

281108

PATENTE DE INTRODUCCION



Memoria Descriptiva

sobre:


"Procedimiento de fabricación de condensados
de lignina".

==.==.==.==.==.==

Solicitante: L'AVEBENE, entidad francesa, y Henri, Maurice VIEZ, de
nacionalidad francesa, residentes en 17 bis, Boulevard
Haussmann, 7 Villa de Lorraine, PARIS, Francia, respec
tivamente.

==.==.==.==.==.==

La presente invención tiene por objeto principal
un procedimiento para la obtención de condensados de amino-
alcoholes y de lignina, caracterizado por el hecho de que
se somete una dispersión de uno o de varios amino-alcoholes
5. en una preparación de lignina solubilizada a un calenta-

27 SEP. 

281108

miento de intensidad apropiada que tiene por objeto producir ya sea condensados solubles o ya sea condensados insolubles en agua.

- La presente invención abarca igualmente el
- 5. modo de utilizar los condensados así obtenidos y particularmente la utilización de los condensados solubles como aglutinantes, adhesivos y revestimientos en tales condiciones que los referidos condensados solubles se transformen en condensados insolubles.
 - 10. Los amino-alcoholes que pueden resultar convenientes según la presente invención se relacionan principalmente con aquellos de la serie etanol; pueden utilizarse ya sea solos o bien en mezcla; así pues la trietanolamina industrial constituida por una mezcla
 - 15. de 80% de trietanolamina, 10 a 15% de dietanolamina y alrededor de 5% de mono-etanolamina resultan particularmente convenientes como producto de partida, debido a la facilidad de su obtención en el mercado; otros amino-alcoholes tales como la triisopropanolamina em-
 - 20. pleados solos o mezclados con los de la serie etanol resultan igualmente convenientes para la ejecución del presente procedimiento.

La lignina conveniente para el objeto principal del invento puede obtenerse en abundancia partiendo

 - 25. de lejías residuarias de la fabricación de la celulosa por los procedimientos ácidos a los bisulfitos (bisulfitos de calcio, de magnesio, de amonio) procedentes del tratamiento ya sea de maderas de coníferas o ya sea de maderas de varias capas en las que la lignina se pre-
 - 30. senta en forma sulfonada.

27



- 3 -

281108

Estas lejías residuarias hayan o no sufrido un tratamiento antes de la concentración y/o deshidratación se conocen bajo los nombres de lignosulfitos y lignosulfonatos.

5. Según la presente invención, se procede a la condensación del amino-alcohol o de las mezclas de amino-alcoholes definidos anteriormente con la lignina por calentamiento en la proporción indicada a continuación del referido amino-alcohol en una solución de lignina preparada con dicho objeto.
- 10.

- En el curso del estudio del procedimiento objeto de la invención, se ha determinado que se obtenían los mejores resultados con una solución de lignina a base de linosulfitos líquidos exentos de calcio y que tengan una elevada proporción de ácido lignosulfónico.
- 15.

- La preparación de la solución de lignina conveniente para la condensación ulterior, consiste en disminuir, si es preciso, las sales de calcio por los procedimientos conocidos, evitando, sin embargo, que se introduzcan en la solución bases alcalinas susceptibles de formar sales higroscópicas; el enriquecimiento eventual en ácido lignosulfónico puede efectuarse por un complemento de sulfonación según los procedimientos clásicos en el caso de que su proporción en lignosulfito demuestre ser insuficiente debiendo permanecer el pH de la preparación de lignina, de preferencia, inferior a 3.
- 20.
- 25.

- Gracias a un estudio sistemático de las variables de la condensación, particularmente de las proporciones respectivas de los elementos, de la temperatura y de la duración de contacto de los reactivos, los auto-
- 30.

res de la presente invención han llegado a demostrar los resultados esenciales del procedimiento:

1.^o.- La proporción del amino-alcohol o de la mezcla de amino-alcoholes debe ser, por término medio, de una parte por 5 partes en peso de la materia de lignina para obtener un condensado polimerizado suficientemente hidrófobo como se ha descrito a continuación. A partir de 6% en peso de amino-alcoholes o de mezcla de amino-alcoholes con relación a la materia seca de lignina, las propiedades del condensado se manifiestan y van mejorando progresivamente por el aumento de esta proporción.

Sin embargo, un aumento que alcanza o excede una parte de amino-alcohol o de mezcla de amino-alcoholes con relación a la materia seca de la lignina no mejora las propiedades del condensado, particularmente su potencia de aglomeración.

2.^o.- Se ha descubierto que un calentamiento moderado de la dispersión amino-alcohol o mezcla de amino-alcoholes en la solución de lignina tiene por objeto producir condensados parcialmente polimerizados caracterizados por una solubilidad completa en agua, mientras que un calentamiento prolongado y/o a temperatura más elevada tiene por objeto producir condensados suficientemente polimerizados para caracterizarse por su resistencia a la humedad. Se ha podido, pues, determinar el umbral de la intensidad de calentamiento correspondiente al grado de polimerización deseado.

Los condensados solubles en agua se obtienen en tales condiciones que se limite voluntariamente su



281108

grado de polimerización; la temperatura de calentamiento de la dispersión debe ser lo más igual posible a su temperatura de ebullición o sea alrededor de 105°C durante un período lo más igual a 180 minutos.

5. La concentración de la solución de lignina no desempeña un papel crítico respecto al resultado final; puede regularse según la viscosidad deseada; pero por regla general, se utilizan concentraciones del orden de 50% para obtener un condensado soluble fácilmente manejable en forma líquida.
- 10.

Pueden elegirse otros valores de concentración sin salirse por ello del área del presente invento.

15. El condensado soluble puede transformarse a su vez en forma seca sin alteración de sus propiedades, con ayuda de aparatos deshidratadores, con la condición de permanecer durante esta operación, a una temperatura inferior a 105°C.

20. 3º.- Según queda descrito, un calentamiento suficiente a una temperatura superior a 105°C y que puede elevarse hasta 250º, sin modificarse por ello los resultados, es suficiente para transformar una dispersión de amino-alcohol en una preparación de lignina soluble, en un condensado polimerizado insensible a la humedad y prácticamente infusible. Asimismo, es suficiente un calentamiento en las mismas condiciones, de un condensado soluble para transformarle en condensado prácticamente insoluble.
- 25.

30. 4º.- Se ha descubierto que estas características persisten si se aplica un calentamiento en las mismas condiciones a la mezcla íntima de la dispersión

27 SEP.



- 6 -

281100

o de sus elementos introducidos separadamente, o del condensado soluble, con sustancias sólidas extrañas que resistan a la temperatura impuesta. Después del tratamiento, estas sustancias sólidas se hallan cubiertas del condensado de amino-alcoholes y de lignina insoluble que se

5. forma; si la sustancia sólida es a su vez no-higroscópica se obtiene un conjunto aglomerado resistente a la acción de la humedad.

Así pues, según la presente invención, las dispersiones de amino-alcoholes y de lignina anteriormente

10. descritas, sus elementos constitutivos utilizados y que actúan simultáneamente en una mezcla de excipiente, o los condensados solubles obtenidos según los procedimientos ya mencionados, puros o diluidos en agua, pueden

15. utilizarse ventajosamente como aglutinante para la aglomeración de las materias pesadas, granulosas o pulverulentas tales por ejemplo, como las arenas silíceas, los finos de los combustibles, los desechos de corcho, la sílice fósil, la lana mineral, etc. o cualquier materia

20. que presenta un aspecto similar.

El empleo del condensado soluble permite disminuir la duración de calentamiento de los aglomerados con relación a la utilización de los elementos constitutivos introducidos separadamente en la materia o de

25. la dispersión no parcialmente condensada de amino-alcoholes en la lignina.

El condensado soluble puro o diluido en agua, la dispersión de amino-alcoholes en la preparación acuosa de lignina o sus elementos introducidos separadamente

30. pero que actúan simultáneamente considerados como un



221108

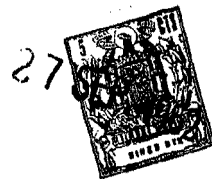
aglutinante, pueden, por ejemplo, utilizarse según el procedimiento siguiente:

- El aglutinante se mezcla en una de sus diferentes formas a la materia a aglomerar de modo que se obtenga una buena difusión del referido aglutinante;
5. la mezcla se moldea entonces con o sin presión y los aglomerados obtenidos se secan a una temperatura comprendida de preferencia entre 125° y 250°C durante un tiempo proporcional al volumen de los aglomerados e inversamente proporcional a la temperatura elegida para el secado. Estos aglomerados han adquirido entonces una resistencia mecánica en relación con la proporción de aglutinante que contienen y una resistencia a la humedad en relación con la proporción de amino-alcohol o
10. de mezcla de amino-alcoholes en el referido aglutinante.
- 15.

Las proporciones de empleo pueden variar con el material a aglomerar: los ejemplos siguientes las mencionan a título indicativo y no limitativo.

- Los condensados solubles en agua pueden utilizarse igualmente en su forma líquida como un adhesivo para reunir sólidamente entre sí piezas de materia, de preferencia no absorbente y de forma cualquiera, susceptible de soportar sin daño un calentamiento a una temperatura superior a 105°C; su unión definitiva se
20. obtiene según el mismo proceso de calentamiento que el que se ha descrito para la aglomeración.
- 25.

- Asímismo, se puede recubrir la superficie de cuerpos no absorbentes con una película de condensado soluble aplicada mediante temple, con pincel o con pistola; la impregnación se hace después insoluble por ca-
- 30.



281108

lentamiento ulterior del conjunto en las condiciones anteriormente descritas. Después de endurecimiento de la primera capa de impregnación se puede renovar el tratamiento por capas sucesivas.

5. El condensado soluble puede ser cargado o clorado con pigmentos o con colorantes.

Por último, las dispersiones de amino-alcoholes y de lignina o su condensado soluble pueden servir de fase acuosa en la preparación de emulsiones de cualesquiera clases con, en fase aceitosa, materias hidrófobas tales como los aceites minerales, vegetales o animales, las breas, los betunes, las materias alquitranosas, produciendo el calentamiento de estas emulsiones a una temperatura de más de 105°C después de su aplicación, unos cuerpos sólidos hidrófobos a las propiedades nuevas en relación con la fase aceitosa.

10. Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo y no limitativo.
15. Los ejemplos siguientes se dan a título indicativo y no limitativo.

EJEMPLO I

20. Se prepara una solución de lignina sulfonada a partir de lejía residuaria concentrada procedente de la cocción de madera de haya por el procedimiento con bisulfito de calcio (lignosulfito); este lignosulfito se descalcifica y su pH se ajusta a 2,5 por los procedimientos clásicos que no forman parte del presente invento.
25. En 100 g de esta preparación acuosa conteniendo 55% de materias secas, se dispersan por agitación enérgica 15 g de etanolamina comercial compuesta de una mezcla de alrededor de 75% de trietanolamina,

30. En 100 g de esta preparación acuosa conteniendo 55% de materias secas, se dispersan por agitación enérgica 15 g de etanolamina comercial compuesta de una mezcla de alrededor de 75% de trietanolamina,

27 ser. 
282108

15% de dietanolamina y 10% de monoetanolamina, se observa una elevación de temperatura.

5. Por calentamiento progresivo se pone la dispersión a su temperatura de ebullición, se mantiene una ebullición suave durante 80 minutos y se observa un aumento de la viscosidad; al final de la operación el pH es de 6,5.

La solución fría es perfectamente homogénea, presenta el aspecto viscoso de una melaza comercial y se disuelven completamente en agua.

10. Está constituida por un condensado soluble de aminoalcoholato de lignina.

EJEMPLO II

15. Se dispersa 7% en peso de una mezcla a 50% de triisopropanolamina y 50% de dietanolamina en una preparación de lignina solubilizada a 60% de materias secas exenta de sales de calcio solubles, que se calientan como se ha indicado en el ejemplo I para obtener un condensado soluble. Se mezcla este condensado a razón de 3% con arena blanca utilizada habitualmente para la confección de los núcleos de fundición.

20. Unas probetas de tipo standard según las descripciones de ensayo del Centre Technique des Industries de la Fonderie, se ponen en la estufa y se secan a 225° - durante 75 minutos -. Sometidas a una contracción de flexión después de enfriamiento, presentan una resistencia de 45 a 50 kgs. Después de permanecer 25. 48 horas a 25°C en atmósfera saturada de humedad, resisten a la misma contracción demostrando que no han sufrido ninguna toma de humedad.

30. A título comparativo, unas probetas similares aglomeradas con 3% de lignosulfito que hayan servido de materia prima a la dispersión antedicha ensayadas y habiendo permane-



281108

cido convenientemente en la estufa, no soportan una contracción superior a 6 o 7 kgs; se reblandecen completamente después de permanecer 24 horas en atmósfera saturada.

5. El poder aglutinante de la dispersión de amino-alcohol y de lignina se manifiesta pues de 6 a 7 veces superior al del lignosulfito que entra en su composición.

EJEMPLO III

10. Se prepara un condensado soluble por dispersión de 6% de monoetanolamina con relación a la materia seca en un licor de lignina exento de calcio y a elevada proporción en ácido lignosulfónico; esta dispersión se calienta durante 120 minutos a 95° y luego se regula su pH a un valor de alrededor de 6 con amoníaco anhidro.

15. Se mezcla el 7% de este condensado con finos de hulla magra que tengan como máximo un 2% de humedad.

20. La mezcla se comprime en forma de ovoides, estos últimos se secan a 200°C durante 90 minutos. Después de enfriamiento su resistencia al aplastamiento es equivalente a la de los ovoides constituidos por los mismos finos aglomerados con 8% de brea de alquitrán.

25. Puestos a la combustión en parrilla, no se disgregan en el hogar y conservan su forma hasta el último momento; el condensado insoluble de amino-alcohol y de lignina se carboniza sin desprender, contrariamente a la brea, abundantes materias volátiles.

Después de una inmersión en agua de una duración de 12 horas, los ovoides conservan íntegramente su forma, pero su resistencia al aplastamiento ha disminuido al 30%.

30. EJEMPLO IV Se introduce en el malaxador en la tierra de diatomas de 8 a 10% de una solución al 25% de condensado

27 SEP.



- 11 -

281108

5. soluble de amino-alcoholes y de lignina para formar una pasta. Se moldea esta pasta sin presión en forma de conchas semicilíndricas y luego se pone a secar dicha mezcla a 150/200°C. Se obtiene entonces un elemento calorífugo insensible a la humedad.

10. El pegado de este calorífugo sobre las tuberías de vapor se obtiene por aplicación de una capa de condensado soluble de amino alcohol y de lignina entre estos elementos, condensando que se endurece por polimerización bajo la influencia del calor del fluido que circula por el tubo, lo cual garantiza la adherencia sólida de la envoltura calorífuga sobre el tubo.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CONDENSADOS DE LIGNINA"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento de fabricación de condensados de lignina, caracterizados porque se calienta hasta una temperatura que no exceda de 105°C, durante un tiempo de a lo más 180 m., una dispersión de uno o más aminoalcoholes, presentes en la mezcla en una proporción de 6 a 20%, en peso de la lignina seca, en una preparación de lignina solubilizada, con elevada proporción de ácido lignosulfónico, y preferentemente

30.

27 SEP



281108

exento de sales de calcio, obteniéndose un compuesto soluble en agua de alto poder aglomerante.

2ª.- Procedimiento de fabricación de condensados de lignina, caracterizados porque efectuando un calentamiento a una temperatura superior a 105°C, que puede llegar a alcanzar los 250°C, del condensado soluble obtenido según la reivindicación 1ª, se obtiene un cuerpo insoluble en el agua, y prácticamente infusible.

3ª.- Procedimiento de fabricación de condensados de lignina, caracterizado porque mezclando íntimamente, en una proporción del 3 al 10%, un condensado obtenido según el procedimiento de la reivindicación 1ª, con materias pesadas granulares, fibrosas o pulverulentas, y tratando la mezcla según la reivindicación 2ª, se obtiene un cuerpo insoluble en agua y prácticamente infusible.

4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizados porque efectuando un calentamiento a una temperatura superior a 105°C que puede llegar hasta los 250°C, del condensado obtenido según el procedimiento ya descrito, se obtiene un condensado de lignina insensible a la humedad, aplicable como fase acuosa de emulsiones de materias hidrofobas o grasas.

5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aminoalcohol empleado es la trietanolamina, la dietanolamina, monoetanolamina o una mezcla en proporción no limitativa de estas tres etanolaminas.

6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aminoalcohol emplea-

27 SEP.



- 13 -

281108

do es una mezcla de triisopropanolamina y de etanolamina en proporciones no limitativas.

7ª.- "Procedimiento de fabricación de condensados de lignina"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 SEP. 1922

L'AVEBENE y Henri, Maurice VIEZ.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET