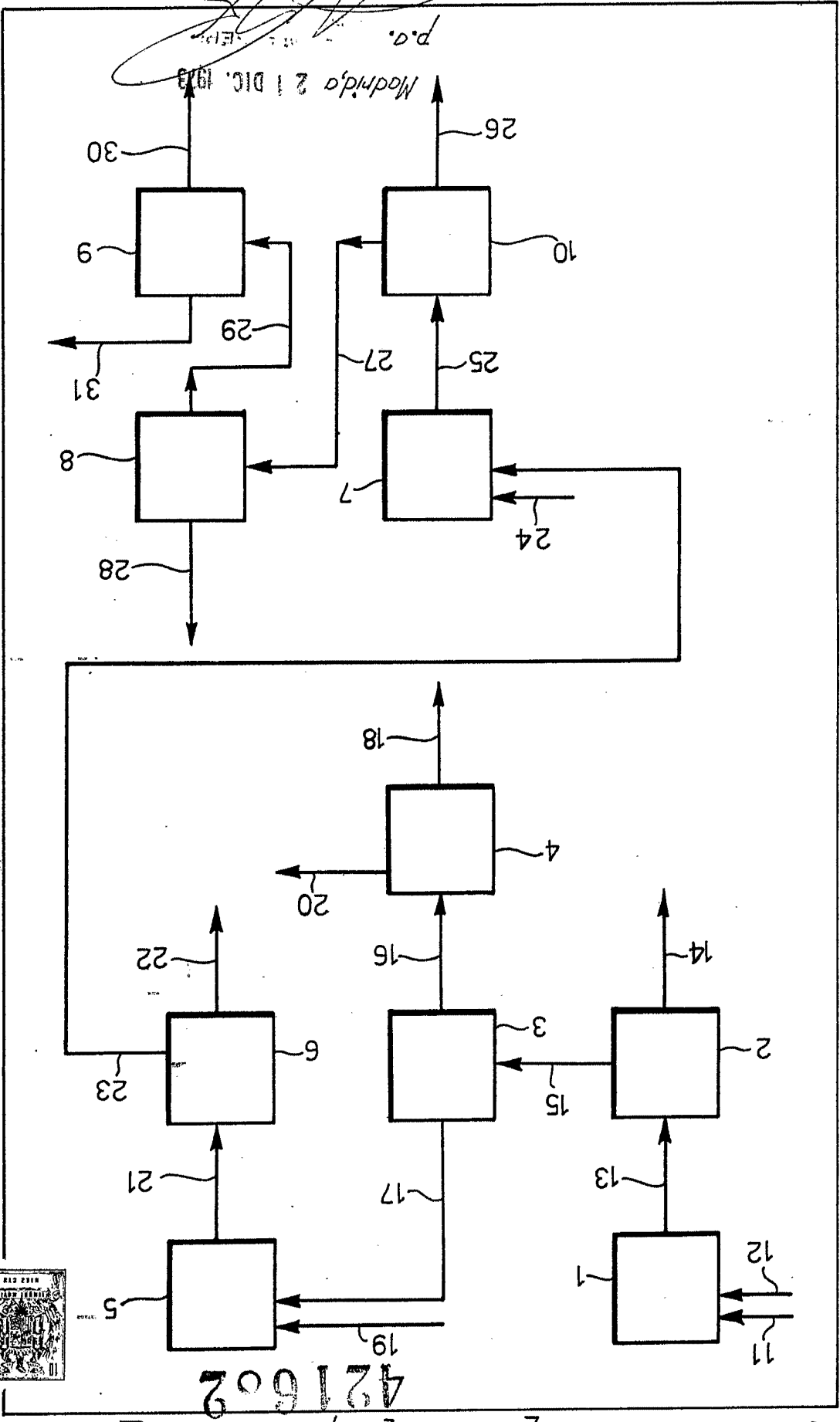
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 DIC. 1973

p.a. JAIME ISERN
p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

mpc.



R/S Società Italiana Resine S.R.L. S.p.A. Hoja única

421602

Madrid, 21 DIC. 1973
 P.O.
 Madrid, 21 DIC. 1973
 Tradador: JOSE L. MONA

car 28/72