

185383



P.- 7015,-

J 3569-Cas 8 0 1481.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

1853283 P. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VITEX S. A.- ANCIENS ETABLISSEMENTS J. CANOUET,
entidad francesa, establecida en 59, rue de l'Ermitage, Le
Bouscat (Gironde), Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS TERPENICO-FILO-
DIENICAS PARTIENDO DE LOS PRODUCTOS DE POLIMERIZACION DE
LOS HIDROCARBUROS TERPENICOS".-

Entre las particularidades de los hidrocarburos
terpénicos que, como es sabido, tienen una reactividad bas-
tante grande ante muchos agentes químicos, se utiliza la de
polimerización en la industria de las pinturas y barnices.

5

La polimerización de los hidrocarburos terpénicos
se efectúa bajo la acción de agentes diversos, por ejemplo:



185363

ácido sulfúrico, fluorhídrico, fluoruro de boro, cloruro de zinc, de aluminio, ácido fosfórico o sus sales ácidas o neutras, tierras activadas.

5 El presente invento tiene por objeto la preparación de productos nuevos de condensación de terpenos polimerizados con filodienos y las utilidades de estos productos, en particular, en la industria de las pinturas y barnices (plastificantes, materias plásticas, mojadores).

10 Esta preparación se caracteriza por el hecho de que los filodienos se condensan con hidrocarburos terpénicos polimerizados o por lo menos dimerizados, y no con hidrocarburos terpénicos simplemente isomerizados o como se encuentran en la naturaleza.

15 Como fuente de terpenos polimerizados se pueden utilizar ventajosamente los hidrocarburos terpénicos siguientes: α y β pinenos y sus productos de isomerización, tales como limoneno, dipenteno, felandreno, terpineno, eventualmente asociados con sus productos de pirolisis, tales como; pironenos α y β , ocimeno, alcocimeno, α y β mircenos. También se pueden utilizar los productos naturales formados por una 20 mezcla de estos hidrocarburos, así como el producto designado con el nombre de "esencia de papelerías" (producto obtenido cociendo en autoclave maderas resinosas en el curso de la fabricación de la pasta de papel), siendo esta esencia utilizada en su forma bruta, refinada, destilada o pirolisada, y pudiendo 25 solamente utilizarse algunas de sus fracciones.

En estas condensaciones se pueden utilizar los filodienos siguientes: el ácido o el anhídrido maleico, el éster



185363

1948

metílico del ácido acetileno-dicarbonico, el aldehído crotónico, el ácido crotónico.

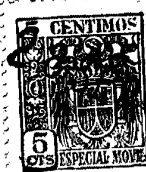
Las reacciones de condensación de los terpénos polimerizados con los filodienos, pueden efectuarse por calentamiento en reflujo de los ingredientes indicados, o bien a presión más o menos elevada (una a quince atmósferas), a una temperatura comprendida entre 150 y 250°. En ciertos casos se pueden utilizar para facilitar la reacción, ciertos catalizadores tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de boro, fosfatos ácidos o neutros de los metales alcalinos o alcalinoterreros, cloruro de zinc o de aluminio.

Las reacciones de condensación entre los terpénos polimerizados y los filodienos pueden efectuarse;

1º Con productos brutos, es decir, el producto total de polimerización que contiene, además de los polímeros, de 10 a 25% de carburos arrastrables por vapor de agua (temperatura del baño 160-170° centígrados) estando estos últimos hidrocarburos compuestos de los hidrocarburos que se han librado de la polimerización (hidrocarburos terpénicos de isomerización o hidrocarburos secundarios procedentes de la polimerización).

2º.- Con terpenos polimerizados después de eliminar (con vapor de agua a temperatura de 160 a 170°C en el baño de aceite) los hidrocarburos terpénicos secundarios de la reacción de polimerización.

En todos los casos los complejos politerpeno-maleicos obtenidos, condensando el ácido o el anhídrido maleico con los hidrocarburos politerpénicos, según la técnica del



185363

invento, son ácidos, como también por lo demás en el caso de
complejos terpeno-maléicos simples. El índice de ácido de
los complejos politerpeno-maléicos puede variar de 120 a 180,
lo que permite en ciertos casos la esterificación de los pro-
5 ductos obtenidos por mono-alcoholes, dioles y en general por
polioles, y de productos utilizables en la industria de las
pinturas y barnices.

Estos mismos complejos pueden también neutralizarse
por diversos metales para obtener secantes, plastificantes o
10 mojadores; finalmente ácidos o esterificados como acaba de de-
cirse, pueden condensarse con óxido de etileno, lo que condu-
ce por ejemplo a productos espumosos, mojadores.

En todos estos casos, es ventajoso poner en solución
las resinas politerpeno-filodienicas, obtenidas según el pre-
15 sente invento, en hidrocarburos aromáticos para eliminar los
compuestos indeseables, por ejemplo, el anhídrido maleico no
combinado.

En el caso de que la condensación de los filodienes
con politerpenos se haya hecho con el producto bruto de poli-
20 merización, es indispensable después de las reacciones de con-
densación arrastrar con vapor de agua (baño de aceite: 160 a
170° centígrados) los productos ligeros que no han reacciona-
do con los filodienes. Durante este arrastre, se produce la
acidificación de la función anhídrida del complejo politerpe-
25 no-maleico.

El tratamiento por hidrocarburos aromáticos puede
hacerse antes o después del arrastre por vapor de agua.

Las combinaciones complejas así obtenidas se presentan



185363

en general en forma de resinas, ya muy viscosas, ya incluso sólidas, claras, que contienen aun dobles enlaces, como lo prueba la determinación de los índices de yodo, lo cual permite utilizarlas en la industria de las pinturas y barnices, bien en forma de complejos ácidos, bien en forma de complejos esterificados, bien en forma de sales de estos complejos, o bien como copolímeros con ciertas resinas, como plastificantes, secantes.

El procedimiento objeto del presente invento, tiene la ventaja de que permite realizar sobre el anhídrido necesario en la fabricación de resinas una economía de 50 o 60 % con relación a la cantidad de anhídrido empleada en la fabricación de las resinas terpeno-maléicas ordinarias.

Finalmente los productos secundarios procedentes de las reacciones según el invento, pueden a su vez servir como disolventes o como materiales de partida para nuevas síntesis.

Véanse, a título indicativo pero no limitativo algunos ejemplos de preparaciones de complejos politerpeno-maléicos según el invento.

EJEMPLO 1º

Se polimerizan por calentamiento en reflujo diez partes de peso de esencia de trementina de pino marítimo en presencia de una parte de peso de una tierra arcillosa activada por tostación a 500°, a temperatura comprendida entre 150 y 210°C. Después de seis horas de tratamiento el producto líquido obtenido, tiene, después de separar el catalizador las características siguientes:

A 20°C: densidad 0,950.47,6 centipoises.

Índice de yodo: 193.



185363

Se calientan luego en reflujo 7,5 partes de peso del filtrado así obtenido con 2,5 partes de peso de anhídrido maleico, a temperatura comprendida entre 150 y 220°C, durante seis horas.

5 Después de enfriar a unos 30°, se añaden 10 partes de un hidrocarburo aromático; por ejemplo, tolueno, y después de agitar durante 30-40 minutos, se filtra de nuevo. Este tratamiento tiene por fin clarificar notablemente el producto final y eliminar los vestigios de anhídrido maleico no combinado.

10

Después de expulsar por arrastre con vapor el tolueno y las fracciones terpénicas ligeras que subsisten, se obtiene un producto pastoso de color amarillo naranja, transparente, y que tiene como características:

15

Índice de ácido: 27; índice de saponificación: 41; índice de yodo: 112; viscosidad a 20°: 42 poises.

EJEMPLO 2°.

Se polimerizan siete partes de peso de esencia de trementina de pino marítimo con tres partes de peso de alómeno en las condiciones indicadas en el ejemplo 1°. El producto de la reacción, después de separar el catalizador, se condensa con 2,5 partes de peso de anhídrido maleico calentando durante seis horas en reflujo, a temperatura entre 150 y 220°.

20

25

Después del tratamiento con tolueno se obtiene, con un rendimiento de 95 % con relación al total del terpéno y anhídrido maleico, un producto pastoso que tiene como características:

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



185363

Indice de ácido: 53,5; índice de saponificación
100,5; índice de yodo: 112,3; viscosidad a 20°: 35 poises.

EJEMPLO 3°.

5 Se calientan en reflujo, a temperatura de 180 a 215°
diez partes de peso de esencia de trementina, en presencia de
una parte de peso de tierra activada. Después de seis horas
de tratamiento, se obtiene un producto que tiene, a la tempe-
ratura de 20°, una viscosidad de 21,6 centipoises, y una den-
sidad de 0,924.

10 Después de arrastrar con vapor de agua las fraccio-
nes ligeras que se han librado de la polimerización, se obtie-
nen:

15 a) 30 % de esencia de densidad a 20° de 0,871, y
que se destila en un intervalo de temperatura de 150 a 160°C,
a 25 mm. de mercurio.

b) 70% de residuo de arrastre que tiene como carac-
terísticas:

a 20°: viscosidad: 7 poises; densidad: 0,950; índice
de yodo: 186.

20 Se calientan en reflujo entre 160 y 210°, 15 partes
del residuo de arrastre, 7 poises de viscosidad con 5 partes
de anhídrido maleico, durante cinco horas y media. Al cabo
de este tiempo se trata el producto de condensación con tolue-
no durante 40 minutos, y luego después de expulsar el tolue-
no y las fracciones terpénicas ligeras, se obtienen 97 % de
25 un producto pastoso, amarillo naranja, transparente, y de las
características siguientes:

Indice de ácido: 95,5; índice de saponificación: 163;
índice de yodo: 108; viscosidad a 20°: 38,5 poises.



