

M-7-11690C  
EX-JA-II



nº 424.627

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad japonesa, domiciliada en No. 2-5,  
Kasumigaseki 3-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo,  
Japón, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA RESINA HI  
DROCARBURO"

=====

Inventores:    Shigeru Katayama, Izuru Yokoyama y  
                  Katsuhiko Tasaka

Prioridad:     Solicitud de patente en Japón nº  
                  30853/1973 de fecha 19 marzo 1973.



CO9J

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una nueva resina hidrocarburo adecuada como adherente para adhesivos sensibles a la presión. - - - -

2. DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

10. Los adhesivos sensibles a la presión se utilizan para cintas o etiquetas adhesivas, sensibles a la presión, por disposición de los adhesivos sobre materiales de base tales como papeles, telas y películas de plástico. Tales adhesivos sensibles a la presión deben satisfacer los tres criterios siguientes: - - - - -

15. (1) Deben ser adherentes a temperatura normal y tener un alto grado de adherencia. - - - - -

(2) Deben tener una alta resistencia de adhesivo. - - - - -

(3) Deben tener una alta resistencia de rotura, esto es, una alta cohesión. - - - - -



- Si los adhesivos están exentos de cualquiera de las tres propiedades fundamentales mencionadas, no son adhesivos superiores. En general, como base para los adhesivos sensibles a la presión, se utilizan caucho natural o varios cauchos sintéticos pero, dado que tal caucho es por sí mismo insuficiente por lo que se refiere a estas propiedades fundamentales, la insuficiencia se suple por medio de la adición de un adherente. El adherente debe tener no sólo mejores propiedades que el caucho, sino también una excelente compatibilidad con el caucho, alta solubilidad en disolventes, buen color, alta estabilidad química y excelente resistencia a la intemperie. Hasta ahora se ha utilizado una resina de terpeno como el adherente por excelencia y se han utilizado también, para este fin, otras resinas similares a la resina de terpeno, tales como colofonia, un derivado de colofonia, una resina de cumarona-indeno, una resina aromática de petróleo y una resina alifática de petróleo, aunque tienen propiedades inferiores a las de la resina de terpeno. Sin embargo, dado que una resina de terpeno se prepara por polimerización del alfa-pineno, beta-pineno, dipenteno, etc., presentes en los aceites volátiles recuperados de los pinos o los robles, esto es, se prepara utilizando materiales naturales como materia prima, el suministro de la resina no es estable y el coste de tal resina no es bajo. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Además, es posible proporcionar propiedades similares a las de la resina de terpeno a una resina aromática de petróleo por hidrogenación de una parte o de la totalidad de la resina para obtener una estructura alicíclica, pero



para este fin la hidrogenación debe realizarse en unas condiciones extremas tales como alta temperatura y alta presión y por lo tanto, al considerar estos problemas de la naturaleza complicada de las etapas y del coste del equipo, ha sido difícil obtener tal resina a bajo coste. - - - - -

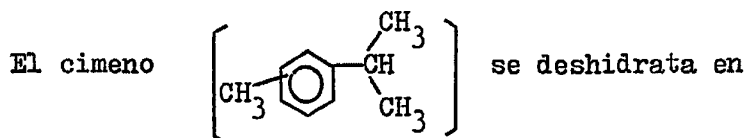
RESUMEN DE LA INVENCION

Por ello, convencionalmente, se ha considerado en general imposible obtener un adherente que tuviera varias propiedades excelentes a partir de resinas de petróleo, en particular a partir de resinas aromáticas de petróleo, sin modificar tales resinas. Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que una resina que contiene isopropeniltolueno como componente tiene, como adherente, las mismas propiedades o unas propiedades superiores que las propiedades de una resina de terpeno y basándose en tal descubrimiento los inventores han logrado la presente invención. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El isopropeniltolueno es un material conocido y puede prepararse según los siguientes procesos. - - - - -

20. 1) Deshidrogenación de cimeno: - - - - -



presencia de un catalizador tal como un óxido de hierro, cobre, cromo, etc. El método y las condiciones empleadas se re



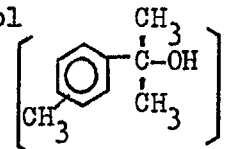
velan en la publicación de la patente japonesa Nº 2373/157.

2) Subproducto de la producción de cresol: - - - - -

5. El isopropeniltolueno puede obtenerse como subpro-  
ducto del proceso de producción de cresol a partir de cime-  
no como se revela en la patente norteamericana 2.628.983. -

3) Deshidratación de tolildimetilcarbinol - - - - -

Además, puede obtenerse isopropeniltolueno a par-  
tir de la deshidratación de tolildimetilcarbinol



10. Como isopropeniltolueno, pueden utilizarse su isó-  
mero orto, su isómero meta y su isómero para, individualmen-  
te o como mezcla de isómeros y, en particular, es preferi-  
ble el uso de una mezcla de aproximadamente 20 a 60% en pe-  
so del isómero para, aproximadamente 40 a 80% en peso del  
isómero meta y aproximadamente 0 a 10% en peso del isómero  
15. orto. El isopropeniltolueno puede, desde luego, ser puro pe-  
ro puede también contener menos del 20% en peso de otro mo-  
nómero o de otros monómeros polimerizables tales como esti-  
reno, viniltolueno y alfa-metilestireno. Debe observarse  
que no se obtiene una resina que tenga propiedades desea-  
bles como adherente si se utilizan otros compuestos simila-  
res tales como, por ejemplo, estireno, viniltolueno y alfa-  
20. -metilestireno en vez de isopropeniltolueno. - - - - -



Las fracciones que contienen hidrocarburos insaturados que tienen de 4 a 5 átomos de carbono (por brevedad, tales fracciones se designan a continuación "fracciones en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>" en esta memoria), que son subproductos del refinado y del craqueo del petróleo, son fracciones que tienen un punto de ebullición que va de unos -15°C a +45°C y que contienen monómeros polimerizables tales como 1-buteno, isobutileno, 2-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-penteno, isopreno, 1,3-pentadieno, ciclopentadieno, etc. La composición de la fracción en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> es en general como sigue: - - - - -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	hidrocarburos en C <sub>3</sub>	0 a 3
15.	buteno (1-buteno, cis y trans 2-buteno, isobuteno)	20 a 50
	butadieno	10 a 30
	penteno	0 a 7
	ciclopenteno	0 a 3
	ciclopentadieno	2 a 8
20.	isopreno	2 a 10
	2-metil-1-buteno	1 a 7
	2-metil-2-buteno	1 a 5
	1,3-pentadieno	1 a 8
25.	parafinas en C <sub>4</sub> a C <sub>5</sub> (por ejemplo, n-butano, iso- butano, n-pentano, etc.)	10 a 25
	otros	0 a 5

En la presente invención, pueden utilizarse no só



lo fracciones que contiene los monómeros polimerizables elegidos de las fracciones en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, esto es las fracciones en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, sino también una fracción en C<sub>4</sub>, una fracción en C<sub>4</sub> de la que se ha eliminado butadieno, una fracción en C<sub>5</sub>, una fracción en C<sub>5</sub> de la que se ha eliminado isopreno y una fracción en C<sub>5</sub> de la que se ha eliminado ciclopentadieno. La composición de la fracción en C<sub>4</sub> es en general como sigue: - - - - -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
10.	hidrocarburos en C <sub>3</sub>	0 a 3
	buteno (isobuteno, 1-buteno, trans y cis 2-buteno)	40 a 65
	butadieno	30 a 55
15.	parafinas en C <sub>4</sub> (tales como n-butano, isobutano)	1 a 8

La fracción en C<sub>4</sub> después de la eliminación del butadieno tiene en general la siguiente composición: - - -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	hidrocarburos en C <sub>3</sub>	0 a 2
20.	isobutano y n-butano	3 a 15
	1-buteno	20 a 33
	isobuteno (isobutileno)	35 a 55
	trans- y cis-2-buteno	10 a 28
	1,3-butadieno	0 a 2

25. La fracción en C<sub>5</sub> tiene en general la siguiente



composición: - - - - -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	penteno (1-penteno, cis y trans-2-penteno)	3 a 20
5.	2-metil-1-buteno	5 a 15
	2-metil-2-buteno	1 a 10
	1,3-pentadieno (cis y trans)	4 a 16
	isopreno	5 a 20
	ciclopentadieno	2 a 12
10.	3-metil-1-buteno	0 a 2
	parafinas en C <sub>5</sub> (tales como n-pentano, isopentano)	5 a 30
	parafinas y olefinas en C <sub>4</sub> y C <sub>6</sub>	0 a 5

15. La composición para la fracción en C<sub>5</sub> después de la eliminación de isopreno es en general como sigue: - - -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	penteno (1-penteno, cis y trans 2-penteno)	5 a 25
	2-metil-1-buteno	3 a 14
20.	2-metil-2-buteno	2 a 11
	1,3-pentadieno	7 a 20
	ciclopentadieno	2 a 10
	3-metil-1-buteno	0 a 3
	isopreno	0 a 5
25.	parafinas en C <sub>5</sub> (tales como n-pentano, isopentano)	15 a 45
	parafinas y olefinas en C <sub>4</sub> y C <sub>6</sub>	3 a 8



La composición general de la fracción en C<sub>5</sub> después de la eliminación de ciclopentadieno es como sigue: -

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
5.	penteno (1-penteno, cis y trans 2-penteno)	5 a 25
	2-metil-1-buteno	4 a 14
	2-metil-2-buteno	2 a 10
	1,3-pentadieno	8 a 20
	3-metil-1-buteno	0 a 3
10.	isopreno	8 a 24
	ciclopentadieno	0 a 3
	parafinas en C <sub>5</sub> (tales como n-pentano, isopentano)	15 a 45
	parafinas y olefinas en C <sub>4</sub> y C <sub>6</sub>	0 a 2
15.	Estas fracciones anteriormente descritas son copolimerizadas con 100 partes en peso de isopropeniltolueno en una proporción de 5 a 100, preferentemente 10 a 50, partes en peso. Si la proporción de las fracciones no se halla en la gama anterior, no se obtiene una resina que tenga propiedades satisfactorias como adherente. - - - - -	
20.		

El catalizador utilizado para la copolimerización es el denominado catalizador de Friedel-Crafts, tal como tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, dicloromonoetilaluminio, tetracloruro de titanio, cloruro de estaño, trifluoruro de boro y varios compuestos complejos de trifluoruro de boro, tales como complejo de trifluoruro de boro-fe



5. nol, complejo de trifluoruro de boro-etanol, complejo de trifluoruro de boro-éter y similares, especialmente complejo de trifluoruro de boro-fenol y complejo de trifluoruro de boro-etanol. La cantidad del catalizador es usualmente de unos 0,1 a 3,0% en peso y preferentemente 0,5 a 1,5% en peso, con respecto a la cantidad de las materias primas. -

10. En la copolimerización, los hidrocarburos saturados contenidos en las fracciones en  $C_4-C_5$  pueden utilizarse como disolvente para la misma in situ pero, para la eliminación del calor de reacción y el control de la viscosidad del sistema de reacción, es preferible ajustar la concentración inicial de los monómeros polimerizables a unos 30 a 50% en peso utilizando un disolvente. Son ejemplos de disolventes apropiados que pueden utilizarse para este fin los hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, etc.; los hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, etc.; los hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, etilbenceno, mesitileno, etc.; y las mezclas de los disolvente anteriormente mencionados. - - - - -

15.

20.

25. La temperatura de polimerización depende de la composición de las materias primas pero es en general del orden de unos  $-50^{\circ}C$  a  $+50^{\circ}C$ , preferentemente  $-20$  a  $+10^{\circ}C$ . La polimerización puede realizarse en un sistema intermitente o en un sistema continuo. Además, la polimerización puede realizarse como una polimerización multietapa como se revela en las patentes norteamericanas 2.775.576, 2.894.937 y



3.379.663, empleando los parámetros de proceso allí descritos, siendo usualmente el tiempo de polimerización de unas 1 a 5 horas y, más generalmente, de 2 a 4 horas, y pudiendo ser determinado el progreso y el acabado de la polimerización utilizando cromatografía de gases basada en la cantidad de isopropeniltolueno restante. - - - - -

5.

En general se añade un álcali acuoso o un alcohol tal como metanol al líquido de reacción obtenido cuando la polimerización está acabada para descomponer y desactivar el catalizador y luego el producto de reacción tratado con el álcali o el alcohol se lava con agua o con agua que contiene una pequeña cantidad de un alcohol. Los materiales no reaccionados, los disolventes, etc., son luego separados por calentamiento o por calentamiento bajo presión reducida, con lo que puede obtenerse la resina deseada. En general, los materiales no reaccionados, el disolvente, etc., se separan por calentamiento y luego se evaporan instantáneamente bajo presiones reducidas, por ejemplo a 5-100 mmHg a elevadas temperaturas, por ejemplo 150 a 200°C, a fin de acabar la separación. - - - - -

10.

15.

20.

La resina así obtenida por medio del proceso de esta invención tiene las siguientes características: - - -

- (a) Punto de reblandecimiento : unos 30-140°C (preferentemente 70-120°C)  
(método de anillo y bola)
  - (b) Valor de bromo : 3 a 20
  - (c) Peso molecular medio : Unos 500 a 1.200
- 25.



- (d) Tono : Valor Gardner 1 a 5
- (e) Otras propiedades : Componentes volátiles menos de 3% (lo que origina una falta de olor desagradable)

5. La resina hidrocarburo que contiene un grupo isopropeniltolueno obtenida por medio del procedimiento de esta invención puede utilizarse como adherente y para otros varios fines pero en particular es útil como adherente para adhesivos sensibles a la presión. - - - - -

10. Los adhesivos sensibles a la presión pueden prepararse mezclando la resina producida por medio del procedimiento anteriormente descrito con un material de tipo caucho tal como un caucho natural, un caucho copolímero de estireno-butadieno, polibutadieno, poliisopreno, poliisobutileno, un caucho butilo, policloropreno, un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo, un poliviniléter y similares, especialmente caucho natural, un caucho copolímero de estireno-butadieno y un caucho de poliisopreno. La relación de mezcla de la resina mencionada es usualmente de unas 50 a 150 y preferentemente de 30 a 100 partes en peso por 100 partes en peso del material de caucho. - - - - -

25. Los adhesivos sensibles a la presión pueden contener, además de la resina mencionada, un plastificante tal como un aceite de proceso, polibuteno, dioctilftalato (DOP) y dibutilftalato (DBP), una carga tal como carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ),



un pigmento tal como óxido de zinc (ZnO), un antioxidante (o antiozonato) tal como 2,6-di-ter-butyl-p-cresol, 2,5-di-ter-butylhidroquinona (DBH) y 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ter-butylfenol) (W-400), un estabilizante, etc. - - - - -

5. La operación de mezclado puede realizarse de una manera convencional tal como mediante el uso de un rodillo de mezclado o en un disolvente apropiado. - - - - -

Más particularmente, los adhesivos sensibles a la presión pueden prepararse utilizando los dos procesos siguientes: - - - - -

1) Tipo con disolvente

15. Se disuelve un caucho en un disolvente y la resina preparada según esta invención junto con componentes opcionales tales como una resina adherente (resina hidrocarburo), un plastificante, una carga, un antioxidante, etc. son entonces añadidos a la disolución anterior a lo que sigue mezclado a una temperatura que va de la ambiente a 50°C durante 5 a 25 horas. Los ejemplos adecuados de disolventes que pueden utilizarse en este proceso son hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etc., hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, etc., hidrocarburos alifáticos halogenados tales como tricleno, percleno, etc., y similares. - - - - -

2) Tipo exento de disolvente

25. Una composición que contiene la resina preparada



según esta invención y un caucho y opcionalmente un plásti-  
ficante, una carga, un antioxidante, etc., se mezcla a una  
temperatura de 80 a 150°C durante 0,5 a 3 horas utilizando  
una mezcladora Bumbury, un rodillo abierto, etc. - - - - -

- 5. Los adhesivos sensibles a la presión así prepara-  
dos son superiores por lo que se refiere a adherencia, re-  
sistencia de adhesivo y cohesión y pueden proporcionar cin-  
tas y etiquetas adhesivas de alta calidad con la disposición  
sobre materiales de base tales como papeles, telas, pelícu-  
las de plástico, etc. - - - - -

A continuación se describirá adicionalmente la  
presente invención en y por medio de los siguientes ejem-  
plos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes,  
porcentajes, relaciones y análogos lo son en peso. - - - -

15. EJEMPLO 1

- 20. En un autoclave se cargaron 100 g de isopropenil-  
tolueno de una pureza de 99,2% obtenido por destilación a  
partir de los productos de descomposición por ácido de hidro-  
peróxido de cimeno en el proceso de producción de cresol  
por medio de un proceso de cimeno como el revelado en la  
patente norteamericana 2.628.983, 10 g de la fracción en  
C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> que tenía un punto de ebullición de -15 a +45°C y que  
contenía hidrocarburos insaturados, obtenida por craqueo  
término de nafta de petróleo, y 150 g de tolueno, y enton-  
ces, mientras se mantenía la mezcla de reacción a unos 0°C



con agitación, se añadió 1,5 g de un compuesto complejo de  $BF_3$  y fenol gota a gota a la mezcla durante un período de unos 10 minutos. Después, el sistema de reacción se agitó adicionalmente durante 3 horas. Entonces, después de añadir

5. 50 ml de una disolución acuosa al 5% de hidróxido sódico al producto de reacción, la mezcla se agitó vigorosamente durante 30 minutos para descomponer el catalizador y luego se eliminó la capa acuosa formada. El aceite polimérico así obtenido se lavó con agua hasta que el aceite se neutralizó y

10. los aceites no reaccionados y el disolvente (tolueno) se destilaron para proporcionar 105 g de grumos de una resina amarillo pálido como residuo. - - - - -

Las composiciones de las materias primas utilizadas en este ejemplo y las propiedades de la resina así preparada fueron como sigue: - - - - -

15.

Composición de isopropeniltolueno: - - - - -

	ortoisopropeniltolueno	5,3%
	metaisopropeniltolueno	60,4%
	paraaisopropeniltolueno	33,5%
20.	cimeno	0,8%

Composición de la fracción en  $C_4-C_5$ : - - - - -

	hidrocarburos en $C_3$	1,5%
	isobutano	0,4%
	n-butano	1,3%
25.	1-buteno	10,5%



	isobutileno	19,8%
	trans-2-buteno	8,7%
	cis-2-buteno	4,4%
	1,3-butadieno	20,9%
5.	n-pentano	5,1%
	isopreno	5,6%
	1,3-pentadieno	2,8%
	ciclopentadieno	3,1%
10.	otras fracciones (puntos de ebullición inferiores a 80°C)	15,9%

Propiedades de la resina: - - - - -

15. Tono de 3 (Gardner, ASTM D 154-58), punto de reblandecimiento 92°C (por el ensayo de anillo y bola), peso molecular medio de 730 y valor de bromo de 6 (ASTM D 1158-57). - - - - -

Entonces se preparó un adhesivo por mezcla de 24 g de la resina así obtenida, 30 g de caucho natural (RSS N° 1 viscosidad Mooney ML<sub>1-4</sub> (100°C) y 250 g de tolueno. - - - - -

20. EJEMPLO 2

25. Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de la fracción en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> empleada era de 50 g y que la temperatura de reacción era de -20°C, se obtuvieron 126 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 3, un punto de reblandecimiento de 108°C, un



18 MAR. 1974

peso molecular medio de 870 y un valor de bromo de 22. - -

Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida. - - - - -

5.

EJEMPLO 3

Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de la fracción en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> era de 80°C y que la temperatura de reacción era de -35°C, se obtuvieron 133 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 3, un punto de reblandecimiento de 81°C, un peso molecular medio de 940 y un valor de bromo de 27. - - - - -

10.

Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida. - - - - -

15.

EJEMPLO 1 DE COMPARACION

Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de la fracción en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> fue de 120°C y que la temperatura de reacción era de -45°C, se obtuvieron 141 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 4, un punto de reblandecimiento de 83°C, un peso molecular medio de 1130 y un valor de bromo de 35. - - - -

20.



EJEMPLO 2 DE COMPARACION

Se introdujeron en un matraz 100 g de isopropenil  
tolueno que tenfa la misma composici3n que la descrita en  
el Ejemplo 1 y 150 g de tolueno y, mientras se mantenfa el  
5. sistema de reacci3n a 5°C bajo agitaci3n, se aadi3 1 g de  
compuesto complejo de BF<sub>3</sub> y de fenol, gota a gota, al siste  
ma de reacci3n durante un periodo de unos 10 minutos. Des-  
pu3s de ello, la mezcla se agit3 adicionalmente durante  
unas 3 horas. Entonces, realizando el postratamiento como  
10. se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 98 g de una  
resina que tenfa las propiedades de un tono de 1, un punto  
de reblandecimiento de 97°C, un peso molecular medio de 670  
y un valor de bromo de 1, - - - - -

Se prepar3 un adhesivo de la misma forma que la  
15. descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina asf obtenida.

EJEMPLO 4

Una mezcla de 100 g de isopropeniltolueno que te-  
nfa la misma composici3n que la descrita en el Ejemplo 1 y  
60 g de la fracci3n en C<sub>5</sub> que tenfa un punto de ebullici3n  
20. de 30 a 45°C obtenida en el craqueo t3rmico de nafta de pe-  
tr3leo se aadi3 gota a gota a un matraz que contenfa 2 g  
de cloruro de aluminio anhidro y 150 g de tolueno a 30°C  
con agitaci3n durante un periodo de unos 10 minutos. Enton-  
ces, despu3s de aadir 50 ml de metanol y 100 ml de agua al  
25. producto de reacci3n, la mezcla se agit3 vigorosamente duran



te 30 minutos para descomponer el catalizador y luego se eliminó la capa acuosa formada. El aceite polimérico así obtenido se lavó con agua hasta que el producto se neutralizó y los materiales no reaccionados y el disolvente (tolueno) se destilaron, por lo que se obtuvieron 122 g de una resina que tenfa las propiedades de un tono de 6, un punto de reblandecimiento de 90°C, un peso molecular medio de 910 y un valor de bromo de 25. - - - - -

Se preparó un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida.

La composición de la fracción en C<sub>5</sub> utilizada en este ejemplo era como sigue: - - - - -

	hidrocarburos en C <sub>4</sub>	0,4%
	3-metil-1-buteno e isopentano	12,0%
15.	n-pentano	17,2%
	1-penteno	4,8%
	2-metil-1-buteno	7,2%
	trans-2-penteno	3,1%
	cis-2-penteno	1,8%
20.	2-metil-2-buteno	3,5%
	isopreno	14,7%
	trans-1,3-pentadieno	6,7%
	cis-1,3-pentadieno	2,4%
	ciclopentadieno	9,3%
25.	otras fracciones (puntos de ebullición inferiores a 80°C)	17,3%



18

EJEMPLO 5

Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 4, excepto que se utilizó una fracción en C<sub>5</sub> que tenía la misma composición que la descrita en el Ejemplo 4 a partir de la cual, sin embargo, se había eliminado ciclopentadieno por tratamiento térmico y destilación del mismo (por brevedad, tal fracción se designa como "fracción en C<sub>5</sub> sin ciclo pentadieno") en vez de la fracción en C<sub>5</sub> y que la temperatura de reacción era de 10°C, se obtuvieron 117 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 4, un punto de reblandecimiento de 93°C, un peso molecular medio de 960 y un valor de bromo de 23. - - - - -

Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida. - - - - -

Además, la composición de la fracción en C<sub>5</sub> sin ciclopentadieno utilizada en este ejemplo era como sigue: -

	hidrocarburos en C <sub>4</sub>	0,3%
20.	3-metil-1-buteno e isopentano	13,5%
	n-pentano	21,4%
	1-penteno	5,7%
	2-metil-1-buteno	8,4%
	trans-2-penteno	3,9%
25.	cis-2-penteno	2,2%



5.	2-metil-2-buteno	4,4%
	isopreno	16,3%
	trans-1,3-pentadieno	8,3%
	cis-1,3-pentadieno	2,4%
	ciclopentadieno	0,8%
	otros	12,4%

EJEMPLO 6

10. Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 4, excepto que se utilizó la fracción en C<sub>5</sub> de la que se había eliminado el isopreno por extracción (por brevedad, tal fracción se designa como "fracción en C<sub>5</sub> sin isopreno") en vez de la fracción en C<sub>5</sub> y que la temperatura de reacción era de -10°C, se obtuvieron 114 g de una resina que tenía

15. las propiedades de un tono de 4, un punto de reblandecimiento de 88°C, un peso molecular medio de 990 y un valor de bromo de 26. - - - - -

20. Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida. - - - - -

Además, la composición de la fracción en C<sub>5</sub> sin isopreno, utilizada en este ejemplo, era como sigue: - - -

25.	hidrocarburos en C <sub>4</sub>	5,4%
	3-metil-1-buteno e isopentano	15,4%
	n-pentano	22,4%



	1-penteno	4,0%
	2-metil-1-buteno	7,6%
	trans-2-penteno	2,7%
	cis-2-penteno	1,5%
5.	2-metil-2-buteno	2,9%
	isopreno	3,9%
	trans-1,3-pentadieno	8,4%
	cis-1,3-pentadieno	3,5%
	ciclopentadieno	2,2%
10.	otros	20,4%

#### EJEMPLO 7

Se introdujeron en un autoclave 150 g de hexano y 2 g de cloruro aluminico anhidro y, mientras se mantenía la mezcla a  $-5^{\circ}\text{C}$  con agitación, se añadió gota a gota una mezcla de 100 g de isopropeniltolueno, que tenía la misma composición que la descrita en el Ejemplo 1, y 30 g de una fracción que contenía hidrocarburos insaturados que tenían puntos de ebullición de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $+20^{\circ}\text{C}$  y que contenían principalmente 4 átomos de carbono (a continuación y por brevedad, la fracción se designa como una "fracción en  $\text{C}_4$ ") obtenida por craqueo térmico de nafta de petróleo, a la mezcla del autoclave durante un período de unos 10 minutos. Después de ello, el sistema de reacción se agitó adicionalmente durante 3 horas. Entonces, después de añadir al producto de reacción 50 ml de metanol y 100 ml de agua, la mezcla se agitó vigorosamente durante 30 minutos para descomponer el catalizador y se eliminó del sistema la capa acuosa que



se había formado. El aceite polimérico así obtenido se lavó con agua hasta que el producto se neutralizó y luego los materiales no reaccionados y el disolvente (hexano) se destilaron, con lo que se obtuvieron 118 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 2, un punto de reblandecimiento de 103°C, un peso molecular medio de 810 y un valor de bromo de 13. - - - - -

5.

Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1, utilizando la resina así obtenida. - - - - -

10.

Además, la composición de la fracción en C<sub>4</sub> utilizada era como sigue: - - - - -

	hidrocarburos en C <sub>3</sub>	0,2%
	isobutano	0,5%
15.	n-butano	3,0%
	1-buteno	9,4%
	isobutileno	26,4%
	trans-2-buteno	4,6%
	cis-2-buteno	3,3%
20.	1,3-butadieno	52,3%
	otros	0,3%

EJEMPLO 8

Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 7,



5. excepto que se utilizó una fracción en C<sub>4</sub> que tenía la misma composición que la descrita en el Ejemplo 7, de la que, sin embargo, se había eliminado butadieno por extracción, en vez de la fracción en C<sub>4</sub> (por brevedad tal fracción se designa como "fracción en C<sub>4</sub> sin butadieno") y que la temperatura de reacción era de -40°C, se obtuvieron 109 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 2, un punto de reblandecimiento de 83°C, un peso molecular medio de 880 y un valor de bromo de 4. - - - - -

10. Se preparó un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida.

Además, la composición de la fracción en C<sub>4</sub> sin butadieno era como sigue: - - - - -

	hidrocarburos en C <sub>3</sub>	0,3%
15.	isobutano	2,0%
	n-butano	9,0%
	1-buteno	24,2%
	isobutileno	48,6%
	trans-2-buteno	8,2%
20.	cis-2-buteno	5,1%
	1,3-butadieno	1,0%
	otros	0,6%

EJEMPLO 3 DE COMPARACION

25. Se introdujeron en un autoclave 100 g de estireno de una pureza del 99,9%, 50 g de una fracción en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> que



5. tenía la misma composición que la descrita en el Ejemplo 1 y 150 g de tolueno y, mientras se mantenía el sistema de reacción a  $-25^{\circ}\text{C}$  con agitación, se añadió 1,5 g de un compuesto complejo de  $\text{BF}_3$  y fenol, gota a gota, a la mezcla durante un período de unos 10 minutos y después la mezcla se agitó adicionalmente durante 3 horas. Entonces, sometiendo el producto de reacción al postratamiento descrito en el Ejemplo 1, se obtuvieron 120 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 3, un punto de reblandecimiento de  $101^{\circ}\text{C}$ , un peso molecular medio de 1230 y un valor de bromo de 20. - - - - -

Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida. - - - - -

15. EJEMPLO 4 DE COMPARACION

20. Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y de postratamiento que los descritos en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó alfa-metilestireno de una pureza de 99,8% en vez de estireno y que la temperatura de reacción era de  $-10^{\circ}\text{C}$ , se obtuvieron 124 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 3, un punto de reblandecimiento de  $97^{\circ}\text{C}$ , un peso molecular medio de 860 y un valor de bromo de 23. - - - - -

25. Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así ob



tenida. - - - - -

EJEMPLO 5 DE COMPARACION

5. Siguiendo el mismo tratamiento de polimerización y el mismo postratamiento que los descritos en el Ejemplo 3 de Comparación, excepto que se utilizó viniltolueno (que tenía una pureza del 99,3% y que estaba compuesto por 59,3% de m-viniltolueno, 40,1% de p-viniltolueno y 0,6% de o-viniltolueno) en vez de estireno y que la temperatura de reacción era de -30°C, se obtuvieron 122 g de una resina que tenía las propiedades de un tono de 3, un punto de reblandecimiento de 104°C, un peso molecular medio de 1410 y un valor de bromo de 22. - - - - -

10.

15. Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1, utilizando la resina así obtenida. - - - - -

EJEMPLO 6 DE COMPARACION

20. Se preparó un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1, utilizando Piccolite S-100 (marca registrada de una resina de terpeno producida por Pennsylvania Industrial Chemical Corp., U.S.A. que tenía un punto de reblandecimiento de 100°C). - - - - -

Cada uno de los adhesivos preparados en los ejemplos o en los ejemplos de comparación anteriores se dispuso sobre un papel kraft utilizando un aplicador y, después de



5. secar durante 20 minutos a 100°C, el papel recubierto se dejó reposar durante 8 horas a una temperatura constante para proporcionar una cinta adhesiva. El espesor de la capa de adhesivo de la cinta adhesiva era de 40 ± 3 micras. La cinta adhesiva se sometió a las valoraciones que se describen a continuación. - - - - -

EJEMPLO 7 DE COMPARACION

10. En un autoclave se suspendieron 0,8 de cloruro aluminico en 20 ml de tolueno y se añadieron 100 g de una fracción en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> como se ha descrito en el Ejemplo 1 a lo que siguió la polimerización a una temperatura de 50°C durante tres horas. EL catalizador se descompuso entonces por adición de 300 ml de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 5% y se lavó con agua para eliminar los materiales no reaccionados y el disolvente (tolueno). Se obtuvieron 15. así 57 g de una resina como residuo. La resina tenía un tono de 7 (Gardner), un punto de reblandecimiento de 93°C, un peso molecular medio de 1730 y un valor de bromo de 36. - -

20. Se preparó también un adhesivo de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1 utilizando la resina así obtenida. - - - - -

1) Adherencia (método de la bola rodante de J. Dow): - - -

25. Una cinta adhesiva que tenía una anchura de 10 cm y una longitud de 30 cm se soportó en un bastidor para el ensayo de adherencia, bastidor que se había dispuesto forman



- do un ángulo de 30° con la horizontal, hallándose dirigida hacia el bastidor la superficie de la cinta opuesta a la que llevaba la capa de adhesivo. Entonces se fijó un papel de pergamino al papel adhesivo así soportado en una porción
5. de la cinta a 15 cm del extremo superior. Se hicieron rodar varias bolas de acero, que tenían diámetros desde 1/32 de pulgada (aprox., 0,8mm) a 1 pulgada (aprox., 25,4 mm) y que diferían unas de otras en 1/32 de pulgada, desde una posición del papel de pergamino a 10 cm por arriba del extremo
10. inferior del papel de pergamino. La adherencia se expresó por medio del valor obtenido multiplicando por 32 (nº de bolas) el diámetro máximo de la bola de acero detenida por la capa de adhesivo sobre la cinta adhesiva dentro de los 10 cm inmediatamente después del extremo inferior del papel de
15. pergamino. Así, cuanto mayor es el valor, mayor es la adherencia. - - - - -

2) Resistencia del adhesivo (Método de separación a 180°):

El ensayo se realizó según el método descrito en la JIS Z 1523. - - - - -

20. 3) Cohesión (Ensayo de resistencia de retención a 0°): - -

Se fijó una cinta adhesiva que tenía una anchura de 25 mm a una plancha de acero inoxidable de un área de 15 mm x 25 mm. La plancha de acero inoxidable que tenía la cinta adhesiva fijada encima recibió una carga de 1 kg en

25. el extremo inferior de la cinta adhesiva fijada a la plan-



cha y luego se midió la distancia en que la cinta se había desplazado después de una hora. Así, la cohesión es más alta cuanto menor es la distancia de deslizamiento. - - - - -

5. Los resultados obtenidos se ilustran en la siguiente tabla. - - - - -

Tabla 1

<u>Adhesivos</u>	<u>Adherencia</u> (bola nº)	<u>Resistencia de adhesivo</u> (g/25 mm de anchura)	<u>Cohesión</u> (mm)
Ejemplo 1	23	1050	0,2
10.       "    2	22	1090	0,2
"    3	20	970	0,3
"    4	21	1040	0,2
"    5	20	1100	0,3
"    6	20	1010	0,4
15.       "    7	22	1130	0,2
"    8	24	1240	0,2
Ejemplo de Comparación 1	11	650	0,7
"    2	8	510	0,2
20.       "    3	5	230	0,2
"    4	6	350	0,2
"    5	3	110	0,3
"    6	20	950	1,0
"    7	4	450	0,4

25. De los anteriores resultados puede observarse que los adhesivos son excelentes por lo que se refiere a la ad-



herencia, a la resistencia de adhesivo y a la cohesión en comparación, incluso, con el adhesivo preparado en el Ejemplo 6 de Comparación que utiliza la resina de terpeno. - -

5. Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a sus realizaciones específicas, será evidente para los entendidos en la técnica que pueden realizarse varios cambios y modificaciones en la misma sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para producir una resina hidrocarburo, caracterizado porque comprende copolimerizar 100 partes en peso de hidrocarburos vinilaromáticos (A) que contienen más de 80% en peso de isopropeniltolueno y de unas 5 a 100 partes en peso de una fracción (B) que es el subproducto del craqueo o la refinación de petróleo y que comprenden principalmente hidrocarburos insaturados que tienen un punto de ebullición de unos -15°C a +45°C y que tienen de 4 a 5 átomos de carbono, en presencia de un catalizador Friedel-Crafts. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

*Rey*



racterizado porque dicha fracción subproducto (B) es una fracción que comprende principalmente hidrocarburos insaturados que tienen un punto de ebullición de unos 30°C a 45°C y que tiene 5 átomos de carbono. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha fracción subproducto (B) es una fracción que comprende principalmente hidrocarburos insaturados que tienen un punto de ebullición de unos -15°C a 15°C y que tiene 4 átomos de carbono. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho componente (A) comprende unos 80 a 100% en peso de isopropeniltolueno y 0 a 20% en peso de hidrocarburos vinilaromáticos con de 8 a 9 átomos de carbono.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dichos hidrocarburos vinilaromáticos que tienen de 8 a 9 átomos de carbono son estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno y sus mezclas. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho componente (A) es isopropeniltolueno. - - - - -

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho componente (A) se copolimeriza con dicho componente (B) en presencia de un disolvente elegido del grupo compuesto por un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo alicíclico y un hidrocarburo aromático. - - - - -

*Rg*



5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho disolvente se elige del grupo compuesto por hidrocarburos alifáticos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos alicíclicos que tienen de 5 a 7 átomos de carbono e hidrocarburos aromáticos que tienen de 7 a 9 átomos de carbono. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho disolvente es tolueno o xileno. - - -

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización de dichos componentes (A) y (B) se realiza a una gama de temperatura de unos -50°C a 50°C. - - - - -

15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador Friedel-Crafts se elige del grupo compuesto por cloruro aluminico, bromuro aluminico, dicloromonoetilaluminio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, trifluoruro de boro y un compuesto complejo de trifluoruro de boro. - - - - -

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho compuesto complejo es un compuesto complejo de trifluoruro de boro y fenol o un compuesto complejo de trifluoruro de boro y etanol. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho catalizador Friedel-

*Bg*

II



Crafts es de unos 0,1 a 3% en peso de la cantidad total de dicho componente (A) y de dicho componente (B). - - - - -

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho catalizador Friedel-Crafts es de unos 0,5 a 1,5% en peso de la cantidad total de dicho componente (A) y de dicho componente (B). - - - - -

10. 15.- Procedimiento para producir una resina hidrocarburo según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho componente (A) es isopropeniltolueno, la cantidad de dicha fracción subproducto (B) es de 10 a 50 partes en peso basado en 100 partes en peso de dicho componente (A), dicha polimerización se realiza a una temperatura de -20°C a 10°C en presencia de un compuesto complejo de trifluoruro de boro y fenol en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 1,5 % en peso de la cantidad total de dichos componentes (A) y (B) y tolueno y el punto de reblandecimiento de dicha resina hidrocarburo obtenida es de 30 a 140°C. - - - - -

16.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA RESINA HIDROCARBURO". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y tres hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 18 MAR. 1974  
P.A. M. CURELL SUÑOL

mcm.