

306800



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la preparación de  
pasta resinosa"

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en 1937 West Main St., Stanford, Conn.,  
EE.UU. de A.

Esta invención se refiere a un método perfeccionado para la fabricación de una pasta resinosa reforzada por un contenido reaccionado de ácido fumárico y poseyendo bajas propiedades de -  
5. espumación y cristalizables.

306000

-5D



- Es sabido que una pasta resinosa reforzada con ácido fumárico puede prepararse haciendo reaccionar la resina con una cantidad de cerca de  $1/20$  a  $1/5$  moles de ácido fumárico a 200 grados centígrados,
5. y saponificando el producto, sabiéndose, además, que la tendencia de la pasta resultante a cristalizar - cuando está almacenada puede disminuirse haciendo - reaccionar a la resina (antes de la saponificación) con la misma cantidad de formaldehído.
10. Un inconveniente del procedimiento es que la pasta resinosa resultante provoca una indeseable gran cantidad de espuma o "fluctuación" cuando - se utiliza en la fabricación de papel. Esto se debe a la presencia del formaldehído reaccionado, ya que
15. la pasta resinosa preparada de una resina que sola - mente haya sido fumarizada es bastante satisfactoria por lo que a sus propiedades espumantes se refiere. La reacción de formaldehído introduce en la resina - grupos metilo, y es evidente que estos grupos son -
20. los principales responsables de la tendencia espumosa de la pasta resultante.
25. Se ha descubierto ahora que una pasta resinosa de una eficiencia pastosa sustancialmente mejorada y de una tendencia espumosa notablemente disminuída puede obtenerse cuando la reacción de la resina con el formaldehído y con el ácido fumárico se lleva a cabo bajo tales condiciones que todo el producto resina-formaldehído se caliente a una temperatura superior a los 250 grados centígrados, y de -
30. forma que nada del producto resina-fumárico se ca -

306800

- 5 D



liente a una temperatura superior a los 220 grados centígrados.

5. Según un método, la resina se divide en dos porciones. Una porción se hace reaccionar con el ácido fumárico, y esta porción no se calienta más que la temperatura a la que se logra la isomerización del aductor.

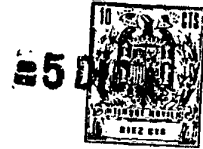
10. La temperatura mínima a la que la resina reacciona tolerablemente inmóvil con el ácido fumárico es alrededor de los 180°C. La reacción se efectúa a una temperatura superior a esa temperatura y por bajo de la temperatura a la que se isomeriza el aductor resina-ácido fumárico. Esta última temperatura es de unos 220°C., y se conoce con el nombre de "temperatura de isomerización del aductor".

20. La segunda porción de la resina reacciona con el formaldehído a cualquier temperatura conveniente, preferiblemente por debajo de los 230 grados centígrados, y esta porción se calienta entre los 250 y los 300 grados centígrados, para que se deshidrate, y con ello destruya los grupos metil hidroxilos que se han introducido en la resina por mediación del formaldehído.

25. Las porciones resultantes de resina se mezclan después, y la mezcla se saponifica para formar pasta resinosa. Si se prefiere, pueden saponificarse las porciones y se mezclan las pastas resultantes. De cualquier modo, los resultados son sustancialmente los mismos.

30.

306800



La temperatura preferida a la cual se ca  
lienta la resina tratada con formaldehido no merma-  
rá significativamente el valor de la resina como -  
agente anti-cristalizante.

5. La pasta resinosa producida por el proce-  
dimiento tiene una muy pequeña tendencia a cristali-  
zar en almacenaje, y tiene una muy pequeña tenden-  
cia a causar espuma cuando se emplea con alumbre co-  
mo añadido apisonador en la fabricación de papel. -
10. Como pasta es altamente eficiente y concede al pa-  
pel una excelente resistencia al agua.

- De acuerdo con un segundo método, se pue-  
den lograr sustancialmente los mismos resultados ha-  
ciendo reaccionar la resina a una temperatura conve-  
niente con formaldehido como agente anti-cristali-  
zante para la pasta resinosa que se forma a una -  
temperatura conveniente y calentando la resina re-  
sultante entre los 250 y los 300 grados centígra -  
dos, deshidratando con ello los grupos metilo hidro-  
xilo introducidos por el formaldehido, enfriando la  
resina así tratada, haciendo reaccionar a la resina  
a una temperatura de no-isomerización del aductor -  
con ácido fumárico como agente fortalecedor para -  
que se forme la pasta resinosa, y saponificando el  
producto para formar pasta resinosa.

25. De acuerdo con este método, la resina -  
reacciona con el formaldehido y con el ácido fumári-  
co en etapas consecutivas, y no se divide en porcio-  
nes.

30. Ambos métodos se caracterizan porque la

306800

=5



resina tratada con formaldehído se calienta en ausencia del ácido fumárico reaccionado a 250-300°C. para descomponer los grupos metilo existentes, y durante y después de la reacción de la resina con el ácido fumárico la resina no se calienta a una temperatura superior a la que se isomeriza el aductor resina-fumárico.

Las resinas tratadas en la invención pueden ser cualquiera de las resinas utilizadas en la fabricación de pasta resinosa. La invención es particularmente útil cuando se emplea en conversión con resina de aceite pesado debido a que esta resina, cuando se convierte en pasta, cristaliza con gran rapidez y porque cuando la cristalización es dominada por la reacción de la resina con formaldehído y se saponifica la resina tratada, la pasta resultante origina una espuma muy considerable en la operación de la fabricación de papel.

Los detalles del procedimiento se especifican a continuación con relación a los dibujos, en los cuales:

la figura 1. es una hoja mostrando un número de modificaciones opcionales en el procedimiento, y

la figura 2. es una hoja que contiene dos curvas que muestran la eficiencia comparativa de una pasta típica producida por el procedimiento como una función de la cantidad de pasta empleada.

En la figura 1, en cualquier caso como se muestra en el cuadro (1), una porción de resina -

305800



- reacciona con formaldehído a una temperatura por debajo de los 230°C. Esta es la temperatura a la que empieza la deshidratación de los grupos metilos, y está propuesta para hacer reaccionar la resina con
5. el formaldehído a una temperatura cercanamente por debajo de este punto, siendo la mejor para este propósito del orden de 140-180°C.
- En cualquier caso, como puede verse en el recuadro (2), la resina resultante se calienta su
10. ficientemente para descomponer los grupos hidroxilos introducidos por el formaldehído. Esto ocurre en el orden de los 250-300°C. Se recomienda la temperatura de 270°C. debido a que en ese punto ocurre la rápida y completa deshidratación de los grupos hidroxilos,
15. sin una decarboxilación significativa de la resina. Preferiblemente, aunque no necesariamente, como puede verse en el recuadro (3) de líneas punteadas, una segunda porción de resina se hace reaccionar con áci
20. do fumárico para formar el aductor Diels-Adler a una temperatura inferior a la que el aductor isomeriza. La isomerización se produce a cerca de los 220°C. a cuya temperatura la reacción se efectúa a una veloci
- dad satisfactoria sin isomerización del aductor a es
- tado maleico.
25. Alternativamente, como puede verse en el recuadro de las líneas punteadas (3), la reacción - puede llevarse a cabo sin recurrir a una segunda capa de resina, haciendo reaccionar el ácido fumárico con el producto resina-formaldehído tratado en ca
30. liente del recuadro (2).

306800



En la siguiente etapa, el producto o productos se saponifican. Mientras el curso del procedimiento ha seguido el esquema de reacción indicado por los recuadros (1), (2) y (4), el producto se ha saponificado directamente como nos muestra la línea a trazos A y la pasta resinosa resultante es descargada para almacenaje según la línea a trazos F.

Mientras el curso del procedimiento ha seguido el esquema de reacción indicado por los recuadros (1), (2) y (3), los productos pueden premezclarse y saponificarse como puede verse por las líneas a trazos B, C, y D, o pueden saponificarse separadamente y se pueden mezclar los productos de la saponificación como nos muestran las líneas a trazos B, E, G y H y por los recuadros (5) y (6) y pueden ser descargados para almacenaje a través de la línea I.

Cuando se adopta el método se emplean dos porciones de resina, pudiendo ser las porciones de igual o diferente tamaño. En general, nos ha parecido más eficiente dividir la resina en dos porciones que tengan una proporción de peso de 1:3 y hacer reaccionar la porción mayor con formaldehído y la más pequeña con el ácido fumárico, ya que la reacción del formaldehído se efectúa más rápidamente que la reacción de la resina con el ácido fumárico, lográndose así una economía en la utilización del equipo. En tal caso, la concentración de ácido fumárico en la otra porción es generalmente alta, y el aductor tiene un elevado punto de fluidez. En tal caso,

306800



generalmente es más conveniente mezclar las dos porciones de resina tratada antes de la saponificación con el fin de obtener una mezcla que pueda saponificarse sin necesidad de utilizar una autoclave o un disolvente.

5. La etapa de saponificar las resinas tratadas (o la mezcla de resina) se lleva a cabo de tal manera que forme la pasta resinosa como producto final. Cuando el método de tratamiento de resina que se emplea es aquel que produce dos porciones de resina tratada, es generalmente conveniente mezclar las dos porciones y dejar que la mezcla simple flote en una solución álkalí acuosa de un metal alcalino de composición predeterminada a fin de producir una pasta resinosa que contenga 77% sólido y 15% de ácido libre.

10. La figura 2. nos muestra la eficiencia comparativa de una pasta típica producida por el procedimiento. Los datos para las dos gráficas que en ella figuran se obtuvieron haciendo una pasta de acuerdo con un procedimiento siguiendo la presente invención y probándola como un agente pastoso de papel en comparación con una pasta resinosa preparada de una manera sustancialmente igual excepto en que la etapa de deshidratación de los grupos metilos fué omitida.

15. Para esta comparación se prepararon dos pastas resinosas.

20. Una (la pasta propuesta en la presente invención) se preparó dividiendo 100 partes de resi-



na de aceite pesado de N grados en dos porciones de 1:3 de peso proporcional.

5. A la porción más pequeña se le añadió 16 % de su peso de ácido fumárico; la mezcla se mantuvo a 200 grados centígrados durante 45 minutos, y al cabo de este tiempo la reacción fumárica se había completado.

10. A la segunda porción se le añadió 2 % de su peso de para-formaldehído, y la mezcla se mantuvo a 160°C. durante 20 minutos, al cabo de los cuales se completó la reacción del para-formaldehído con la resina. Después se calentó el producto durante 30 minutos a 270 grados centígrados para deshidratar los grupos metilo hidroxilo que se habían introducido en la resina.

15. Los dos productos de resina se mezclaron y la mezcla se saponificó para formar pasta resinosa de 77 % total sólidos y 13 % de ácidos de resina libres. La resina resultante contenía 4 % de ácido fumárico y 1,5 % de formaldehído, basados en las 20. 100 partes iniciales de la resina.

25. La pasta resultante (pasta A) se comprobó mediante métodos corrientes de laboratorio formando una suspensión acuosa de una mezcla 50:50 bien batida de madera dura blanqueada, fibras blanqueadas de madera blanda a una consistencia de 0,6 %, sacando los fermentos y tratándolos con distintas cantidades de la pasta y cantidades proporcionadas de alumbre, y formando las suspensiones a un pH de 4,7 en 30. pliegos de un peso básico de unas 90,72 Kg. por 635

306800



x 1016 mm/500 resma.

5. La pasta de las muestras resultantes se determinó con una solución acuosa de ácido láctico - (20 %), aplicada a 37°F. bajo una cabeza de 305 mm. por penescopio. Los resultados están expuestos en la Figura 2 por la curva A.

10. Se repitió el procedimiento en la pasta B, sólo que la resina tratada se preparó haciendo - reaccionar las 100 partes de resina de aceite pesado de N grados con 2 % por peso de para-formaldehído a 160°C. durante 20 minutos y haciendo reaccionar el producto con 4 % de ácido fumárico a 200 grados cen- tigrados. Esta resina contenía 4 % de ácido fumárico y 2 % por peso de formaldehído basados en el peso inicial de la resina.

15. Mediante la curva B se describen en la - figura 2. los resultados. La principal diferencia en- tre las pastas es que en la preparación de la pasta A los grupos hidroxilos introducidos por la resina - se deshidrataron, mientras que estos grupos no fue- ron deshidratados en la preparación de la otra pasta (pasta B). Las curvas muestran que la adición de - 1,1 % de la pasta A es necesaria para producir 800 segundos de pastificación, mientras que, para produ- 20. cir el mismo resultado, se necesita el 1,5 % de la pasta B.

25. Con los ejemplos que damos a continua - ción se ilustra más particularmente la invención. Es- tos ejemplos se refieren a aplicaciones preferentes 30. en la invención, por lo cual no deben tomarse en sen-



306200

tido limitativo.

EJEMPLO 1.

5. El siguiente ejemplo ilustra un método escogido para la preparación de pasta resinosa de acuerdo con la presente invención.

A 302 g. ( 1 mol ) de gomorresina a 200°C. se le añaden 46,5 g. ( 0,4 mol ) de ácido fumárico. La formación del aductor Diels-Adler se completa al cabo de dos horas sin isomerización del aductor.

10. A 1020 g. ( 3,4 moles ) de gomorresina a 140°C. en una vasija abierta se le añade 10,4 g ( 0,33 mol ) de para-formaldehído. En 30 minutos se completa la formación de resina de metilo. La carga se calienta después a 270°C. y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos, al cabo de los cuales se completan sustancialmente la deshidratación de los grupos metilo de la resina y el escape de agua y materias orgánicas volátiles. La carga se enfría por debajo de los 200°C. y se mezcla con la resina fumá-

15. rizada.

20. La mezcla de resinas se decanta lentamente con vigorosa agitación en 320 g. de 40 % de una solución acuosa de hidróxido sódico a 85°C. Después de 15 minutos de agitación, la saponificación se completa sustancialmente.

25. El producto puede considerarse virtualmente no-cristalizante cuando se almacena a 71°C., y ocasiona muy poca espuma cuando se aplica en el método de adición opresor con alumbre.

30.

306800



EJEMPLO 2.

Se repite el procedimiento anterior, pero utilizando como material de partida resina de aceite pesado. Los resultados son sustancialmente los mismos.

5.

N O T A

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de América con fecha 5 de Diciembre de 1.963 bajo el número 328.427 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento para la preparación de pasta resinosa" caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para la preparación de pasta resinosa" fumarizada con bajas propiedades de espumación y cristalización, que consiste esencialmente en: hacer reaccionar a una temperatura de no isomerización del aductor una porción de resina con ácido fumárico como agente de refuerzo para que se forme la pasta resinosa, con lo que se forma un aductor Diels-Adler resina-fumárico sin que se produzca la isomerización del citado aductor; haciendo reac -

25.

30.

306800



5. cionar una segunda porción de resina con formaldehido como agente anti-cristalizante para que se forme la pasta resinosa, para lo que se introducen grupos metilo en la citada resina; se calienta esta última resina con el fin de deshidratar los citados grupos metilo; y mezclando y saponificando dichas porciones para formar la pasta resinosa.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la resina reacciona con ácido fumárico a cerca de 200°C.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la resina reacciona con ácido fumárico a cerca de 140°C.
15. 4ª.- Procedimiento en el que los grupos metilo de la resina que ha reaccionado con formaldehido se deshidratan a 270°C.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la resina es resina de aceite pesado.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª que se realiza haciendo reaccionar la segunda porción de resina con formaldehido como agente anti-cristalizante para que se forme la pasta resinosa con lo que se introducen grupos metilos en la citada resina; calentando dicha resina a 250-300°C, con lo que se deshidratan los citados grupos metilo; enfriando la citada resina y haciendo reaccionar la citada resina con ácido fumárico como agente de refuerzo a una temperatura de no-isomerización del aductor, para
30. que se forme la pasta resinosa, formando un aductor -

306200

5



Diels-Adler resina-ácido fumárico sin la isomerización de dicho aductor, y saponificando la citada resina para formar pasta resinosa.

5. 7ª.- "Procedimiento para la preparación - pasta resinosa"; tal y como queda substancialmente - descrito en la presente Memoria e ilustrado en los ad juntos dibujos.

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

Madrid,

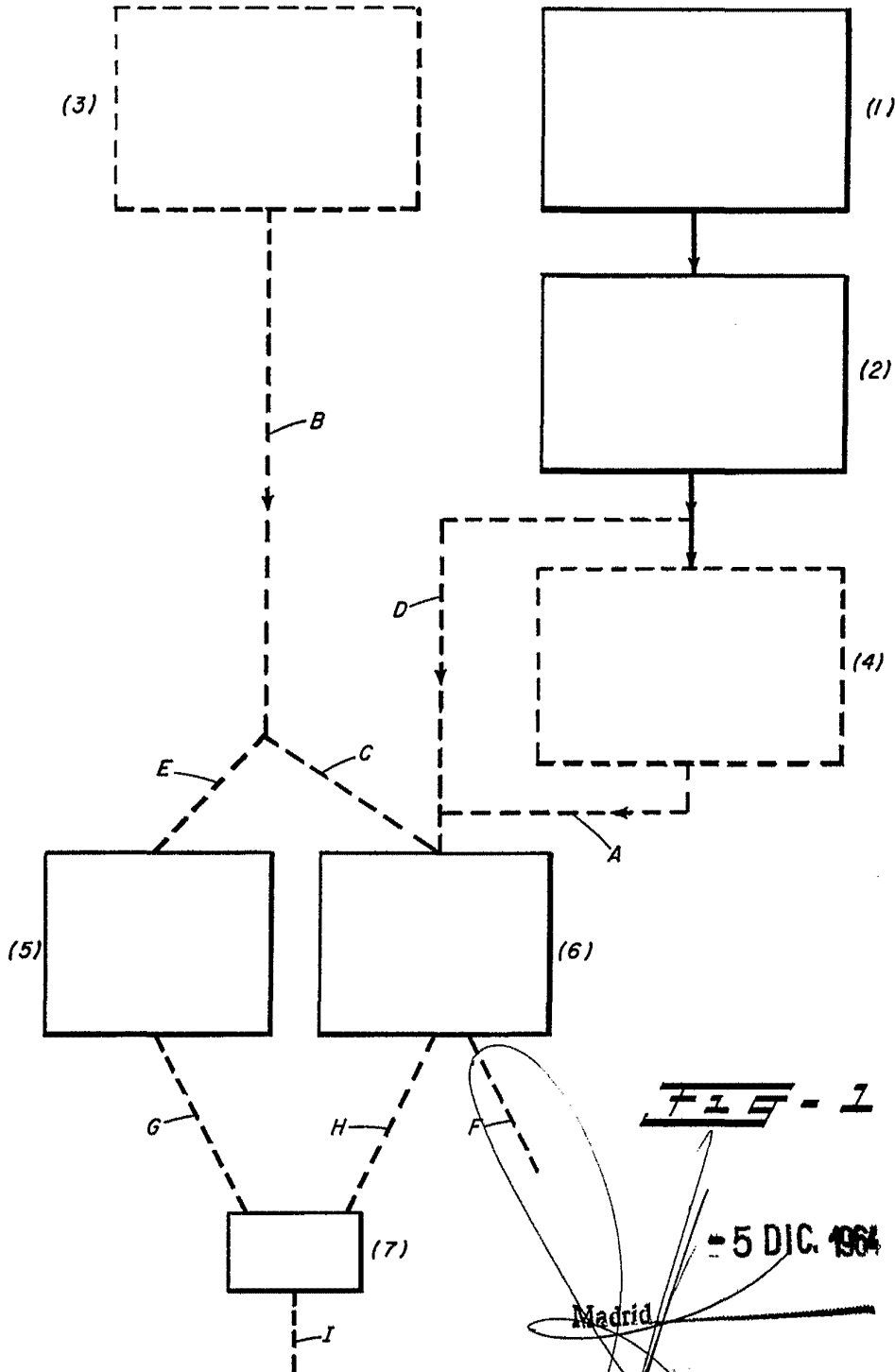
5 DIC. 1964

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI

706200

ESCALA<sup>55</sup>  
VARIABLE



**FIG - 1**

5 DIC. 1964

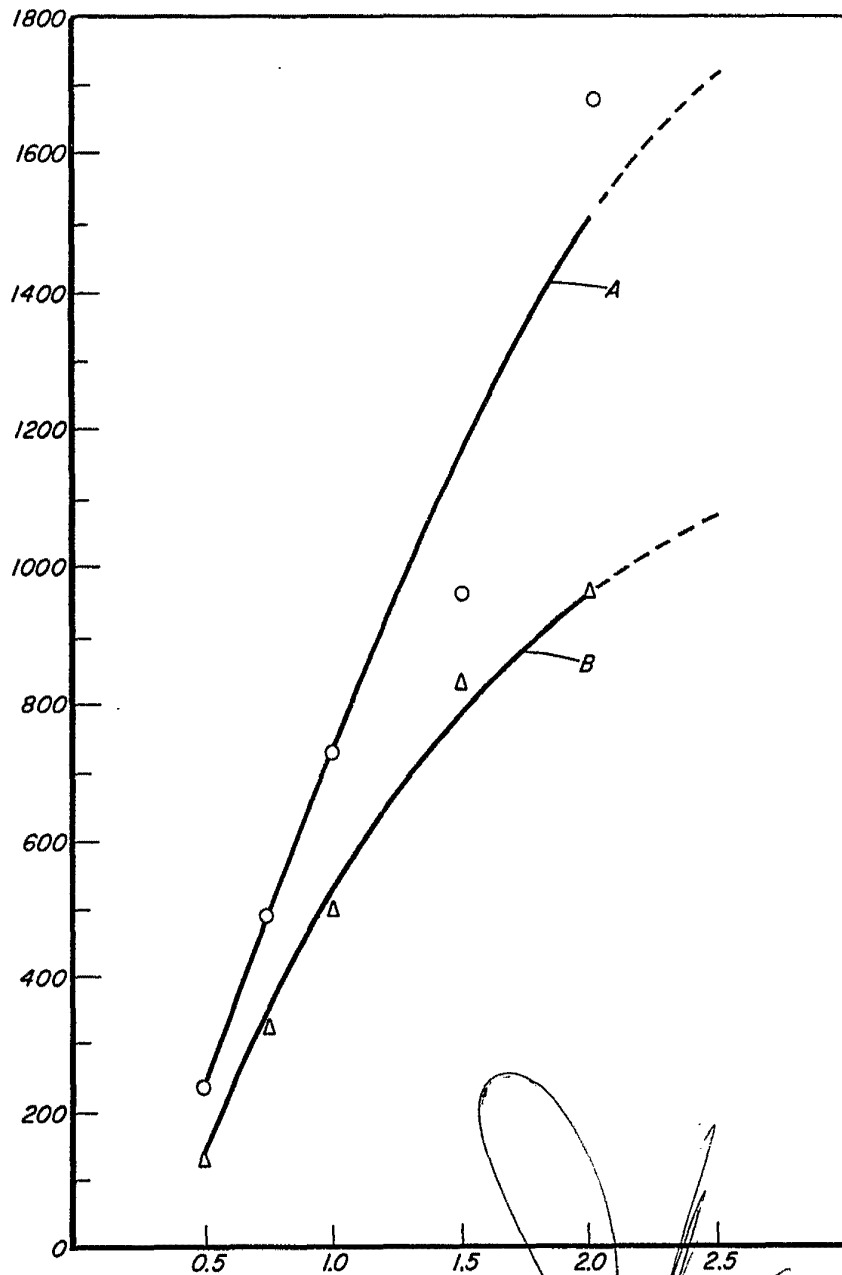
Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

306800

351

ESCALA VARIABLE



**F 29 - 2**

Madrid

5 DIC. 1964

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO