



SS-1044  
Ref: Aconit-Hunst-  
narze. II.



147450.

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
CERTIFICADO DE ADICIÓN  
a la Patente de Invención solicitada con  
fecha 22 de Junio de 1939 n.º 147447  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de la Sociedad OELWERKE NOURY & van der LANDE G.  
m.b.H., entidad de nacionalidad alemana, establecida en  
Emmerich a. Rh., Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN  
DE RESINAS ARTIFICIALES"

-----  
Según el procedimiento de la patente solicitada  
el 22 de Junio de 1939 se calienta ácido aconítico con ter-  
penos en presencia de grasas no-saturadas, o de sus ácidos



5

grasos, y se esterifica eventualmente con polialcoholes. Para ello, los ácidos grasos o sus ésteres conviene que hayan sido sometidos a un tratamiento previo a su empleo por ejemplo soplando, por polimerización, factización etc. El ácido aconítico puede producirse, como se sabe, del ácido cítrico por deshidratación.

10

Se ha visto, que en vez de ácido aconítico, se puede partir directamente del ácido cítrico para la fabricación de las mezclas de ácido aconítico-ácido graso-terpeno, y ello con ventaja. En efecto, se ha demostrado que el ácido cítrico en determinadas concentraciones acuosas y en presencia de cantidades muy pequeñas de catalizadores, como por ejemplo ácido clorhídrico, compuestos de cloro, ácido sulfúrico, y compuestos de ácido sulfúrico, se transforma prácticamente totalmente en ácido aconítico en presencia de grasas no-saturadas, o ácidos grasos respectivamente, a temperaturas de más de  $120^{\circ}$ . También ha demostrado ser muy eficaz el empleo simultáneo de un gran excedente de terpenos, ya que el ácido aconítico, en especial el que se ha formado en estado nascente suministra muy pronto, con compuestos terpénicos, productos correspondientes de condensación. De esta manera se obtiene, por lo tanto, inmediatamente un compuesto de terpeno y ácido aconítico, que previene contra una descomposición del ácido aconítico, y con ello permite la extracción casi cuantitativa teórica de ácido de aconítico del ácido cítrico.

25

30

El ácido sulfúrico y compuestos de ácido sulfúrico empleados como catalizador comprenden en particular los ácidos persulfúricos, los sulfoácidos y el ácido isationico.



La reacción se desarrolla también sin catalizador, ya que los ácidos grasos presentes tienen de por sí la capacidad de formar ácido aconítico del ácido cítrico, con eliminación de agua.

El procedimiento puede llevarse a cabo en circunstancias varias. Se puede por ejemplo introducir un gas inerte tal como anhídrido carbónico, nitrógeno, anhídrido sulfuroso etc. También es conveniente hacer pasar vapor de agua, lo que activa la rápida eliminación de los productos de reacción gaseosos. La reacción, que se produce también a presión normal, o elevada, se lleva a cabo preferentemente en el vacío.

Las resinas obtenidas se distinguen por su color particularmente claro y su fácil solubilidad. Según el procedimiento de la patente principal, al emplear ácido aconítico, se producen en la caldera de reacción residuos, respectivamente partes resinosas, aunque sin importancia práctica. Estos se evitan por completo con el presente procedimiento.

En la práctica el procedimiento es llevado a efecto por ejemplo como sigue:

Se disuelve en agua ácido cítrico en concentraciones lo más altas posible, añadiendo una cantidad muy pequeña (unos 2%) de un catalizador. Se calienta la mezcla de terpenos y grasas no-saturadas hasta unos 140° y se añade lentamente la solución de ácido cítrico, por ejemplo por medio de un embudo cuenta-gotas. Después de haber añadido toda la solución de ácido cítrico, se eleva la temperatura más de 200°, para completar las reacciones de condensación. Las partes de terpenos que se eliminan en el



vapor de agua son recogidas y llevadas de nuevo al líquido de reacción, cuya temperatura ha descendido entretanto a 200°, antes de añadir la glicerina. El proceso de esterificación y/o polimerización se desarrolla a continuación, igual que en el procedimiento de la patente principal.

En el procedimiento nuevo, el ácido cítrico se transforma cuantitativamente en ácido aconítico. También el ácido aconítico se halla cuantitativamente en la mezcla de ácido aconítico, ácido graso y terpeno. En el fondo y en las paredes del recipiente de reacción no se forman tampoco residuos resinosos algunos.

#### EJEMPLOS

1. 100 partes de aceite de terpeno D, 56 partes de depanol J, 169 partes de destilado de aceite de tallo (?) con 44,4% de resina, y 169 partes de aceite de pescado para laca se calientan a unos 140°. Mientras se remueve fuertemente y continuamente, esta mezcla, se deja caer en ella, en el espacio de tres horas, una solución de 96 partes de ácido nítrico, 55 partes de agua y 0,2 partes de ácido sulfúrico concentrado. Durante este tiempo, se eliminan por destilación 40 cc. de agua y 39 cc de depanol J. Este último se vuelve a añadir a la mezcla de reacción, que a continuación es calentada durante 4 horas a 145 - 210°. El número de acidez del producto obtenido es el de 105,3. Hasta 210° se separan 25 cc de agua y 32 cc de depanol J. Cuando la mezcla se ha enfriado hasta 200°, se añade la cantidad de depanol J que se eliminó por destilación con 37 g. de glicerina a 90°, después de lo cual se produce la esterificación a una temperatura de 200-250° en 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> horas. Luego se hace descender la temperatura hasta 180° y se calienta en el vacío de 25 mm. de mercurio al objeto



de eliminar materias sobrantes, durante otras  $1\frac{1}{4}$  horas, a  $180-237^{\circ}$ . Con esto, se separan 13 cc de agua, y 53 cc, de depanel J. En la retorta de reacción no hay residuo alguno. Después de la esterificación con glicerina se alcanza una cifra de acidez de 22.15. El producto final es una resina olanda ligeramente clara. Evaporada como laca, se obtiene un producto que, en cuanto a resistencia, presenta cualidades particularmente buenas.

100

2. 156 partes de aceite de trementina de madera, 228 partes de aceite de pescado para laca, y 110 partes de ácido graso de aceite de sinouryna, se calientan a  $150^{\circ}$ . A esta solución se añaden en el espacio de 4 horas, gota a gota y agitando, una solución de 114 partes de ácido cítrico anhídrido, 93 partes de agua y 0,75 partes de ácido clorhidrico. A continuación se procede a la reacción de condensación, entre  $160-210^{\circ}$ . La condensación dura  $4\frac{1}{4}$  horas, durante cuyo tiempo se habrán separado 125 cc de agua y 125 cc de aceite de trementina de madera. La cifra de acidez es 124,3. Después de haber reintegrado la cantidad de aceite de trementina de madera destilada, a la mezcla de reacción primitiva, se vuelve a esterificar con 36,5 g de glicerina, a una temperatura de  $200-250^{\circ}$ , durante 4 horas. Con ello se eliminan por destilación 20 cc de agua y 109 cc de aceite de trementina de madera. La mezcla es calentada después todavía a  $230^{\circ}$  en el vacío de 26 mm Hg, con lo cual prácticamente ya no destila nada. En la retorta no hay residuo alguno. La cifra de acidez alcanzada es 23,3. El resultado es un producto de un bello color amarillo claro, de viscosidad bastante grande. La resistencia al agua, y el secado son perfectos.

105

110

115

120



125

3. 156 partes de aceite de trementina de madera,

228 partes de aceite de linaza soplado, y 110 partes de ácido graso del aceite de linaza se calientan en la forma acostumbrada a 120°. Se va añadiendo durante 3 1/4 horas,

130

y agitando, una solución de 100 partes de ácido cítrico, 55 partes de agua y 0,5 partes de ácido clorhídrico concentrado. Al objeto de llevar a cabo totalmente la reacción de adición, se va elevando poco a poco la temperatura hasta 210°, y se calienta a esta temperatura 8 horas. A esta temperatura pasan por destilación 83 cc de agua y 85 cc de aceite

135

de trementina de madera. El aceite de trementina de madera destilado vuelve a ser añadido a la mezcla de reacción, La cifra de acidez se eleva a 102,8. Luego se esterifica la mezcla, al objeto de reducir la cifra de acidez, con 35,1 g de glicerina. De esta manera se llega a una cifra de acidez 10,6. La resina formada tiene un color ligeramente claro y es de viscosidad media.

140

Esta solicitud que corresponde a la presenta en Alemania el 16 de Diciembre de 1938, se acoge a los beneficios del Art. 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

145

Industrial.

-----  
----- N O T A -----  
-----

150

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de este CERTIFICADO DE ADICIÓN en España, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la fabricación de resinas artificiales según el procedimiento reivindicado en la patente solicitada el 22 de Junio de 1939, caracteriza-



do por el hecho de que se produce el ácido aconítico durante la reacción partiendo de ácido cítrico, eventualmente en presencia de un catalizador.

2.- Mejoras en el procedimiento para la fabricación de resinas artificiales, objeto de la patente principal. *n.º 147.447*

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de siete nojas escritas por una sola cara.

San Sebastián a 23 JUN. 1939

Año de la Victoria.

P.A.

ALBERTO DE ELZABURO

Agente de la Propiedad Industrial

P.P.

*J. R. Alvarado*