

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES (11) (12)

NUMERO	767753
FECHA DE PRESENTACION	10 MAR. 1978

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:		
41 NUMERO	42 FECHA	43 PAIS
77 07324	11 de Marzo de 1.977	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F, C08L; C09J	
50 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE SINTESIS DE RESINAS DE PETROLEO PARA COMPOSICIONES ADHESIVAS TERMOFUSIBLES.		
71 SOLICITANTE (S)		
Société Anonyme dite: ATO CHIMIE.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Tour Aquitaine, 92.400 COURBEVOIE (Francia)		
72 INVENTOR (ES)		
Patrick BORG, Ing.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de resinas de petróleo con propiedades mejoradas para composiciones adhesivas termofusibles obtenidas a partir de cortes de hidrocarburos en C_5 .

5 Se sabe que al polimerizar cortes de hidrocarburos en C_5 que contienen una mayor parte de productos insaturados en presencia de catalizadores tales como cloruro de aluminio ó trifluoruro de boro, se obtienen resinas que pueden encontrar un cierto número de aplicaciones prácticas en particular en el campo de los adhesivos.

10 Los cortes en C_5 son de los más utilizados.

Contienen generalmente los hidrocarburos siguientes: n-pentano, isopentano, penteno-1, penteno-2, 2-metil buteno-1, 3-metil buteno-1, isopreno, piperileno cis y trans, ciclopentadieno.

15 Los compuestos diénicos como pentadieno 1-3, isopreno, ciclopentadieno, están generalmente en proporción notable.

Ahora bién el ciclopentadieno y el isopreno, cuando están en gran proporción en la mezcla de partida, presentan el inconveniente de dar origen a geles durante la polimerización, ó de aumentar el punto de reblandecimiento del polímero formado hasta una temperatura demasiado elevada para un buen empleo de la resina de petróleo en una composición adhesiva termofusible.

20 En el caso de los adhesivos termofusibles, se prefiere que este punto de reblandecimiento no sobrepase los $110^{\circ}C$ y sea superior a $60^{\circ}C$.

25 De otro lado, las resinas obtenidas a partir de cortes C_5 ricos en isopreno y sobre todo en ciclodiolefinas no tienen siempre una buena compatibilidad frente a ciertos polímeros, en particular los copolímeros etileno-acetato de vinilo, que entran en las composiciones de adhesivos de termofusibles. Finalmente, la presencia de ciclodiolefinas, ciclopentadieno ó dicitopentadieno, en los cortes de destilación de hidrocarburos en C_5 conduce a un producto final más coloreado.

Para retirar el ciclopentadieno generalmente se ha recurrido a un procedimiento que consiste en calentar el corte de hidrocarburos en C_5 durante varias horas entre 90 y 150°C. Durante este calentamiento el ciclopentadieno dimeriza en dicitopentadieno. A continuación se puede efectuar directamente la polimerización sobre la mezcla así obtenida como se describe en la patente USA 3.709.854 ó bien proceder a una destilación previa del corte C_5 para eliminar así el dímero. Así pues los inconvenientes mencionados son en gran parte disminuídos. Pero no son totalmente eliminados y los productos obtenidos pueden tener una cierta incompatibilidad con los copolímeros etileno-acetato de vinilo.

De otro lado, esta operación previa de calentamiento presenta industrialmente el inconveniente de aumentar el tiempo de reacción de varias horas ó implica la necesidad de una instalación suplementaria para el calentamiento si se desea disociar éste de la operación de polimerización.

La presente invención permite remediar estos inconvenientes.

Permite obtener resinas de petroleo que tienen excelentes propiedades adhesivas, una resistencia a la tracción mejorada y una mejor compatibilidad con los polímeros de adición con los que se mezclan y en particular los copolímeros etileno-acetato de vinilo a partir de los cortes de hidrocarburos en C_5 que proceden del cracking al vapor de nafta ó de gasoil.

Según la invención, estas resinas de petroleo se obtienen por polimerización en un disolvente, sin precalentamiento, y en presencia de un catalizador de Friedel-Krafts como cloruro de aluminio a partir de una fracción de destilación de hidrocarburos en C_5 que contiene menos de 5 % de isopreno y menos de 1 % de ciclopentadieno.

Una ventaja de la resina según la invención es la disminución del punto de reblandecimiento que está comprendido entre 60 y 110°C mientras que cuando la mezcla de hidrocarburos C_5 contiene isopreno y cicloolefinas en proporciones notables superiores al 1 %, el punto de reblandecimiento

decimiento se eleva muy sensiblemente por encima de los 110°C.

Otras ventajas de las resinas según la invención son que éstas presentan mejores propiedades adhesivas, una resistencia a la tracción - mejorada y una excelente compatibilidad con los copolímeros etileno-acetato de vinilo con los que se mezclan para composiciones adhesivas termofusibles. Finalmente, las resinas obtenidas según la invención son menos coloreadas que las que se preparan a partir de cortes que contienen cicloolefinas y en particular dicitropentadieno contenido en los hidrocarburos en C₅ que han sufrido un calentamiento previo.

Según la invención, la mezcla de hidrocarburos en C₅ utilizada contiene proporciones menores de cicloolefinas inferiores al 1 %, - preferentemente inferiores al 0,5 % y la proporción en isopreno de esta mezcla debe ser inferior al 5 %, preferentemente inferior al 3 %.

Para obtener dichas mezclas de hidrocarburos en C₅, se parte de un corte de destilación de hidrocarburos tomado entre 10 y 180°C que contiene menos del 5 % en peso de isopreno, preferentemente menos del 3 %. Se destila este corte en una columna cuya eficacia está comprendida entre 2 y 20 platos teóricos y se recoge lo que pasa antes de la temperatura de 50°C.

El ciclopentadieno dimeriza durante la operación de destilación y se recoge un corte en C₅ que contiene menos del 1 % de ciclopentadieno y menos del 5 % de isopreno.

Para efectuar la polimerización se pone el catalizador en suspensión en un disolvente hidrocarbonado saturado alifático, cicloalifático ó un hidrocarburo aromático, ó mezclas de éstos. Después se introduce lentamente y bajo agitación a la temperatura deseada la mezcla de hidrocarburo C₅ previamente destilada en la suspensión de catalizador; la reacción es continuada el tiempo deseado para la obtención del polímero.

A continuación se elimina el cloruro de aluminio por lavados sucesivos con agua ó con una solución alcalina diluida como por ejemplo -

una solución de sosa de 2 a 1 5% en peso ó incluso con una solución de ácido diluído como por ejemplo ácido clorhídrico ó ácido sulfúrico.

Estos lavados pueden ser efectuados entre la temperatura ordinaria y 150°C. Sin embargo, se los prefiere realizar entre 70 y 100°C, puesto que la fase orgánica que contiene la resina tiene una excelente fluidez en este intervalo de temperatura que permite más fácilmente el catalizador sin riesgo de degradación química del producto obtenido.

La fase orgánica es a continuación lavada hasta neutralidad y después se la somete a una destilación hasta 120°C para eliminar los hidrocarburos que no han reaccionado así como el disolvente.

A continuación se procede a un arrastre con vapor de agua elevando la temperatura hasta que ésta alcance 200 a 250°C a fin de eliminar los oligómeros de bajo peso molecular.

Los catalizadores preferidos son cloruro de aluminio ó trifloruro de boro empleados en la proporción de 0,1 a 5 % y preferentemente de 0,5 a 2 % de la mezcla de hidrocarburos empleada.

El disolvente utilizado es un hidrocarburo alifático, alicíclico ó aromático saturado cuyo punto de ebullición está comprendido entre 20 y 150°C. Sin embargo, se prefiere utilizar como disolvente la fracción de hidrocarburos que no ha reaccionado en la reacción de polimerización y que se recupera por destilación.

La proporción de disolvente utilizado es de 5 a 30 % en volumen y preferentemente de 10 a 20 %. La temperatura de reacción está comprendida entre -20°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 50°C.

La duración de reacción está comprendida entre 1h y 12h, preferentemente entre 3h y 6h. En los productos brutos obtenidos, se mide el color Gardner que es preferible mantener inferior a 9, el punto de reblandecimiento, y el peso molecular.

Los productos obtenidos se caracterizan por un punto de reblandecimiento comprendido entre 60 y 110°C, y un peso molecular compren

dido entre 700 y 1.500.

Los ensayos de adhesividad y de deformación se efectúan en mezclas de resinas de petroleos según la invención con copolímeros etileno-acetato de vinilo que contienen 28 % de acetato de vinilo que tiene un "melt-index" de 10-20 y una parafina que tiene un punto de fusión de 50-52°C.

En las muestras de adhesivos termofusibles se efectúan los ensayos siguientes:

- Punto de reblandecimiento (norma ASTM E 28)
- Carga a la ruptura con ayuda de un dinamómetro y a una velocidad de 50 mm por minuto
- % de elongación a la ruptura a una velocidad de 50 mm por minuto
- resistencia a la cortadura.

Esta medida se expresa por la temperatura a la que hay rotura de la junta de cola al aplicar una carga dada (500g) para separar dos placas de ensayo (de papel cartón) previamente pegadas. Se calientan estas placas en una estufa cuya temperatura aumenta regularmente de 3°C cada 10 minutos.

Los ejemplos que siguen se dan a título ilustrativo pero no limitativo.

EJEMPLO 1

Se introduce en un reactor agitado 1,9 g de tolueno y 1g de cloruro de aluminio en polvo. Con una gran agitación, se introduce lentamente durante 1 hora aproximadamente, 100 g de una mezcla de hidrocarburos que proviene de un corte de destilación en C₅-C₆ que tiene la composición siguiente en peso:

- Metil 2 Butano 7 %
- Otras olefinas en C₅ 12,5 %
- Cicloolefina en C₅ 11,5 %
- Pentadieno 1,3 30,0 %

- Isopreno 3, 4 %
- Otras diolefinas en C₅ 2, 6 %
- Ciclodiolefinas en C₅ 0 %
- Otros hidrocarburos en C₅-C₆ 33,0 %

5 Durante la introducción del corte de hidrocarburos se mantiene la temperatura entre 30 y 35°C. Una vez concluida la adición de hidrocarburos, se deja la reacción que continúe a la misma temperatura durante 3 horas.

10 La mezcla reaccional es a continuación lavada con una solución de sosa al 10 %; se deja decantar y se separa la capa de resina que se lava con agua hasta neutralidad de la fase acuosa.

15 La fase orgánica se destila a continuación hasta 120°C y es arrastrada con vapor de agua hasta 250°C. Se obtienen 35 g de una resina amarillo palo y rompiente que tiene un color Gardner de 7, un punto de reblandecimiento de 80°C y un peso molecular de 1.130.

Al mezclar 40 % en peso de esta resina con 40 % en peso de un copolímero etileno-acetato de vinilo al 28 % de acetato de vinilo y 20 % en peso de una parafina que tiene un punto de fusión de 50 a 52°C se obtiene una cola termofusible que tiene las propiedades siguientes:

20	- Punto de reblandecimiento	en °C	71
	- Temperatura de cortadura	en °C	66
	- Carga a la ruptura	en kg/cm ²	10
	- % de elongación		68

EJEMPLO 2

25 Operando como en el ejemplo 1, pero utilizando como disolvente en lugar de tolueno, los hidrocarburos que no han reaccionado en una operación anterior y recuperados por destilación y partiendo de un corte de hidrocarburo más empobrecido en isopreno y cuya composición en peso es la siguiente:

- 30 - Metil 2 buteno 9,5 %

	- Otras olefinas en C ₅	14,0 %
	- Cicloolefinas	7,0 %
	- Pentadieno 1-3	16,8 %
	- Isopreno	1,9 %
5	- Otras diolefinas en C ₅	3,3 %
	- Ciclodiolefinas	0,5 %
	- Otros hidrocarburos en C ₅ -C ₆	47,0 %

se obtienen 30g de una resina que tiene un color Gardner de 7, un punto de reblandecimiento de 71°C y un peso molecular de 1.030.

10 EJEMPLO 3

Operando como en el ejemplo 1, con el mismo corte de hidrocarburo en C₅-C₆ que el corte cuya composición ha sido dada en el ejemplo 2, pero utilizando 2 g de cloruro de aluminio y efectuando la polimerización a la temperatura de 45°C, se obtienen 30 g de polímero que tiene un punto de reblandecimiento de 69°C, un color Gardner de 7 y un peso molecular de 900.

15 EJEMPLO 4

A título comparativo con el ejemplo 1, la polimerización es efectuada en las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo 1 partiendo de 100 g de un corte de hidrocarburos en C₅-C₆ conservando una proporción más importante de isopreno (12,8%), y una proporción menor de ciclodiolefinas (2,2%).

La composición ponderal en peso de este corte de hidrocarburos en C₅-C₆ es la siguiente:

25	- Metil 2 Buteno	6 %
	- Otras olefinas en C ₅	10,5 %
	- Cicloolefinas en C ₅	4,4 %
	- Pentadieno 1,3	8,0 %
	- Isopreno	12,8 %
30	- Otras diolefinas en C ₅	2,7 %

- Diciclopentadieno 2,2 %
- Otros hidrocarburos en C₅-C₈ 53,4 %

5 Se obtienen 38 g de una resina amarillo palo, dura y rompiente que tiene un color Gardner de 5, un punto de reblandecimiento de 85°C y un peso molecular de 1.180.

Mezclando 40 partes de esta resina con 40 partes de un copolímero etileno acetato de vinilo al 28 % de acetato de vinilo y 20 partes de una parafina que tiene un punto de fusión de 50-52°C se obtiene una cola termofusible que tiene las propiedades siguientes:

- 10 - Punto de reblandecimiento en °C 58
- Temperatura de cortadura en °C 54
- Carga a la ruptura en kg/cm² 5
- % de elongación 20

15 Comparativamente con los resultados dados en el ejemplo 1, se observa que la presencia notable de isopreno afecta sensiblemente a la resistencia a la tracción y al poder de elongación.

EJEMPLO 5

20 Operando como en el ejemplo 1 y a título comparativo, se polimerizan 100 g de un corte C₅ rico en isopreno y en cicloolefinas (11%) que tiene la composición ponderal siguiente:

- 25 - Metil 2 Buteno 4,0 %
- Otras olefinas en C₅ 11,0 %
- Cicloolefinas en C₅ 5,5 %
- Pentadieno 1-3 11,5 %
- Isopreno 13,0 %
- Otras olefinas en C₅ 3,5 %
- Cicloolefinas 11,0 %
- Otros hidrocarburos en C₅-C₈ 40,5 %

30 Se obtienen 45 g de una resina amarillo palo dura y rompiente que tiene un color Gardner de 10, un punto de reblandecimiento de 123°C

y un peso molecular de 1.220. Con dicha resina no es posible efectuar las medidas de las propiedades mecánicas de adhesividad puesto que existe incompatibilidades parciales entre la resina y el copolímero etileno-acetato de vinilo.

5 Sin embargo se observa que la presencia de ciclodiolefina -
aumenta sensiblemente la temperatura del punto de reblandecimiento que se
eleva demasiado para un producto adhesivo que funde en caliente.

EJEMPLO 6

10 Este ejemplo está destinado a dar resultados comparativos -
de las propiedades adhesivas de composiciones efectuadas a partir de la -
resina I obtenida en el ejemplo 1 partiendo de hidrocarburos C₅ y con pe-
queña proporción en isopreno de la resina II obtenida en el ejemplo 4 a -
partir de un corte de hidrocarburos C₅ rico en isopreno.

15 Las mezclas a, b, c y d, se efectúan con una resina de petro-
leo I ó II, un copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) al 28 % de ace-
tato de vinilo y una parafina (F = 50-52°C) y cuyos porcentajes en peso -
están dados en el cuadro 1.

CUADRO 1

COMPONENTES	M E Z C L A S			
	a	b	c	d
Resina de petroleo	33	40	50	30
EVA (28 %)	33	40	30	50
Parafina	33	20	20	20

25 En cada mezcla se efectúan las medidas siguiente: punto de -
reblandecimiento en °C, temperatura de cortadura en °C, carga a la ruptu-
ra en kg/cm², y % de elongación.

30 Los resultados resumidos en el cuadro siguiente permiten com-
probar que el aumento notable de la concentración en isopreno afecta en
particular a las propiedades de elongación y de resistencia a la tracción.

CUADRO 2

Resina de petroleo que entra en la composición		Resina I	Resina II
5	Concentración en el hidrocarburo de partida		
	- en isopreno	3,4	12,8
	- en ciclodiolefina	0	2,2
10	Punto de reblandecimiento en °C		
	a	65	54
	b	71	58
	c	68	57
	d	78	65
15	Temperatura de cortadura en °C		
	a	62	54
	b	66	54
	c	62	46
	d	67	58
20	Carga a la ruptura en kg/cm ²		
	a	10	5
	b	10	5
	c	10	-
	d	10	7
25	% Elongación a la ruptura		
	a	62	25
	b	66	20
	c	62	-
	d	67	30

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las dis-

posiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de síntesis de resinas de petróleo para composiciones adhesivas termofusibles, que consiste en polimerizar en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts entre 20 y 150°C un corte de hidrocarburos en C₅, caracterizado porque se emplea un corte de hidrocarburos C₅ que contiene menos del 5 % de isopreno y menos del 1 % de ciclopentadieno, y porque la fase orgánica de resina obtenida después de la polimerización es lavada con una solución alcalina ó ácida y después con agua hasta la neutralidad entre 70 y 100°C y
10 sometida a una destilación efectuada elevando progresivamente la temperatura hasta 250°C para eliminar el disolvente, a fin de recoger un producto cuyo punto de reblandecimiento está comprendido entre 60 y 110°C, el peso molecular entre 700 y 1.500 y el color Gardner es inferior a 9.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el corte de hidrocarburos en C₅ se obtiene por destilación entre 10 y 50°C de una mezcla de hidrocarburos que procede de un cracking al vapor de nafta ó de gasoil.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el corte de hidrocarburos en C₅ contiene menos del 5 % de isopreno, preferentemente menos del 3 %.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el corte C₅ de hidrocarburos empleado contiene menos del 1 % de ciclopentadieno y preferentemente menos del 0,5 %.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador utilizado es cloruro de aluminio empleado en la proporción de 0,1 a 5 % y preferentemente entre 0,5 y 2 %.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente hidrocarbonado está constituido por hidrocarburos que no han reaccionado durante la polimerización.

30 7.- Procedimiento de síntesis de resinas de petróleo para com

posiciones adhesivas termofusibles; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria, consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 MAR. 1978

ATO CHIMIE.

J. M. GOMEZ ACEGO Y POMBO

pp. Firmado: J. Suarez Diaz

