

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A1
	⑫	481.859	
	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		7-6-1979	

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

## PATENTE DE INVENCION

⑤① PRIORIDADES:		
⑤② NUMERO	⑤③ FECHA	⑤④ PAIS
24639 A/78	16-6-1978	ITALIA
⑤⑤ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤⑥ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑤⑦ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F4/06, 4/30, 10/14, 12/34	
⑤⑧ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS HIDROCARBURICAS A PARTIR DE FRACCIONES HIDROCARBURICAS C <sub>5</sub> "		
⑤⑨ SOLICITANTE (ES)		
ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216		
⑤⑩ INVENTOR (ES)		
Giuseppe FERRARIS, Sebastiano CESCA		
⑤⑪ TITULAR (ES)		
⑤⑫ REPRESENTANTE		
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de resinas hidrocarbúricas a partir de fracciones hidrocarbúricas  $C_5$ , que se definirán más detalladamente a continuación, mediante el empleo de particulares sistemas catalíticos homogéneos que presentan, respecto a los sistemas empleados en el mismo campo, la ventaja de una mayor facilidad de ejecución y de una extrema simplicidad de control de la reacción.

Es sabido que del craqueo del petróleo es posible obtener fracciones hidrocarbúricas de composición variable según las condiciones de funcionamiento de la instalación de craqueo por vapor.

Una de tales fracciones está constituida por hidrocarburos con 5 átomos de carbono, siendo conocido el empleo de la misma, ya sea tal cual o bien después de tratamientos de dimerización, fraccionamiento, etc., en la preparación de resinas hidrocarbúricas mediante polimerización con catalizadores de Friedel-Crafts.

Tal fracción hidrocarbúrica  $C_5$  contiene diolefinas tales como isopreno, piperileno y monociclopentadieno, olefinas tales como 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, pentenos, ciclopenteno, e hidrocarburos saturados tales como ciclopentano, n-pentano, etc.

El porcentaje de estos componentes en la fracción varía naturalmente según el tipo de carga de la instalación de craqueo por vapor y de la severidad del craqueo.

Un típico tratamiento efectuable con la fracción hidrocarbúrica  $C_5$  es el proceso de separación del isopreno, monómero

que es luego empleado en la preparación de elastómeros. Eventualmente, con la fracción  $C_5$  desisoprenizada es posible efectuar un fraccionamiento al fin de separar el dicitropentadieno presente.

5            La fracción  $C_5$  residual en este caso está constituida esencialmente por piperileno trans y cis, por olefinas y por hidrocarburos saturados con 5 átomos de carbono.

La composición de la misma está comprendida entre los siguientes límites:

10	% en peso
Isopreno	1 - 6
Piperileno trans y cis	40-70
CPD	0,8 - 1,5
DCP	<0,5

15            Es ya sabido desde hace varios años que todas estas fracciones hidrocarbúricas  $C_5$  pueden ser resinificadas mediante el empleo de catalizadores de Friedel-Crafts tales como halogenuros de aluminio, etc., para obtener productos empleables en la formulación de adhesivos "pressure-sensitive",  
 20 "hot-melts", de sellado, etc.

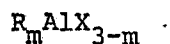
25            Sin embargo, el empleo de estos sistemas catalíticos presenta algunos inconvenientes, tales como la dificultad en el control de las condiciones de reacción, la no perfecta dosificabilidad y la incompleta utilización, siendo empleados estos catalizadores en fase heterogénea.

Ahora se ha descubierto, y ello constituye la finalidad de la presente invención, un procedimiento para la resinificación de las fracciones hidrocarbúricas  $C_5$  arriba descritas,

el cual se vale del empleo de particulares sistemas catalíticos que presentan, según se ha expuesto más arriba, con respecto a los hasta ahora empleados, la ventaja de una mayor facilidad de ejecución y simplicidad de control de la  
 5 reacción, tratándose además de sistemas completamente homogéneos.

Dichos sistemas catalíticos pueden seleccionarse de entre las siguientes clases de compuestos:

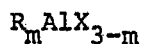
- I) un compuesto metalorgánico del aluminio, representable  
 10 por la siguiente fórmula general .



en la que X es un átomo de halógeno, R es hidrógeno o un radical monovalente alquílico, arílico, cicloalquílico, arilalquílico, alquilarílico, alcoxílico, estéreo, con  
 15 1 a 12 átomos de carbono, y m es un número comprendido entre 1 y 3;

- II) un sistema constituido por 2 componentes seleccionados de entre las siguientes clases de compuestos:

- a) un compuesto metalorgánico del aluminio, representable  
 20 por la siguiente fórmula general



en la cual X es un átomo de halógeno, R es hidrógeno o un radical monovalente alquílico, arílico, cicloalquílico, arilalquílico, alquilarílico, alcoxílico, estéreo, con 1 a 12 átomos de carbono, y m es un número  
 25 comprendido entre 1 y 3;

- b) un compuesto capaz de reaccionar con los compuestos de la clase precedente para dar la especie catalítica

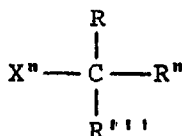
capaz de iniciar la polimerización, seleccionado de entre los pertenecientes a una de las siguientes clases:

5

i) halógenos o compuestos interhalogénicos de fórmula general  $X^m Y$ , donde  $X^m$  e  $Y$ , iguales o diferentes entre sí, son seleccionados de entre cloro, bromo, yodo y flúor;

ii) compuestos correspondientes a la fórmula general

10



15

en la cual  $X^m$  es halógeno,  $R^m$ ,  $R^n$ ,  $R^{m' n'}$  son átomos de hidrógeno o radicales alquílicos o arílicos, iguales o diferentes entre sí, conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono, no pudiendo ser todos ellos simultáneamente hidrógeno;

iii) halogenuros metálicos de la fórmula general



20

donde  $X^{m' n'}$  es un halógeno,  $Y^m$  es un átomo de oxígeno o azufre,  $Me$  es un elemento metálico seleccionado de entre Sn, Si, B, Ti, Pb, Sb, As, Bi, Mg, V,  $m$  es un número entero que puede ser incluso cero,  $n$  es un número entero, y la suma  $2m + n$  es igual a la valencia del metal;

25

iv) un compuesto capaz de reaccionar con los compuestos de la clase a) para dar la especie catalítica capaz de iniciar la polimerización, de fórmula  $HX$ , donde  $X =$  halógeno.

Ejemplos de compuestos pertenecientes a la clase (a) son  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlEt}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ ,  $\text{AlEtBr}_2$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{Al}$  (isopropilo) $_3$ ,  $\text{Al}$  (isobutilo) $_3$ , etc.

5 Ejemplos de compuestos pertenecientes a la clase (b) son  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{F}_2$  para la primera subclase; terbutilcloruro, isopropilcloruro, bencilcloruro, isopropilbromuro, terbutilbromuro para la segunda subclase;  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PbCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AsCl}_5$ , etc. para la tercera subclase; y  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HI}$  para la cuarta subclase.

10

Los dos componentes del sistema catalítico pueden ser introducidos en el medio de reacción simultáneamente, o bien es posible introducir los dos componentes por separado, no influyendo el orden de adición en modo alguno sobre la especie catalítica obtenible: la relación molar entre el componente (a) y el componente (b) puede estar comprendida entre 0,1 y 5, preferiblemente entre 0,5 y 2.

15

III) Un sistema catalítico constituido por un complejo líquido de Al halogenuro, hidrocarburo aromático y halogenuro alquílico en proporciones relativas 1 : (2 ÷ 3) : (2 ÷ 3), preparado según cuanto queda descrito en la publicación de Patente alemana Nº 1.915.224 del 2-10-1969.

20

Es también sabido por la literatura de patentes que se puede variar el punto de reblandecimiento de las resinas hidrocarbúricas  $\text{C}_5$  mediante la adición a la fracción  $\text{C}_5$  de partida de otras fracciones hidrocarbúricas o bien de monómeros puros o mezclados entre sí.

25

La finalidad consiste en obtener productos cuyas carac-

terísticas químico - físicas permitan cubrir un amplio campo de aplicaciones en el ámbito de los adhesivos.

5 A este respecto se ha observado que de entre las fracciones hidrocarbúricas arriba expuestas, y mediante la adición de monómeros cíclicos tales como dicitlopentadieno (DCP), 4-vinil-1-ciclohexeno (VCE), estireno o sus derivados, o bien de fracciones hidrocarbúricas  $C_{8-9}$ , es posible obtener por polimerización resinas con punto de reblandecimiento superior al de las obtenibles con la fracción  $C_5$  sola.

10 En efecto, operando a igualdad de todas las demás condiciones con porcentajes de estos monómeros variables entre el 20 y el 120 % en peso con respecto a la fracción  $C_5$ , se obtienen resinas cuyo punto de reblandecimiento medio es superior a  $90^{\circ}C$ .

15 Por otra parte se ha observado que añadiendo a la fracción  $C_5$ , en las mismas proporciones precedentes, oligómeros obtenidos por polimerización del propileno a trímeros, tetrámeros, pentámeros, o bien fracciones hidrocarbúricas  $C_4$  exentas del butadieno, se obtienen productos con punto de reblandecimiento más bajo, inferior a  $50^{\circ}C$  y en determinadas  
20 condiciones inferior a la temperatura ambiente.

Resumiendo, resulta pues posible, de acuerdo con la presente invención, obtener resinas hidrocarbúricas aptas para su empleo como adhesivos "pressure sensitive", adhesivos  
25 "hot-melts", de sellado, etc., mediante una reacción de polimerización de fracciones hidrocarbúricas  $C_5$  ya sea solas o bien en mezcla con DCP, VCE, estireno con sus derivados, fracciones hidrocarbúricas  $C_{8-9}$ , tetrámeros del propileno,

fracciones C<sub>4</sub> desbutadienizadas.

La reacción de polimerización se efectúa empleando los sistemas catalíticos arriba mencionados y operando en disolventes aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etc.) o cloroalifáticos con un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 12, en el intervalo de temperaturas comprendido entre -10°C y + 120°C, en particular entre + 20°C y + 100°C.

La reacción se efectúa en fase homogénea.

Los productos que se obtienen de la polimerización poseen un peso molecular medio variable entre 700 y 5000; los mismos contienen insaturaciones que pueden ser expresadas como número de yodo (g de I<sub>2</sub> absorbidos por 100 g de polímero), el cual es determinado según diversos métodos, de entre los cuales puede citarse el método según ASTM D 1959-69. Además, los mismos presentan un punto de reblandecimiento comprendido entre + 50 y 150°C, determinado según el método del punto de fusión en capilar abierto.

Todo cuanto queda arriba expuesto, así como las particularidades operativas, resultarán más evidentes del examen de los siguientes ejemplos ilustrativos, los cuales no deben sin embargo considerarse como limitativos de la invención.

#### EJEMPLO 1

En un autoclave de acero con una capacidad de 100 cm<sup>3</sup>, provista de agitador magnético y de cubierta termométrica, previamente secada bajo vacío, se introducen 10,5 g de fracción hidrocarbúrica C<sub>5</sub> con la siguiente composición:

	% en peso
	2-metil-1-buteno 3,11
	2-metil-2-buteno 7,32
	1-penteno 1,97
5	isopreno 4,62
	ciclopenteno 19,00
	piperileno trans 27,92
	piperileno cis 22,84
	DCP < 0,1
10	siendo el resto otras olefinas e hidrocarburos saturados C <sub>5</sub> .

Se estabiliza la temperatura a + 20°C y se inicia la reacción mediante la adición, bajo sobrepresión de N<sub>2</sub>, de 0,5 mmoles de AlEtCl<sub>2</sub> diluidos en 3 cm<sup>3</sup> de tolueno. Se observa un incremento de temperatura hasta 23°C y la reacción se deja proseguir durante 45 minutos.

Se termina luego la polimerización mediante adición de pocos centímetros cúbicos de metanol, y la solución polimérica es coagulada en metanol.

Se recupera el polímero que es secado bajo vacío de bomba rotativa durante una noche y se obtienen 5,81 g de producto seco que presenta un peso molecular medio osmométrico  $M_n = 2.300$ , un contenido de insaturaciones, expresado como número de yodo, igual a 187 y determinado según el método ASTM D 1959-69, y un punto de reblandecimiento igual a 54°C, determinado según el método del punto de fusión en capilar abierto.

#### EJEMPLO 2

Aplicando las mismas técnicas expuestas en el Ejemplo 1,

se introducen en un autoclave 10,5 g de fracción hidrocarbúrica de composición indicada en el Ejemplo 1 y 0,5 mmoles de  $\text{Cl}_2$  diluidos en 1  $\text{cm}^3$  de tolueno.

5 Se estabiliza la temperatura a 20°C y se hace comenzar la reacción mediante adición de 0,5 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  diluidos en 3  $\text{cm}^3$  de tolueno.

Se observa un incremento de temperatura hasta 26°C, y la reacción se hace proseguir durante 45 minutos.

10 Después de terminación de la reacción y recuperación del polímero se obtienen 7,34 g de producto seco con  $M_n$  igual a 2.000, número de yodo igual a 155 y punto de reblandecimiento igual a 69°C.

#### EJEMPLO 3

15 Siguiendo las mismas modalidades indicadas en el Ejemplo 1, se introducen en un autoclave 10,5 g de fracción hidrocarbúrica, de composición igual a la indicada en el Ejemplo 1, y 0,5 mmoles de tert-butilcloruro diluidos en 1  $\text{cm}^3$  de tolueno.

20 Se estabiliza la temperatura a 20°C y se inicia la reacción mediante la adición de 0,5 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  diluidos en 3  $\text{cm}^3$  de tolueno.

Se observa un aumento de temperatura hasta 27°C, y la reacción se hace proseguir durante 45 minutos.

25 Después de terminación de la reacción y recuperación del polímero se obtienen 7,42 g de producto seco con  $M_n = 2.300$ , número de yodo = 156 y punto de reblandecimiento = 64°C.

#### EJEMPLO 4

Siguiendo las mismas técnicas indicadas en el Ejemplo 1, se introducen en un autoclave 10,5 g de fracción hidrocarbú-

rica, igual a la del Ejemplo 1, y 0,5 mmoles de  $\text{SnCl}_4$  diluidos en  $1 \text{ cm}^3$  de tolueno.

5 Se estabiliza la temperatura a  $20^\circ\text{C}$  y se inicia la reacción introduciendo 0,5 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  diluidos en  $3 \text{ cm}^3$  de tolueno.

Se observa una elevación de la temperatura hasta  $28^\circ\text{C}$ , y la reacción se hace proseguir durante 45 minutos.

10 Se termina la reacción con metanol, se recupera el polímero y se obtienen 7,53 g de producto seco con  $M_n = 1.900$ , número de yodo = 158 y punto de reblandecimiento =  $67^\circ\text{C}$ .

#### EJEMPLO 5

15 Siguiendo las mismas técnicas indicadas en el Ejemplo 1, se introducen en un autoclave 10,5 g de fracción hidrocarbúrica, igual a la del Ejemplo 1, y 0,5 mmoles de  $\text{HCl}$  diluidos en  $1 \text{ cm}^3$  de tolueno.

Se estabiliza la temperatura a  $20^\circ\text{C}$  y se inicia la reacción introduciendo 0,5 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  diluidos en  $3 \text{ cm}^3$  de tolueno.

20 Se observa un incremento de temperatura hasta  $25^\circ\text{C}$ , y la reacción se hace proseguir durante 45'.

Después de terminación de la reacción y recuperación del polímero se obtienen 7,19 g de producto seco con  $M_n = 1.900$ , número de yodo = 168 y punto de reblandecimiento =  $64^\circ\text{C}$ .

#### EJEMPLO 6

25 Siguiendo las mismas técnicas indicadas en el Ejemplo 1, se introducen en un autoclave  $0,55 \text{ cm}^3$  (correspondientes a 1,3 mmoles como  $\text{AlCl}_3$ ) de complejo ternario líquido  $\text{AlCl}_3$  - tolueno - etilcloruro (preparado según cuanto queda descrito

en la publicación de Patente alemana Nº 1.915.224 del  
2-10-1969) y 5 cm<sup>3</sup> de tolueno.

Se estabiliza la temperatura a + 60°C y se introducen,  
mediante sobrepresión de N<sub>2</sub>, 53 g de fracción hidrocarbúrica  
5 igual a la del Ejemplo 1.

Se observa un incremento de temperatura hasta 67°C, y  
la reacción se hace proseguir durante 45'.

Después de terminación de la reacción y recuperación del  
polímero se obtienen 26,77 g de producto seco con M<sub>n</sub> = 2.100,  
10 número de yodo = 170 y punto de reblandecimiento = 68°C.

#### EJEMPLO 7

Siguiendo las mismas técnicas indicadas en el Ejemplo 1,  
se introducen en un autoclave 17,5 g de fracción hidrocarbúrica  
igual a la del Ejemplo 1, 17,5 g de DCP y 1,0 mmoles de  
15 ter-butilcloruro.

Se estabiliza la reacción a + 40°C y se inicia la reacción  
mediante adición de 1,0 mmoles de AlEtCl<sub>2</sub> diluidos en 3 cm<sup>3</sup>  
de tolueno.

Se observa un incremento de temperatura hasta 44°C,  
20 y la reacción se hace proseguir durante 60'.

Después de terminación de la polimerización y recupera-  
ción del polímero se obtienen 10,24 g de producto seco con  
M<sub>n</sub> = 1.500, número de yodo = 215 y punto de reblandecimiento  
= 104°C.

#### EJEMPLO 8

Siguiendo las mismas técnicas indicadas en el Ejemplo 1,  
se introducen en un autoclave 10,5 g de fracción hidrocarbú-  
rica igual a la del Ejemplo 1, 10,5 g de 4-vinil-1-ciclohexeno

y 1,8 mmoles de ter-butilcloruro.

Se estabiliza la temperatura a + 20°C y se inicia la reacción mediante adición de 1,8 mmoles de  $\text{AlEtCl}_2$  diluidos en 3  $\text{cm}^3$  de tolueno.

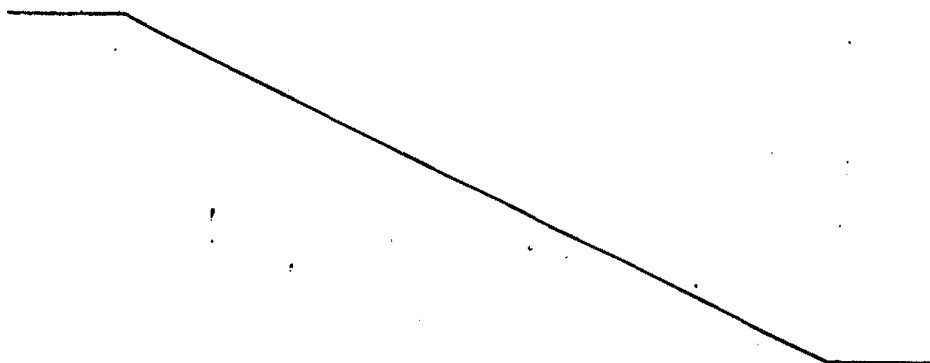
5 Se observa un incremento de temperatura hasta 29°C, y la reacción se hace proseguir durante 60'.

Después de terminación de la polimerización y recuperación del polímero se obtienen 7,86 g de producto seco con  $M_n = 1.610$ , número de yodo = 190 y punto de reblandecimiento = 96°C.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle.

15 También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 24639 A/78, depositada en Italia en 16 de Junio de 1978, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente

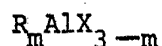
20 de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de resinas hidrocarbúricas a partir de fracciones hidrocarbúricas C<sub>5</sub>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia  
5 de un sistema catalítico seleccionado de entre:

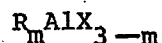
I) un compuesto metalorgánico del aluminio, representable por la siguiente fórmula general



10 en la que X es un átomo de halógeno, R es hidrógeno o un radical monovalente alquílico, arílico, cicloalquílico, arilalquílico, alquilarílico, alcofílico, estéreo, con 1 a 12 átomos de carbono, y m es un número comprendido entre 1 y 3;

15 II) un sistema constituido por dos componentes seleccionados de entre las siguientes clases de compuestos:

a) un compuesto metalorgánico del aluminio, representable por la siguiente fórmula general



20 en la cual X es un átomo de halógeno, R es hidrógeno o un radical monovalente alquílico, arílico, cicloalquílico, arilalquílico, alquilarílico, alcofílico, estéreo, con 1 a 12 átomos de carbono, y m es un número comprendido entre 1 y 3;

25 b) un compuesto capaz de reaccionar con los compuestos de la clase precedenté para dar la especie catalítica capaz de iniciar la polimerización, seleccionado de entre los pertenecientes a una de las siguientes clases:

i) halógenos o compuestos interhalogénicos de fórmula general  $X'Y$ , donde  $X'$  e  $Y$ , iguales o diferentes entre sí, son seleccionados de entre cloro, bromo, yodo y flúor;

5 ii) compuestos correspondientes a la fórmula general



10 en la cual  $X''$  es halógeno,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  son átomos de hidrógeno o radicales alquílicos o arílicos, iguales o diferentes entre sí, conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono, no pudiendo ser todos ellos simultáneamente hidrógeno;

iii) halogenuros metálicos de la fórmula general



donde  $X'''$  es un halógeno,  $Y'$  es un átomo de oxígeno o azufre,  $Me$  es un elemento metálico seleccionado de entre  $Sn$ ,  $Si$ ,  $B$ ,  $Ti$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $As$ ,  $Bi$ ,  $Mg$ ,  $V$ ,  $m$  es un número entero que puede ser incluso cero,  $n$  es un número entero, y la suma  $2m + n$  es igual a la valencia del metal;

20

iv) un compuesto capaz de reaccionar con los compuestos de la clase a) para dar la especie catalítica capaz de iniciar la polimerización, de fórmula  $HX$ , donde

25  $X = \text{halógeno};$

III) un sistema catalítico constituido por un complejo líquido de  $Al$  halogenuro, hidrocarburo aromático y halogenuro alquílico en proporciones relativas  $1: (2 \div 3) : (2 + 3)$ .

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -10 y +120°C.

5 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado de entre los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos alifáticos halogenados con un número de átomos de carbono variable entre 3 y 12.

10 4<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS HIDROCARBURICAS A PARTIR DE FRACCIONES HIDROCARBURICAS C<sub>5</sub>, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 7 de Junio de 1979.

ANIC S.p.A.

P.P.

J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO

p. p. Fdo. E. Ferragüela Colón