185363

Se precisa que, en estos tres ejemplos, las características de la esencia de trementina utilizada en la partida eran, a temperatura de 20°, densidad: 0,857; viscosidad: 2,31 centipoises.

5 EJEMPLO 4º.

Se calientan con buena agitación, 7,4 partes de peso del residuo de arrastre del ejemplo 3º, de 7 poises de viscosidad, con 2,1 partes de peso de anhídrido maleico, en presencia de 0,3 partes de peso de fosfato ácido de calcio, durante seis horas a temperatura comprendida entre 156 y 230°. Al cabo de este tiempo el producto obtenido después de separar el catalizador, tiene las siguientes características:

15 Índice de ácido: 120; índice de saponificación: 200; viscosidad a 20°C.: 44,5 poises.

Después del tratamiento con tolueno del producto obtenido, filtración y evaporación del hidrocarburo, se obtienen 95% con relación al total de terpeno y anhídrido maleico, de un producto pastoso amarillo naranja claro, transparente, cuyas características son:

20 Índice de ácido: 94; índice de saponificación: 185; índice de yodo: 85.

El producto así tratado con tolueno se arrastra luego por vapor de agua (temperatura del baño entre 160 y 170°), lo que da:

25 a) 6% de productos arrastrables de densidad a 20° de 0,9177.



185363

1948

b) 93 % de una resina no arrastrable, de amarillo claro, transparente y cuyas características son:

Índice de ácido: 140; índice de saponificación: 204; punto de fusión; entre 60 y 71: centígrados.

5

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 27 de enero de 1948, bajo el número P. V. 5542, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- N O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas, caracterizado por el hecho de que se condensa por lo menos un filodieno con la mezcla resultante de la reacción de polimerización de hidrocarburos terpénicos.

20

2º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización utilizados son los productos obtenidos después de eliminar las fracciones ligeras de la mezcla resultante de la reacción de polimerización de hidrocarburos terpénicos.

25

3º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en los puntos 1º y 2º, caracterizado por el hecho de que la reacción de conden-



185363

sación tiene lugar en presencia de un catalizador.

5 4º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado por el hecho de que la reacción de condensación tiene lugar por calentamiento en re-
flajo.

10 5º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado por el hecho de que la reacción de condensación tiene lugar por calentamiento a presión.

15 6º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en el punto 5º, caracterizado por el hecho de que la presión está comprendida entre 1 a 16 atmósferas y la temperatura entre 150 y 250°C.

15 7º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado por el hecho de que el filodieno empleado es anhídrido maleico.

20 8º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado por el hecho de que el filodieno empleado es ácido maleico.

25 9º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización utilizados son los productos de polimerización de hidrocarburos terpenicos naturales.

10º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en el punto 9º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización



185363

1948

empleado son los productos de polimerización de la esencia de trementina.

5 11.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en el punto 9º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización utilizados son los productos de polimerización de productos obtenidos en la cocción en autoclave de madera resinosa en el curso de la fabricación de las pastas de papel.

10 12.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los 1º a 5º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización utilizados son productos de polimerización de los pinenos.

15 13.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización utilizados son los productos de polimerización de los isómeros de los pinenos.

20 14.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado por el hecho de que los productos de polimerización utilizados son los productos de polimerización de los productos de pirólisis de los pinenos.

25 15.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en los puntos 1º y 3º, caracterizado por el hecho de que el catalizador es un fosfato alcalino o alcalinotérreo.

16.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en los puntos 1º



948

185363

y 3º, caracterizado por el hecho de que el catalizador es ácido fluorhídrico.

5 17º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en los puntos 1º a 16º, caracterizado por el hecho de que los productos obtenidos después de la reacción de condensación se clarifican por tratamiento de un hidrocarburo aromático.

10 18º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 16º, caracterizado por el hecho de que los productos obtenidos después de la reacción de condensación y la clarificación se tratan por vapor de agua.

15 19º.- Un procedimiento de preparación de resinas terpeno-filodiénicas según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 16º, caracterizado por el hecho de que los productos obtenidos se esterifican por un alcohol.

20 20º.- Un procedimiento de preparación de secantes, plastificantes y mojadores según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 18º caracterizado por el hecho de que los productos obtenidos se neutralizan por un metal.

25 21º.- Un procedimiento de preparación de productos solubles en agua, espumantes y sin acción iónica, según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 18º, caracterizado por el hecho de que se combinan los productos obtenidos con óxido de etileno

22º.- Un procedimiento de preparación de resinas



185363

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

terpeno-filodiénicas partiendo de los productos de polimerización de los hidrocarburos terpénicos.

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

5

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 SEP. 1948
P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder