



PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Your Case No. 21.000

332.235

*Memoria Descriptiva*

332235

sobre:

"Procedimiento para mejorar el color y estabilidad de compuestos colofónicos".

====

*Solicitante:* ARIZONA CHEMICAL COMPANY , entidad norteamericana, residente en 111 West 50th Street, New York, Estado de New York, EE.UU. de A.

====

Esta invención se relaciona en general con un nuevo método de tratamiento de compuestos colofónicos, taloil y varias fracciones específicas del mismo con cierta clase de tiocompuestos orgánicos a elevadas temperaturas, a fin de (1) mejorar el color de dichas colo



fonias o taloil, (2) estabilizar cromáticamente el resultante producto perfeccionado y, bajo ciertas condiciones descritas más adelante, (3) desproporcionar cualesquiera de los ácidos colofónicos presentes en el material inicial. Esta invención se relaciona también con los perfeccionados productos obtenidos mediante este método.

Los compuestos colofónicos tratados de acuerdo con el método de esta invención incluyen colofonia de taloil, colofonia de madera, colofonia de goma y mezclas crudas que las contiene. El principal constitutivo de la colofonia consiste en ácidos abiéticos e isómeros de ellos, incluyendo al ácido neoabiético, ácido levopimárico, ácido palústrico, ácido dihidroabiético, ácido dehidroabiético, ácido pimárico y ácido isopimárico.

Como los enlaces dobles conjugados del ácido abiético hacen a la colofonia sensible a la oxidación, ha pasado a ser un factor importante para la aceptación comercial de la colofonia el que el contenido en ácido abiético sea reducido a un nivel tan bajo como se requiere para la estabilidad de las formulaciones y derivados particulares preparados a partir de la colofonia. Esto se consigue comúnmente mediante "desproporcionamiento", el desplazamiento de hidrógeno en el ácido abiético de la colofonia para convertirla en ácidos isómeros, particularmente ácido dehidroabiético, cuyos ácidos carecen de conjugación de enlaces dobles no bencénicos y son por consiguiente más estables a la oxidación que el ácido abiético. La resultante colofonia estabilizada es particularmente efectiva en la polimerización de caucho.



- También se incluyen en el ámbito de la invención las colofonias hidrogenadas, colofonias tratadas con formaldehído, productos de reacción Diels-Alder tales como colofonias fumaradas y colofonias maleadas;
5. derivados de tales colofonias, incluyendo ésteres, aminas, amidas, alcoholes de colofonia y productos de adición de colofonia-óxido alquilénico; y los numerosos equivalentes bien conocidos de los anteriores materiales.
10. Los ésteres colofónicos incluyen productos de reacción de colofonia y alcoholes monohídricos y polihídricos, tales como metanol, etanol, butanol, glicol etilénico, pentaeritritol y glicerol. Entre las muchas aminas colofónicas bien conocidas, pueden mencionarse los
15. productos preparados mediante deshidratación de la sal amónica de colofonia en el nitrilo, que es luego reducido mediante hidrógeno a la amina. Las amidas colofónicas se preparan convencionalmente descomponiendo sales amónicas de colofonia o reaccionando colofonia con aminas pri-
20. marias. Los alcoholes de colofonia se preparan convencionalmente mediante reducción de los correspondientes ésteres de colofonia. Los productos de adición de colofonia-óxido alquilénico incluyen los conocidos productos de reacción de colofonia y óxido etilénico.
25. El material inicial de talcoíl de esta invención es una mezcla de colofonia y ácidos grasos liberados por acidulación del "jabón de licor negro" desnatado del "licor negro", el licor de digestión alcalino lavado de la pulpa de papel en el procedimiento sulfático o "kraft"
30. de fabricación de papel. El talcoíl crudo es luego desti



lado por lo común fraccionalmente o con vapor de agua para proporcionar varios cortes que van desde las mezclas de colofonia-ácidos grasos que tienen un contenido en ácidos grasos tan bajo como del 1% en peso aproximadamente y un contenido en colofonia tan elevado como del 99% en peso aproximadamente, y ordinariamente hasta del 90% en peso aproximadamente, hasta otras de tales mezclas en las que el contenido en colofonia es inferior al 1% en peso aproximadamente, por ejemplo del 0,3% en peso, y el contenido en ácidos grasos es tan elevado como del 99% en peso aproximadamente, por ejemplo del 99,3% en peso.

El término "fracciones de taloil que predominan en los ácidos grasos" se emplea aquí para indicar proporciones de taloil crudas, refinadas con disolvente ácido y destiladas, así como productos de destilación fraccional del taloil, poseyendo cada uno de ellos un contenido en ácidos grasos del 50% en peso aproximadamente, por lo menos, siendo el resto principalmente ácidos colofónicos en mezcla con cantidades menores de materiales insaponificables de constitución química compleja. Los ácidos grasos consisten principalmente en una mezcla de ácidos oleico, linoleico, linoleico conjugado, palmítico y esteárico, junto con cantidades menores de ácidos palmitoleicos saturados, de superior peso molecular, tales como los ácidos araquídico (C<sub>20</sub>), behénico (C<sub>22</sub>), ácidos insaturados y poliinsaturados de superior peso molecular y ácidos monobásicos y dibásicos de baja ebullición.

Los taloils preferidos tratados de acuerdo con la presente invención son los taloils refinados con ácido/disolvente comercialmente obtenibles. Típicamente, estos son



talcoils crudos que han sido suspendidos en un disolvente hidrocarburo tal como hexano, en una relación en peso de 40 partes aproximadamente de talcoil por 60 partes de hexano, tratados luego con el 8 al 12% aproximadamente en peso de ácido sulfúrico concentrado al 96-100%, a 35-40°C aproximadamente, y separados. Tales talcoils refinados contienen generalmente el 50% aproximadamente, o más, en peso, de ácidos grasos, siendo el resto ácidos colofónicos ácidos colofónicos dimerizados y materiales insaponificables.

Otros talcoils preferidos son las fracciones de talcoils comercialmente obtenibles que contienen un mínimo del 90% en peso de ácidos grasos y un máximo del 5% en peso de ácidos colofónicos, siendo el resto cantidades menores de materiales insaponificables complejos.

Los talcoils con los que se relaciona la presente invención se distinguen de los "compuestos colofónicos" de esta invención en el sentido de que tales "compuestos colofónicos" incluyen fracciones de talcoils limitadas a las que contiene por lo menos un 50% en peso de ácidos colofónicos, siendo el resto ácidos grasos y materiales insaponificables.

Es importante en muchos usos finales de la colofonia y el talcoil que el material sea de color claro y que el color permanezca estable bajo condiciones normales de uso. Así, los compuestos colofónicos son profusamente empleados en la fabricación de cola para papel, como plastificadores para películas tales como de polietileno y polipropileno, y para la fabricación de resinas usadas en pinturas y barnices. En estos y otros usos finales, la in-



5. industria desea un producto de color claro que exhiba también estabilidad cromática. Por consiguiente, la industria busca estas propiedades en los productos intermedios de compuestos colofónicos usados para obtener esos productos, puesto que en el producto final se conserva normalmente un buen color y estabilidad.

10. Es sabido que los compuestos colofónicos pueden blanquearse algo mediante calentamiento a temperaturas elevadas o mediante tratamiento con azufre, dióxido de azufre y sustancias similares. Sin embargo, el grado de blanqueamiento es con frecuencia deficiente y los compuestos tratados no exhiben una buena estabilidad cromática. Además, con frecuencia se requieren cantidades sustanciales del agente de tratamiento, por ejemplo azufre, aumentando así el costo del tratamiento. También se emplean con frecuencia la destilación y cristalización para conseguir el blanqueamiento, pero estos métodos requieren aparatos complicados y prolongados periodos de tratamiento, aumentando así sustancialmente el costo de los productos tratados.

15. Otros problemas encontrados en los métodos de blanqueamiento del arte anterior incluyen la retención del olor del agente de tratamiento en los compuestos colofónicos (particularmente inconveniente si es azufre) y la tendencia a formar materiales insaponificables durante el tratamiento.

20. 25.

30. El color claro y la estabilidad del mismo son también importantes características para la aceptación comercial de ácidos grasos de taloil y productos finales preparados a partir de ellos. Así, los ácidos grasos de taloil son convencionalmente saponificados, amidados, aminados, conden-



sados con óxido etilénico y esterificados para producir una gran cantidad de productos domésticos e industriales, tales como jabones, detergentes sintéticos, desinfectantes, emulsiones de cera, productos químicos del papel, composiciones de revestimiento, ésteres epoxílicos y otros productos bien conocidos.

Un método comúnmente empleado para mejorar, es decir aclarar, el color de los ácidos grasos de talcooil, implica el mezclado en seco y calentamiento de la fracción de ácidos grasos con un material absorbente, tal como arcilla activada, tierra de batán, carbono activado o similares, para separar cuerpos cromáticos. El ácido graso de talcooil es seguidamente separado por filtración y desechada la arcilla.

Para estabilizar el resultante color perfeccionado, ha pasado a ser práctica convencional añadir inhibidores de oxidación conocidos.

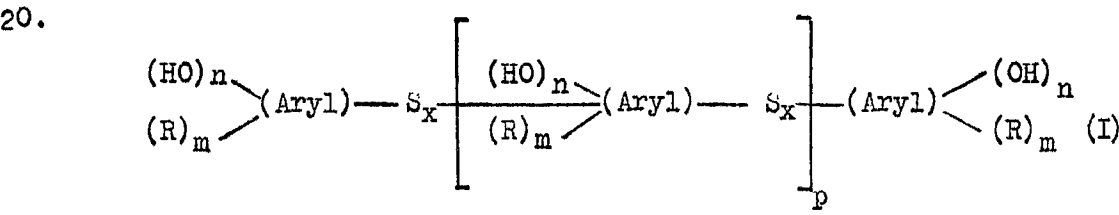
Aunque eficaces, los métodos del arte anterior de blanqueamiento y estabilización de ácidos grasos de talcooil presentan serias deficiencias. Así, algunos de los ácidos grasos serán absorbidos con cuerpos cromáticos sobre los materiales absorbentes y ulteriormente perdidos cuando se desecha el material absorbido, aumentando así el costo del producto blanqueado recuperado. Además, con frecuencia se requiere un segundo tratamiento con un inhibidor de oxidación para estabilizar el color perfeccionado. Esto aumenta también el costo del producto final.

La citada colofonia de talcooil y fracciones de ácidos grasos de talcooil pueden separarse, como anteriormente se indica, y recuperarse del talcooil crudo mediante destila

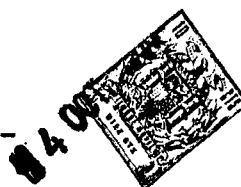


ción fraccional o con vapor de agua. Es sabido que el taloíl crudo puede blanquearse algo calentando a temperaturas elevadas antes de la destilación o mediante tratamiento con azufre, dióxido de azufre, yodo y sustancias similares. Sin embargo, estos métodos son relativamente costosos, puesto que requieren aparatos y operaciones adicionales después de la destilación del taloíl crudo. Además, aunque se mejora el color del taloíl, la estabilidad es con frecuencia deficiente y el taloíl tiende a degradarse en una medida tal que resulte negativo el efecto blanqueador.

Se ha descubierto ahora, de acuerdo con la presente invención que las dificultades antes mencionadas de blanqueamiento y estabilización cromática de los compuestos colofónicos, taloíls y fracciones destiladas de ellos, particularmente la fracción que predomina en ácidos grasos, pueden vencerse mediante el contacto de estos materiales a temperaturas elevadas con agentes de tratamiento de la fórmula:



en la que n es 1 por lo menos, m es 0 ó 1 por lo menos, x es 1, 2 ó 3, p es 0 ó 1 por lo menos y R es un grupo hidrocarburo, por ejemplo alquilo, cicloalquilo y alquilo sustituido, por ejemplo C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>, en el que los substitutivos son cicloalquilo, arilo, alcarilo, etc. Deseablemente, R contiene de 1 a 22 átomos de carbono inclusive. Grupos alquilos



preferidos son los secundarios y terciarios de cadena recta que contienen hasta 8 átomos de carbono inclusive. Grupos arilos preferidos son los que contienen de 6 a 18 átomos de carbono inclusive, típicamente fenilo, naftilo y antracilo. Los grupos cicloalquilos típicos contienen de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

5. En la fórmula (I), cuando arilo es fenilo, resultará evidente que cuando  $p$  es 0, la suma de  $m$  y  $n$  en cada anillo fenilo no será superior a 5 y cuando  $p$  es 1 ó más, la suma de  $m$  y  $n$  en cada anillo fenilo no será superior a 4. Sin embargo, resultará también evidente que los valores para  $n$  y  $m$  pueden ser más elevados, cuando arilo es naftilo ó antracilo, puesto que cuando  $p$  es 0 ó por lo menos 1, se dispone de más de 5 ó 4 lugares, respectivamente, para los sustitutivos OH y R. Los valores para  $m$ ,  $n$ ,  $x$  y  $p$ , a excepción de cuando son de 0, son números enteros y positivos.

10. Se incluyen compuestos e isómeros de posición que tienen grupos R de carácter mezclado, es decir el grupo o grupos R en un anillo pueden diferenciarse del grupo o grupos R en el otro anillo arilo;  $m$  y  $n$  pueden ser iguales o diferentes para cada anillo arilo y cuando se encuentra presente más de un grupo R en un anillo arilo, tales grupos pueden ser idénticos o diferentes.

15. Por la unidad repetible de la fórmula (I) anterior, se verá que la invención incluye no sólo el uso de compuestos tiobis ( $p = 0$ ), sino además materiales de pesos moleculares superiores; por ejemplo, cuando  $p$  es 100 ó más, siempre que haya suficientes lugares para la polimerización,



- por ejemplo, la suma de n y m, cuando arilo es fenilo, no excede de 4. El límite superior de peso molecular depende sólo de la manera en que se haga el compuesto, por ejemplo de que el material sea suficientemente flúido en el medio de reacción para que continúe la polimerización, y de las condiciones de uso, por ejemplo de que el material pueda mezclarse eficazmente para un buen contacto con el material a blanquear. Evidentemente, un polímero de tan elevado peso molecular que resulte inmanejablemente viscoso o vítreo deberá evitarse en la práctica de la invención. De aquí de el punto de vista de la economía y facilidad de preparación y uso de acuerdo con la invención, los agentes de tratamiento preferidos son los solubles en el material tratado, por ejemplo compuestos de fórmula (I) en los que p es del orden de 5 a 20 aproximadamente.
5. de reacción para que continúe la polimerización, y de las condiciones de uso, por ejemplo de que el material pueda mezclarse eficazmente para un buen contacto con el material a blanquear. Evidentemente, un polímero de tan elevado peso molecular que resulte inmanejablemente viscoso o vítreo deberá evitarse en la práctica de la invención. De aquí de el punto de vista de la economía y facilidad de preparación y uso de acuerdo con la invención, los agentes de tratamiento preferidos son los solubles en el material tratado, por ejemplo compuestos de fórmula (I) en los que p es del orden de 5 a 20 aproximadamente.
10. de el punto de vista de la economía y facilidad de preparación y uso de acuerdo con la invención, los agentes de tratamiento preferidos son los solubles en el material tratado, por ejemplo compuestos de fórmula (I) en los que p es del orden de 5 a 20 aproximadamente.
15. es del orden de 5 a 20 aproximadamente.

Como ejemplos típicos y no limitativos de los agentes de tratamiento pueden mencionarse los siguientes:

- Tiobis-naftoles, por ejemplo 1,1'-tiobis(beta-naftol) y 2,2'-tiobis(alfa-naftol);
20. 2,2'-tiobis-fenoles, por ejemplo 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc.-butilfenol) y 2,2'-tiobis(4,6-dimetilfenol);
- 3,3'-tiobis-fenoles, por ejemplo 3,3'-tiobis(metil-6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol); 3,3'-tiobis-(metil-6-t-dodecilfenol) y 3,3'-tiobis(pentadecil-t-butilfenol);
25. 4,4'-tiobis-fenoles, por ejemplo 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc.-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-(1-metilciclohexil)fenol) y 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc.-butilfenol);
- Compuestos tiobis-polihidroxilos, por ejemplo 4,4'-tiobis(resorcinol) y 5,5'-tiobis(pirogalol), las variantes ditiobis y tritiobis de cualquiera de los anteriores, y ma-
- 30.



teriales de mayores pesos moleculares correspondientes a la unidad repetible de cualquiera de los anteriores.

- Particularmente preferidos son los compuestos polihidroxiolos tales como 4,4'-tiobis(resorcinol) y 5,5'-tiobis(pirogalol), los denominados tiobisfenoles "interferidos", por ejemplo aquéllos en los que cada anillo aromático es sustituido por un grupo hidroxilo, un grupo voluminoso, por ejemplo un grupo alquilo secundario o terciario, y un grupo alquilo de cadena recta corta (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y compuestos de superiores pesos moleculares, en los que p es del orden de 5 a 20. Ejemplos típicos de los tiobisfenoles "interferidos" son el 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc.-butilfenol), el 4,4'-tiobis(6-terc.-butil-meta-cresol) y el 4,4'-tiobis-(6-terc.-butil-orto-cresol). De los tiobisfenoles, el primero muestra unos mejores resultados y se ha observado que cuando el átomo de azufre es cambiado desde una posición orto respecto al hidroxilo y el grupo metilo es cambiado hacia la posición orto desde la posición para, disminuye la eficacia del blanqueado. Ejemplo típico de los compuestos de superiores pesos moleculares es el poli(tio-(resorcinol))<sub>7</sub>, en el que p es de 6 a 9.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las condiciones de tratamiento pueden variarse dentro de unos límites aceptablemente amplios y por consiguiente no son particularmente críticas. De igual modo, la secuencia de mezclado del compuesto de tratamiento y la colofonia o talcoil no es crítica. Unas cantidades muy pequeñas del aditivo son eficaces y pueden denominarse cantidades "catalíticas", por ejemplo del 0,01 al 1,0% aproximadamente, y preferiblemente del 0,02 al 0,5% por peso del compuesto de tratamiento, basado en el peso del material ini-
- 25.
- 30.



cial. Los compuestos de tratamiento pueden emplearse aisladamente o en mezclas de dos ó más.

5. Cuando se trata la fracción ácida grasa de talcoil, se consiguen generalmente un buen blanqueamiento y estabilidad cromática mediante el tratamiento de esta fracción durante cinco minutos a cinco horas aproximadamente, a un nivel de temperaturas de 200 a 300°C, correspondiendo la temperatura inferior al tiempo más largo y viceversa. Las condiciones preferidas son las de un tratamiento de 15 minutos a 1 hora a una temperatura de 240 a 275°C aproximadamente, estando inversamente relacionados el tiempo y la temperatura. Por debajo de 200°C aproximadamente se observa poco o ningún blanqueamiento y estabilización cromática y por encima de 300°C aproximadamente, la descomposición y polimerización terminan, particularmente en fracciones de talcoils que contienen superiores proporciones de ácidos grasos, por ejemplo del 75 al 99%. El procedimiento puede realizarse a presión igual, inferior o superior a la atmosférica, si se desea, con correspondientes ajustes de temperaturas. Los procedimientos pueden ser por cargas, semicontinuos o continuos.

25. El tratamiento adicional de la fracción ácida grasa de talcoil para obtener un adicional blanqueamiento y estabilidad cromática es innecesario para la mayoría de los usos finales de los ácidos grasos. Sin embargo, si se desea, puede emplearse un blanqueamiento con arcilla de la manera convencional como tratamiento suplementario para reducir más el color. Si se desea, pueden emplearse igualmente otros tratamientos estabilizadores, tales como la adición de inhibidores de oxidación.

30. El nivel de temperatura y tiempo de tratamiento de



- la colofonia variarán dependiendo del tipo de colofonia modificada o derivado colofónico que se emplee. Se observa poco a ningún blanqueamiento en ausencia de calentamiento o si los compuestos colofónicos son calentados en ausencia del compuesto de tratamiento. Normalmente, el compuesto colofónico se calienta en presencia del compuesto de tratamiento a una temperatura del orden de 180 a 350°C durante un tiempo de hasta 18 horas, aproximadamente, correspondiendo los tiempos mayores a las temperaturas inferiores y viceversa. Se observa un máximo blanqueamiento de la colofonia de taloil en 30 minutos a un nivel de temperaturas de 250 a 275°C aproximadamente, a una concentración del compuesto de tratamiento del 0,1% y se observa un blanqueamiento sustancialmente instantáneo a 300°C o más. Las temperaturas superiores favorecen generalmente unos colores más claros cuando la concentración del compuesto de tratamiento se mantiene constante, pero deberán evitarse unas temperaturas excesivas, puesto que ello puede dar lugar a una degradación y excesiva formación de materiales insaponificables. Se obtiene un blanqueamiento y estabilidad cromática óptimos en la mayoría de los compuestos colofónicos cuando se tratan con el 0,1 al 0,5% aproximadamente del agente de tratamiento a 240-275°C durante 30 minutos a 1 hora aproximadamente.

Para evitar la oxidación durante el tratamiento de colofonia o ácidos grasos de taloil, el tratamiento se efectúa generalmente bajo una capa de gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, etc.



Como queda indicado, esta invención puede practicarse también conjuntamente con la destilación convencional de taloíl crudo o destilación fraccionada de taloíl destilado. En cualquiera de estas situaciones, el taloíl puede calentarse primeramente en presencia del compuesto de tratamiento, seguido de destilación o en cualquier operación de la misma cuando el taloíl se mantiene temporalmente a elevada temperatura.

Puede emplearse cualquier procedimiento de destilación convencional, tal como con vapor de agua, en vacío y en seco o por destilación molecular. De estos procedimientos, es preferible la destilación con vapor de agua, puesto que permite una temperatura y presión superiores sin degradación del taloíl. Las condiciones para la destilación con vapor de agua pueden variar, dependiendo de la elección de presión y temperatura. Las condiciones preferidas son de 240 a 275 °C aproximadamente, en vacío o a una presión de 50 a 100 mm aproximadamente, hasta que se haya conseguido una relación deseada entre vapor de agua y aceite o hasta que se complete sustancialmente la destilación. La destilación con vapor de agua puede ir inmediatamente seguida, si se desea, de una destilación fraccional, también bajo condiciones convencionales. Las condiciones preferidas para una destilación fraccional son una temperatura de vapor de 170 a 230 °C aproximadamente y una presión de 4 mm aproximadamente, hasta que se complete sustancialmente el fraccionamiento.

Cualquiera de los procedimientos anteriormente descritos pueden ser por cargas, semicontinuo o con-



- tinuo y la secuencia de adición no es crítica. Así, el taloil puede calentarse algo antes de la adición del agente de tratamiento o bien el compuesto de tratamiento puede añadirse inicialmente, seguido de la destilación de la mezcla.
5. El método de la invención tiene la ventaja de producir fracciones de ácidos grasos y ácidos colofónicos, cada una de las cuales exhibe un color y estabilidad cromática perfeccionados, sin recurrir al tratamiento de las fracciones individuales después de la destilación,
10. El efecto blanqueador y de estabilización cromática de la invención es un resultado sorprendente, puesto que no cabría esperar que los compuestos de fórmula (I), muchos de los cuales son antioxidantes conocidos, blanqueasen a los compuestos colofónicos y asimismo estabilizasen a los resultantes productos de color más claro contra la degradación y coloración. Aunque las razones de este comportamiento no se comprendan del todo, se supone que el blanqueamiento tiene lugar por la transformación de cuerpos cromáticos en los compuestos colofónicos. El color y estabilidad perfeccionados son también inesperados, puesto que, como se verá más adelante, algunos antioxidantes metileno-bisfenoles bien conocidos con inoperantes como agentes blanqueadores.
15. Como se indica anteriormente en relación con los compuestos colofónicos, cuyo constitutivo principal es el ácido abiético, como los enlaces dobles conjugados de este ácido son sensibles a la oxidación, es necesario reducir el contenido en ácido abiético de la colofonia a un nivel tan bajo como sea posible, a fin de ha-
- 20.
- 25.
- 30.



cer estable a este material. Esta reducción en el contenido ácido ha sido efectuada anteriormente mediante la reacción de desproporcionamiento bien conocida, que convierte el ácido abiético a sus formas isómeras más estables. Así, es sabido que la colofonia puede desproporcionarse mediante calentamiento a elevada temperatura en presencia de materiales catalíticos, tales como azufre, dióxido de azufre, yodo y metales nobles, tales como platino y paladio. Sin embargo, estos tratamientos muestran ciertas deficiencias, tales como incapacidad de blanqueamiento, así como un costo desproporcionado y adicional, generado por las sustanciales cantidades de aditivo requeridas y, cuando se blanquea con metales nobles, la pérdida de colofonia durante la filtración.

5. Se ha descubierto ahora, de acuerdo con una versión adicional de esta invención, que cuando se trata colofonia con los citados agentes de tratamiento de fórmula (I) a una temperatura generalmente algo superior a la empleada en el blanqueamiento y estabilización cromática de la misma, se consigue un desproporcionamiento sorprendentemente más efectivo.

10. Las condiciones para el desproporcionamiento y el blanqueamiento variarán dependiendo del material colofónico inicial y del grado de desproporcionamiento deseado. La colofonia de taloil es eficazmente desproporcionada mediante calentamiento de la colofonia en presencia del compuesto de tratamiento entre 250 y 350°C aproximadamente, durante 1 a 8 horas aproximadamente, correspondiendo los tiempos mayores a las temperaturas de tratamiento inferiores y viceversa. Los niveles pre-



feridos son de 290 a 320°C aproximadamente, durante 3 a 6 horas aproximadamente.

Las cantidades de agente de tratamiento empleadas son aproximadamente iguales que para el blanqueamiento de la colofonia, es decir unas cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 1,0% aproximadamente, y preferiblemente entre el 0,1 y el 0,5% en peso de la colofonia. Operando con concentraciones de catalizador situadas en el extremo superior de los citados niveles y extendiendo el tiempo de tratamiento, puede efectuarse el desproporcionamiento a temperaturas inferiores, por ejemplo del orden de 200 a 250°C aproximadamente. Sin embargo, en todos los casos, las condiciones de tratamiento estarán regidas por consideraciones de economía, es decir condiciones efectivas para acelerar razonablemente el ritmo de desproporcionamiento, al tiempo que se evitan unas condiciones que causen la degradación de la colofonia, tales como las temperaturas extremadas.

El grado de desproporcionamiento puede controlarse según se desee y exija el grado de estabilidad requerido en el uso final. Generalmente, el contenido en ácido abiético deberá reducirse a menos del 15% en peso aproximadamente de la colofonia y preferiblemente al nivel, más aceptable comercialmente, de menos del 5% aproximadamente, sobre la misma base. La reducción del contenido en ácido abiético puede seguirse durante la reacción mediante muestreo y análisis, empleando cualquiera de los procedimientos conocidos en el arte tales como el método de "Reserva de Caucho" (ultravioleta) o preferiblemente mediante cromatografía de gas-líquido.



La secuencia de mezclado de la colofonia o mezcla colofónica con el agente de tratamiento no es crítica. De igual modo, la colofonia puede calentarse a la temperatura deseada antes de que se añada el compuesto de tratamiento o bien pueden mezclarse primeramente la colofonia y el aditivo, seguido de calentamiento. El procedimiento puede realizarse a presiones iguales, inferiores o superiores a la presión atmosférica, con una correspondiente variación en la temperatura y el tiempo de reacción. Asimismo, el procedimiento puede ser por cargas, semicontinuo o continuo y son útiles las mezclas de compuestos tiobis.

Para evitar la oxidación, el tratamiento se efectúa generalmente bajo una capa de gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y similares.

Se observará por los niveles de temperatura anteriormente indicados que las condiciones de desproporcionamiento se superponen algo a las condiciones empleadas para blanquear colofonia, por lo que ambos efectos pueden conseguirse simultáneamente. Sin embargo, en líneas generales, aunque el blanqueamiento y el desproporcionamiento simultáneos pueden tener lugar dentro de los niveles de temperatura y períodos de tiempo preferidos para la reacción de desproporcionamiento, el fenómeno inverso no se da y tiene lugar poco o ningún desproporcionamiento cuando se emplean los preferidos niveles de temperatura y tiempo para el blanqueamiento, exclusivamente.

Como ventaja única y adicional del empleo de los compuestos tio de esta invención como catalizadores de desproporcionamiento, se ha observado que, a diferen-



cia de los catalizadores del arte anterior, estos materiales no han de separarse de la colofonia tratada, eliminándose así las costosas operaciones de recuperación y purificación.

5. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario. En los siguientes ejemplos los 1 a 11 ilustran el blanqueamiento y estabilización cromática de los compuestos colofónicos en general; los ejemplos 12 a 27 se relacionan en el correspondiente tratamiento de ácidos grasos de taloil; los ejemplos 28 a 32 describen el uso de los agentes de tratamiento reivindicados en la destilación de taloil, mientras que los ejemplos 33 a 63 muestran el uso de los compuestos de fórmula (I) como catalizadores de desproporcionamiento para ácidos colofónicos.

- EJEMPLO I -

20. En un tratamiento típico, se carga un compuesto colofónico en un adecuado recipiente de reacción equipado con termómetro, entrada para gas inerte y medios de agitación. Cuando se emplea vapor de agua como gas inerte, se añade un adecuado condensador. Luego se añade el agente de tratamiento al recipiente y se aplica calor. Los contenidos son reaccionados bajo una capa de gas inerte, tal como nitrógeno o vapor de agua, mientras se mantiene la temperatura a un nivel preseleccionado. Después de este tratamiento se determinan los colores. Seguidamente se ensayan muestras para determinar la estabilidad cromática después de la aireación. Las muestras son aireadas pasando sobre ellas durante 10 minutos un volumen de aire igual a 2 ml de aire por g de compuesto colofónico, que
- 25.
- 30.



ha sido calentado a 180-200°C bajo agitación. El recipiente que contiene al compuesto colofónico tratado se cierra luego y se continua la agitación durante 20 minutos a 180-200°C. Se repiten en la medida requerida la aireación y el muestreo cromático.

5.

La tabla I que más adelante se ofrece muestra una serie de operaciones que representan cargas de diferentes tipos de compuestos colofónicos tratados como anteriormente. Por comparación, se muestran en la sección 4 de dicha tabla los resultados del tratamiento con varios antioxidantes comercialmente obtenibles.

10.

En todos los ejemplos, la colofonia S-1 es colofonia de taloíl de acuerdo con el Naval Stores Act (8 de febrero de 1952) y la Federal Specification LLL-R-6266, Class C (27 de mayo de 1957). La colofonia S-2 es sustancialmente igual a la colofonia S-1 con la excepción de que contiene menos fondos que ella. La colofonia N es una colofonia de taloíl S-1 N-coloreada y la colofonia SH es una colofonia de taloíl S-1 térmicamente tratada.

15.

20.

Salvo indicación en contrario, los valores cromáticos son los de las escalas convencionales USDA y Francesa.

25.

Los aditivos de las tablas I a III se identifican como sigue:

I = 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc.-butilfenol).

II = 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc.-butilfenol).

III = 4,4'-tiobis(6-terc.-butil-meta-cresol)

IV = 4,4'-tiobis(6-terc.-butil-orto-cresol)

30.

V = Acido tiodipropiónico.



- VI = Tiodipropionato de diestearilo.
- VII = 2,5-difenil-p-benzoquinona.
- VIII = Azufre.



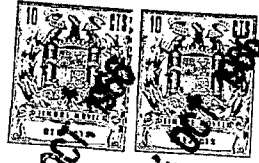
TAELA I

Sección de la Tebla	Operación (carga)	Compuesto colofónico tipo	Temp. °C	Tratamiento		Color			Después de la alreación		
				Activo	% peso	Alimentación	Después 1 hora	Después 10 horas	1	2	3
1	1	S-1	180	-	-	X	-	Wh	1W-WG	WG-N	N
	2	S-1	180	0,1	X	X	Y	3A	2A	Y	X
	3	S-1	180	0,4	X	X	4A	4A	3A	2A	Y
	4	S-2	180	-	X	X	-	WW	WW-WG	WG	-
	5	S-2	180	0,1	X	X	-	3A	3A	Y	-
	6	S-2	180	0,4	X	X	-	4A	3A	2A	-
	7	S-2	180	0,1	Y	Y	-	Y	X	WW-WG	N
	8	SH	Control	-	X	X	-	-	WW	WW-WG	WG-N
	9	SH	275	0,4	X	X	6A	-	4A	3A	X

TABLA I

Sección de la Tabla	Operación (carga)	Compuesto colofónico tipo	Tratamiento		
			Temp. °C	Activo	% peso
1	1	S-1	180	-	-
	2	S-1	180	I	0,1
	3	S-1	180	I	0,4
	4	S-2	180	-	-
	5	S-2	180	I	0,1
	6	S-2	180	I	0,4
	7	S-2	180	II	0,1
	8	SH	Control	-	-
	9	SH	275	I	0,4

22 Bei



14 OCT 1958

14 OCT 1958

peso	Alimenta- ción	Color		Después de la aireación		
		Después del tratamiento 1 hora	10 horas	1	2	3
-	X	-	WW	WW-WG	WG-N	N
0,1	X	Y	3A	2A	Y	X
0,4	X	4A	4A	3A	2A	Y
-	X	-	WW	WW-WG	WG	-
0,1	X	-	3A	3A	Y	-
0,4	X	-	4A	3A	2A	-
0,1	Y	-	Y	X	WW-WG	N
-	X	-	-	WW	WW-WG	WG-N
0,4	X	6A	-	4A	3A	X



TABLA I (continuación)

Sección de la Tabla	Operación (carga)	Compuesto colorónico tipo	Tratamiento		Alimenta- ción	Color			
			Temp. °C	% peso		Después del tratamiento 18 horas	Después de la aireación 1 hora	Después de la aireación 2	3
2	10	S-2	220	0,1	Y	3A	2A	Y	-
	11	S-2	240	0,1	Y	4A	3A	Y	X
	12	S-2	260	0,1	Y	5A-6A	5A	4A	2A
	13	S-2	275	0,1	Y	6A	5A	4A	2A
	14	S-2	300	0,1	Y	6A-7A	6A	3A	2A
3	15	S-2	275	0,1	Y	6A-7A	5A-6A	3A	2A
	16	S-2	275	0,01	Y	6A	4A	2A	Y
	17	S-2	275	0,1*	X	5A	4A	3A	-
	18	S-2	275	0,01	X	4A	3A	2A	Y

\* 0,05% añadido al comienzo del blanqueamiento y 0,05% añadido al cabo de media hora.

TABLA I (Contin

Sección de la Tabla	Operación (carga)	Compuesto colofónico tipo	Tratamiento		
			Temp. °C	Aditivo	% peso
2	10	S-2	220	I	0,1
	11	S-2	240	I	0,1
	12	S-2	260	I	0,1
	13	S-2	275	I	0,1
	14	S-2	300	I	0,1
3	15	S-2	275	I	0,1
	16	S-2	275	I	0,01
	17	S-2	275	I	0,1*
	18	S-2	275	I	0,01

\* 0,05% añadido al comienzo del blanqueamiento y 0,05% añadido al

28 200



(Continuación)

% peso	Alimenta- ción	Color				
		Después del tratamiento		Después de la aireación		
		1 hora	18 horas	1	2	3
0,1	Y	3A	-	2A	Y	-
0,1	Y	4A	-	3A	Y	X
0,1	Y	5A-6A	-	5A	4A	2A
0,1	Y	6A	-	5A	4A	2A
0,1	Y	6A-7A	-	6A	3A	2A
0,1	Y	6A-7A	-	5A-6A	3A	2A
0,01	Y	6A	-	4A	2A	Y
0,1 <sup>2</sup>	X	5A	-	4A	3A	-
0,01	X	4A	-	3A	2A	Y

la sido al cabo de media hora.



TABLA I (Continuación)

Sección de la Tabla	Operación (Carga)	Compuesto colofónico tipo	Tratamiento		Alimentación	Color			
			Temp. °C	Aditivo		Después del tratamiento 1 hora	Después del tratamiento 18 horas	Después de la aireación	
4	19	S-2	275	III	X	4A	Y-2A	X	-
	20	S-2	275	IV	X	3A	Y	X	-
	21	S-2	275	V	X	4A	X	WG	-
	22	S-2	275	VI	X	3A	X-WW	WG	-
	23	S-2	275	VII	X	WG	-	-	-
	24	S-2	275	VIII	Y	4A	2A	X	WW
	25	S-2	275	VIII	Y	Y	Y	WW	WG-N
	25	S-2	275	VIII	Y	Y	3A	Y	WG-N
5	26	N	275	I	N	X-Y	X-WW	WG	-
	27	Madera	275	I	X-WW	4a-5A	4A	4A	2A
	28	Goma	275	I	M	X	WW	WG	-
6	29	S-2	275	I	X	6A	5A	3A	Y

TABLA I (Continu

Sección de la Tabla	Operación (Carga)	Compuesto colofónico tipo	Tratamiento		
			Temp. °C	Aditivo	% peso
4	19	S-2	275	III	0,1
	20	S-2	275	IV	0,1
	21	S-2	275	V	0,1
	22	S-2	275	VI	0,1
	23	S-2	275	VII	0,1
	24	S-2	275	VIII	0,1
	25	S-2	275	VIII	0,01
5	26	N	275	I	0,1
	27	Madera	275	I	0,1
	28	Goma	275	I	0,1
6	29	S-2	275	I	0,1

24 1977

14 OCT 1977  
14 OCT 1977

I (Continuación)

peso	Alimentación	Color				
		Después del tratamiento		Después de la aireación		
		1 hora	18 horas	1	2	3
0,1	X	4A		Y-2A	X	-
0,1	X	3A		Y	X	-
0,1	X	4A		X	WG	-
0,1	X	3A		X-WW	WG	-
0,1	X	WG		-	-	-
0,1	Y	4A		2A	X	WW
0,01	Y	3A		Y	WW	WG-N
0,1	N	X-Y		X-WW	WG	-
0,1	X-WW	4a-5A		4A	4A	2A
0,1	M	X		WW	WG	-
0,1	X	6A		5A	3A	Y



Aunque los aditivos no tiobisfenoles que contienen azufre muestran algún blanqueamiento, se observará que el aditivo I proporciona un mejor blanqueamiento y una menor pérdida de color al cabo de dos aireaciones, con relación a los otros. También es notable la ausencia de blanqueamiento con el aditivo II, que tiene la misma estructura que el I, con la excepción de que el azufre es sustituido por  $-CH_2-$ .

La Tabla II siguiente muestra el efecto del tratamiento, como en las operaciones anteriores, sobre valores analíticos de muestras de colofonia de taloil S-2. Se verá que el contenido en ácido abiético es sólo ligeramente reducido y los demás valores son insignificamente afectados, si es que lo son. La pérdida de ácido abiético, es decir desproporcionamiento, puede reducirse al mínimo no calentando por encima de  $300^{\circ}C$  y acortando el tiempo de tratamiento. Los métodos analíticos son los identificados o descritos en "Acintol Tall Oil Products", Arizona Chemical Company, Nueva York, noviembre de 1964, páginas 23 a 26, con la excepción de que el porcentaje de ácido abiético es medido por el Método de Reserva de Caucho y la dureza se determina mediante lectura de la profundidad de penetración, en unidades de 0,1 mm, de una aguja standard en una muestra sólida, empleando un Penetrómetro Modelo Universal.

226 1409



TABLA II

Operación (carga)	Condiciones de tratamiento			Análisis							Color	
	% en peso de aditivo	Temp. °C	tiempo, horas	Número de Acido	Acido colo fórmico	Insaps. %	Acidos grasos, %	Rotación especifi ca	Dureza mm.	S.P °C.		Acido Abié- tico %
30 Alimentación	-	-	-	175,6	90,3	3,3	4,0	+ 4,1	0,5	179,5	29,9	X
31	0,1	275	1	174,3	90,7	4,1	3,1	+15,5	0,1	83,0	22,1	5X
32	-	275	1	174,8	90,7	4,0	3,3	+ 8,3	0,1	80,0	26,7	2A
33	0,1	260	1	175,3	90,3	3,7	3,9	+11,9	0,1	179,0	23,3	4A
34	0,1	240	1	176,7	89,4	3,5	5,5	+ 7,4	0,0	81,0	27,9	2A

TABLA II

Operación (carga)	Condiciones de tratamiento			Número de Acido	Acido c fórmico
	% en peso de aditivo	Temp. °C	tiempo, horas		
30 Alimentación	-	-	-	175,6	90,3
31	0,1	275	1	174,3	90,7
32	-	275	1	174,8	90,7
33	0,1	260	1	175,3	90,3
34	0,1	240	1	176,7	89,4

26 325



I

Análisis								
No	Acido coló fórmico	Insaps. %	Acidos grasos, %	Rotación específi ca	Dureza mm.	S.P °C.	Acido Abié- tico %	Color
6	90,3	3,3	4,0	+ 4,1	0,5	79,5	29,9	X
3	90,7	4,1	3,1	+15,5	0,1	83,0	22,1	5X
8	90,7	4,0	3,3	+ 8,3	0,1	80,0	26,7	2A
3	90,3	3,7	3,9	+11,9	0,1	79,0	23,3	4A
7	89,4	3,5	5,5	+ 7,4	0,0	81,0	27,9	2A



Ejemplo 2

La siguiente tabla III muestra el efecto del tratamiento de colofonia de talcoil con aditivo tiobisfenol I bajo una capa de nitrógeno como en el ejemplo 1, con la excepción de que la mezcla se mantuvo a 180°C durante 5 minutos (sólo para asegurar la uniforme dispersión antes de la aireación), en lugar de durante 30 minutos o más. Por contraste con los ejemplos de la tabla I, se verá que no se produjo ningún blanqueamiento y que el color se oscureció ligeramente de hecho después de la aireación. Los datos muestran por consiguiente la importancia para el blanqueamiento y la estabilidad cromática, de un prolongado tratamiento térmico a temperaturas inferiores, así como el uso del tiobisfenol.

TABLA III

Color	Control	Resina S-1		Control	Resina S-2	
		WGT% en peso de aditivo I			WGT% en peso de aditivo I	
		0.1	0.4		0.1	0.4
Alimentación	X	X	X	X	X	X
1 Aireación	WW	WW	X	WW	WW	X
2 Aireación	WW-WG	WW	X-WW	WW	WW	X
3 Aireación	WG	WG	X-WW	WG	WW	X

Ejemplo 3

Colofonia de talcoil tratada con formaldehido

Parte (A):

Se trató primeramente una muestra de colofina de talcoil S-1 con paraformaldehido de manera convencional. Es-



te producto fue seguidamente blanqueado como sigue:

5. Se cargó la colofonia tratada con formaldehido en un matraz de tres cuellos y de un litro de capacidad, provisto de agitador, termómetro, tubo de entrada para gases y condensador. La colofonia fue calentada a 260°C bajo una capa de nitrógeno y se cargó en el matraz 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol). Se continuó el calentamiento bajo vapor de agua a 275°C, como se indica, con los siguientes resultados:

10. TABLA IV

Aditivo I, % en peso	Color		
	Alimentación	Después del blanqueamiento	
		1/2 hora	1 hora
0,1	I-H	-	M-N
0,02	I-H	K	M
0,01	I-H	-	K-W

15.

Parte (B):

20. Se cargó una colofonia de taloil S-1, color WW, en un recipiente de reacción y se calentó a 275°C. Luego se añadió un 0,02% en peso de 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol) y se continuó el calentamiento durante media hora. En este momento, el color era Y. Luego se enfrió la mezcla de reacción durante 40 minutos a 225°C. El color era entonces 3A. Luego se introdujo para-formaldehido a 148°C y la resultante colofonia tratada con formaldehido tenía un color K.

25.

Parte (C):

30. En otra operación, se añadieron paraformaldehido (1 parte por 43 partes de colofonia de taloil) y 2,2'-ti



- bis(4-metil-6-t-butilfenol), 0,02% en peso, a colofonia de taloil S-1, color WW, a 148°C bajo presión. Al final del tratamiento con formaldehido, se ventiló la presión. Resultó un color I (oscuro). Después de calentar a 275°C,
5. se obtuvo un color I (claro) que se aclaró más aún a K al continuarse el calentamiento a 275°C durante media hora. Se aplicó un enfriamiento y, al cabo de 45 minutos, se alcanzó una temperatura de 210°C. Se obtuvo un color M.
10. Parte (D):
- Se repitió el procedimiento de la parte (A) con un 0,02% del mismo aditivo tiobisfenol, con la excepción de que el aditivo se cargó antes de calentar la colofonia tratada con formaldehido (que tenía un color H). Luego
15. se calentó la mezcla a 275°C para dar un color I y después de tratar a 275°C durante media hora, resultó un color K. Luego se aplicó enfriamiento y al cabo de 45 minutos se alcanzó una temperatura de 210°C. En este momento, el color era M.
20. Las anteriores operaciones muestran que para un buen blanqueamiento se requiere un tratamiento térmico algo prolongado, además del uso del aditivo tiobisfenol. La duración del tratamiento térmico variará de acuerdo con la temperatura. Las citadas operaciones demue-
25. tran también que la secuencia de tratamiento con formaldehido y adición de tiobisfenol no es crítica en relación con el blanqueamiento, siempre que la colofonia sea calentada en presencia del tiobisfenol.

Ejemplo 4

30. Productos de adición con ácido fumárico de colofonia de taloil



Parte (A):

5. En un matraz de tres cuellos y de 1000 ml de capacidad, equipado con agitador, termómetro, abertura de entrada de gases y condensador de reflujo, se calentaron colofonia S-1 (color WW) y un 4% en peso de ácido fumárico a 190-200°C durante dos horas, bajo una capa de nitrógeno. Resultó un color N. La resultante colofonia fué blanqueada luego durante 30 minutos a 275°C con un 0,1% en peso de 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol).
10. Resultó un color 3A. Este color se mantuvo después de un tratamiento adicional de 30 minutos a 275°C.

Parte (B):

15. En el mismo equipo de la parte (A), se blanqueó colofonia S-1 (color WW) durante 30 minutos a 275°C con un 0,1% en peso del mismo tiobisfenol bajo una capa de nitrógeno. Resultó un color 6A. Luego se enfrió la colofonia a 200°C y se añadió un 4% en peso de ácido fumárico. Se continuó el tratamiento a 200°C durante dos horas. Al cabo de este tiempo, se obtuvo un color 3A.

20. Ejemplo 5

Productos de adición con anhídrido maleico de colofonia de taloil.

25. En el equipo descrito en el ejemplo 4, se calentaron colofonia S-1 y un 3,6% en peso de anhídrido maleico, al 190°C durante una hora, bajo una capa de nitrógeno. Resultó un color M. Este producto de adición fue luego calentado durante una hora a 275°C con un 0,1% de 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), resultando un color WG.

Ejemplo 6 a 8

30. De manera sustancialmente igual a la del ejemplo 1, se emplearon los siguientes aditivos tiobis para



5. blanquear colofonia S-1. Las condiciones de tratamiento fueron de un 0,1% en peso de tiobisfenol y 275°C durante una hora. Una muestra de colofonia de control tratada bajo las mismas condiciones, a excepción de la presencia de los tiobisfenoles, tenía un color del orden de Y-2A. El contenido en ácido abiético del control era del 27% aproximadamente. El aditivo del ejemplo 1 se incluyó para comparación. Se obtuvieron un sustancial blanqueamiento y una buena estabilidad cromática en cada caso, como se muestra en la tabla V.
- 10.

TABLA V

<u>Ejemplo</u>	<u>Aditivo</u>	<u>Color después del tratamiento</u>	<u>Acido abiético, %</u>
6	2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol)	6A	19.5
7	4,4'-tiobis(resorcinol)	5A	18.4
8	2,2'-tiobis(4,6-dimetilfenol)	4A	18.1

Ejemplos 9 y 10

20. Esencialmente como se describe en el ejemplo 1, se trató colofonia S-2 a 275°C durante una hora con un 0,1% del tiobisfenol indicado en la tabla VI, para obtener un sustancial blanqueamiento, como se muestra. Las muestras fueron seguidamente enfriadas a 190-200°C y aireadas como se describen en el ejemplo 1. Estos ensayos
25. muestran una buena estabilidad cromática.



TABLA VI

Ejemplo	Aditivo	Color				
		Alimenta- ción	Después del blanqueamiento	Después de la aireación (estabilidad)		
				1	2	3
9	2,2'-tiobis(4,6- dimetilfenol	X-WW	6A	4A	3A	Y
10	4,4'-tiobis(re- sorcinol)	WW	6A	5A	3A	2A

Ejemplo 11

A. Preparación de poli tio(resorcinol)

15. A una solución de resorcinol en éter dibutílico se añade lentamente dicloruro de azufre. La temperatura se mantiene a 10-15°C durante media hora después de la adición y se forma un precipitado de polímero negro. Luego se añade solución de hidróxido sódico para disolver el precipitado y se separa el éter dibutílico mediante destilación con vapor de agua. Luego se precipita el polímero mediante adición de ácido clorhídrico a la fase acuosa residual y se recoge por filtración como un medio material de color canela.

20.

25. El peso molecular medio es de 1250, correspondiente a 8 unidades repetibles (p es igual a 6 en la fórmula (I) anterior) y la composición elemental es de los siguientes órdenes: C, 41,58-46, 12%; H, 2,97-3,39%; S, 21,34-25,06%; ceniza, 3,2-4,7%.

B. Acción blanqueadora.

30. Esencialmente como se describe en el ejemplo 1, se calentaron varias muestras de colofonia de taloil S-1 a 275°C bajo una capa de nitrógeno durante 30 minutos, con un 0,02% en peso del producto polímero de la parte A



anterior, con el buen blanqueamiento que se muestra en la siguiente tabla VII.

TABLA VII

Operación	Color de la Alimentación	Color del producto
1	WG	Y
2	N	WW
3	N	X <sup>1</sup>
4	N	WW <sup>1</sup>

<sup>1</sup>El color de estos productos era aproximadamente el mismo, es decir el producto de la operación 3 era ligeramente más oscuro que X y el producto de la operación 4 era de una claridad ligeramente superior a WW.

Ejemplos 12 a 19

Los datos indicados en la tabla VIII se obtuvieron bajo unas condiciones sustancialmente como sigue: en un matraz de reacción de 1000 ml de capacidad, equipado con agitador, termómetro y tubo de entrada de gases, se cargaron 500 g de una fracción de taloil comercialmente obtenible de un análisis típico del 94,2% de ácidos grasos saturados e insaturados mezclados, un 4,2% de ácidos colofónicos y un 1,6% de materiales insaponificables. Luego se añadió 2,2'-tiobis(4-metil-ó-t-butilfenol) en las cantidades indicadas. Luego se formó una atmósfera de nitrógeno y se calentó la mezcla a la temperatura indicada durante 15 minutos a 2 horas con muestreo en intervalos de 15 minutos.

Las escales cromáticas están basadas en los patrones Gardner 1933 en los que cuanto más bajo sea el



número, más claro es el color, Así, 6 es aproximadamente color de té y 1 es amarillo pálido. Las muestras fueron ensayadas cada una de ellas en cuanto a estabilidad cromática, mediante calentamiento de las muestras tratadas en aire a 110°C (horno) durante 1 hora. El color y la estabilidad de la alimentación eran de 7- y 7+, respectivamente.

En comparación con los colores del control después de cada muestreo, el blanqueamiento máximo no fue superior a dos puntos aproximadamente (7- a 5-) en la escala cromática. Sin embargo, esto se considera como un buen resultado en el arte, particularmente en vista de la sustancial estabilidad del color perfeccionado.

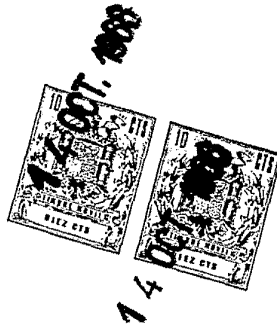


TARLA VIII

Ejemplo	Control	12	13	14	15	16	17	18	19
		0,1% 275°C.	0,1% 240°C.	0,1% 225°C.	0,1% 20°C.	0,5% 240°C.	0,05% 240°C.	0,01% 240°C.	0,1% 300°C.
	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad	Color Estabilidad
	7	7	7	6+	7+	7+	6-	6	6
15	7	5-	6-	6+	7+	7+	6-	7	6
30	7+	5+	7-	6-	7+	7	6-	7	6
45	7-	5+	6+	6-	7+	7	5+	7	6-
60	7-	5-	6+	5+	7+	6+	5+	6+	6-
90	-	5-	7+	5+	7	-	5	7-	-
120	-	5-	7-	5+	7	-	5-	5+	-

TABLA VIII

Ejemplo	Control		12		13		14		15	
	275°C.		275°C.		240°C.		225°C.		200°C.	
Tiempo (minutos)	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad
15	7 <sup>-</sup>	7	5 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	6 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>	6 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>
30	7 <sup>-</sup>	7 <sup>+</sup>	5 <sup>-</sup>	6 <sup>-</sup>	5 <sup>+</sup>	7 <sup>-</sup>	6 <sup>-</sup>	7 <sup>+</sup>	6	7 <sup>+</sup>
45	7 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	5 <sup>-</sup>	6 <sup>-</sup>	5 <sup>+</sup>	6 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	7	6	7 <sup>+</sup>
60	7 <sup>-</sup>	7	5 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	5 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	7	6 <sup>-</sup>	7 <sup>+</sup>
90	-	-	-	-	5 <sup>-</sup>	7 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	7 <sup>-</sup>	6 <sup>-</sup>	7
120	-	-	-	-	5 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	5 <sup>+</sup>	6 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	7



15		16		17		18		19	
0, 1%		0,5%		0,05%		0,01%		0,1%	
0, 0°C.		240°C.		240°C.		240°C.		300°C.	
Estabi- lidad	Color	Estabi- lidad	Color	Estabi- lidad	Color	Estabi- lidad	Color	Estabili- dad	
7 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	7 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	7 <sup>+</sup>	6	7	6	7 <sup>-</sup>	
7 <sup>+</sup>	5	7	6 <sup>-</sup>	7	6	7	6	7 <sup>-</sup>	
7 <sup>+</sup>	5 <sup>-</sup>	7	5 <sup>+</sup>	7 <sup>-</sup>	6 <sup>-</sup>	7	6 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	
7 <sup>+</sup>	5 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	5 <sup>+</sup>	6 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	
7	-	-	5	6	6 <sup>-</sup>	7 <sup>-</sup>	-	-	
7	-	-	5 <sup>-</sup>	6	5 <sup>+</sup>	7 <sup>-</sup>	-	-	



Ejemplos 20 y 21

5. La tabla IX siguiente muestra los resultados del tratamiento de sustancialmente la misma fracción de ácido graso de taloil de los ejemplos 12 a 19, y otra fracción de ácido graso de taloil comercialmente obtenible (ejemplo 21) de un análisis típico del 97,0% de mezcla de ácidos grasos, 1,4% de ácidos colofónicos y 1,6% de materiales insaponificables.

10. El tratamiento comprende el calentamiento de la muestra bajo una capa de nitrógeno a 275°C durante 30 minutos en presencia del 0,1% de TBP, es decir 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), al enfriamiento de las mismas a 60°C y luego el tratamiento de los productos blanqueados durante 1 hora con arcilla, de manera convencional.

15.

El tratamiento con tiobisfenol muestra un buen blanqueamiento con sustancial estabilidad, en comparación con la alimentación. Como se muestra también, se consiguen un blanqueamiento y estabilidad adicionales mediante subsiguiente tratamiento con arcilla. Los colores se basan en los patrones Gardner 1933.

20.

TABLA IX

Ejemplo	21		22	
	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad
Alimentación	7-	8-	8-	9-
Tratado con TBP	5+	6+	6-	7+
Tratado con arcilla	2+	4+	3+	5+

30.



Ejemplos 22 a 24

- La tabla X muestra el blanqueamiento y estabilización del resultante color perfeccionado en taloils refinados con disolventes/ácido mediante tratamiento a 250°C bajo una capa de nitrógeno con un 0,1% en peso de 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol) durante los tiempos indicados, esencialmente como se describe en los ejemplos 12 a 19. Los taloils consistían en tres grados (ejemplos 22 a 24) de taloils refinados con disolvente "Faccoil", obtenidos mediante calentamiento de una suspensión en hexano de taloil crudo con ácido sulfúrico concentrado y separación del resultante aceite refinado. La escala cromática es la misma de los ejemplos 12 a 19. El color se mejora (se aclara) mediante el tratamiento ácido y se mejora más por el método de la invención, como demuestra una comparación del color y estabilidad de la alimentación.
- 5.
- 10.
- 15.

TABLA X

Ejemplo	22		23		24	
Tiempo(minutos)	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad	Color	Estabilidad
0	7+	15-	7-	10	8	13
15	6+	14+	5+	7+	6	11+
30	6+	15	5-	7-	6	11-
45	-	-	5-	7-	6+	11

Ejemplos 25 a 27

- Sustancialmente bajo las mismas condiciones descritas en los anteriores ejemplos 12 a 24, se obtienen un buen blanqueamiento y estabilización del color resultante
- 30.



mediante tratamiento de fracciones de taloils con elevado contenido en ácidos grasos, incluyendo taloils refinados con disolvente/ácido, con 4,4'-tiobis(resorcinol), 1,1'-tiobis(beta-naftol) y un compuesto poli(tio-(resorcinol))<sup>7</sup> de fórmula (I) anterior, en la que p es 6.

Ejemplos 28 a 30

Lo que sigue describe un procedimiento típico de blanqueamiento de taloil crudo de acuerdo con la invención.

10. En el recipiente de reacción de un aparato convencional de destilación con vapor de agua, se cargaron taloil crudo y TBP, es decir 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol), en las proporciones mostradas. Luego se calentó la mezcla a 250-275°C aproximadamente y a 50 mm aproximadamente y se destiló con vapor de agua hasta completarse esencialmente la destilación. La tabla XI muestra el efecto del aditivo tiobisfenol sobre el color del destilado y la estabilidad del color, en comparación con un control. La estabilidad del color se ensayó calentando la muestra en aire a 110°C (horno) durante 1 hora. Los colores mostrados se basan en los patrones Gardner 1933, en los que los colores son tanto más claros cuanto más disminuye la magnitud de los números. Así, un color de 12 es rojizo, 9 es naranja-rojo, 6 es color té y 1 es amarillo pálido.
15. El taloil de calidad comercial requiere generalmente un color del orden de 6 a 1. Los datos muestran una reducción cromática de 3 puntos (9<sup>+</sup> a 6<sup>-</sup>), proporcionando así un taloil de calidad comercial sin un costo sustancial del subsiguiente calentamiento u otro tratamiento. Se observará también que la estabilidad en cada muestra era su
- 20.
- 25.
- 30.



perior a la del control. Se consigue la mejor estabilidad cuando se emplea por lo menos un 0,1% aproximadamente del tiobisfenol.

TABLA XI

5.

Ejemplo	%TEP	Color del destilado	Estabilidad cromática del destilado
Control	-	9+	12 <sup>-</sup>
28	0,1	6 <sup>-</sup>	9+
10. 29	0,05	7+	11+
30	0,01	7+	11+

Ejemplo 31

15. Se destiló fraccionalmente taloil, destilado con vapor de agua a partir del material crudo de manera convencional, empleando un aparato y un procedimiento convencionales de destilación fraccionada (aproximadamente 170-230°C a 4 mm), con la excepción de la presencia del 0,1% del mismo tiobisfenol (TEP) utilizado en los ejemplos 28 a 31. Los resultados se muestran en la Tabla XII. En comparación con el control, cada fracción, a excepción de la primera, era de color más claro. Las fracciones 1 a 5 representan mezclas de colofonia y ácidos grasos que predominan en la última (aproximadamente el 50% ó más). Los grados cromáticos numéricos se basan en los patrones Gardner 1933 y los grados cromáticos literales se basan en patrones U.S.D.A. (siendo N y WG de un valor de 1 y 2 puntos más claros, respectivamente, que M).

20.

25.

TABLA XII



Fracciones	Controles de ta loils destilados		Taloil destilado que contiene 0, 1% TBP	
	% de carga	Color	% de carga	Color
1	3,0	11 <sup>+</sup>	2,9	11 <sup>+</sup>
2	4,3	9 <sup>+</sup>	3,9	8 <sup>+</sup>
3	15,3	4 <sup>-</sup>	15,0	3 <sup>+</sup>
4	15,3	2 <sup>+</sup>	15,2	1 <sup>+</sup>
5	12,3	4 <sup>-</sup>	15,8	2 <sup>+</sup>
Retención en la columna	6,1	-	6,3	-
Residuo (colo fonia)	42,9	M	41,9	N-WG

Ejemplo 32

Esencialmente como se describe en los ejemplos 28 a 31, se destilan muestras de taloil en experimentos separados en presencia de un 0, 1% en peso de 4,4'-tiobis(resorcinol), 1,1'-tiobis(beta-naftol) y un compuesto poli(tio-(resorcinol)) de fórmula (I) anterior, en la que p es 8, para proporcionar un taloil de un color sustancialmente más claro y de estabilidad cromática. Se consigue prácticamente la misma mejora cuando se destila fraccionalmente taloil en presencia de los agentes de tratamiento.

Ejemplos 33 y 34

Los datos de la tabla XIII están basados en reacciones efectuadas sustancialmente como sigue: en un adecuado recipiente de reacción se cargó colofonia de taloil conforme al Novel Stores Act (8 de febrero de 1952) y a la Federal Specification LLL-R-6265, Clase C (27 de mayo de 1952) a excepción de un inferior contenido en fondos. A esto se



añadió la cantidad indicada de TBP, es decir 2,2'-tiobis-(4-metil-6-t-butilfenol). Luego se calentó la mezcla a 300°C durante 5 horas. Los datos muestran un desproporcionamiento y blanqueamiento efectivos. El contenido en ácido abiético se determinó mediante UV y los colores se basan en la escala francesa convencional, en la que 4A representa cuatro grados más claro que X y 3A es un grado más claro que 2A.

TABLA XIII

Ejemplo	33		34	
	Alimentación	Producto	Alimentación	Producto
TBP, %	0,1	—	0,4	—
Acido abiético, %	30,5	3,0	30,5	1,7
Color	X	4A	2A	3A

Ejemplos 35 y 36

La tabla XIV indica el efecto del tratamiento del mismo tipo de colofonia de talcoil de los ejemplos 33 y 34, empleando el mismo tiobisfenol y siguiendo sustancialmente el mismo procedimiento, con la excepción de que el calentamiento se efectuó a 350°C durante un total de 2 horas. Las mezclas de reacción fueron muestreadas cada media hora para efectuar determinaciones del color y del contenido en ácido abiético, éstas últimas mediante UV. El contenido inicial en ácido abiético era del 27% aproximadamente y el color inicial era de Y. Los ejemplos muestran un desproporcionamiento y un blanqueamiento muy rápidos a esta temperatura más elevada.

TABLA XIV



Ejemplo	35			36		
	0,1 % TBP			0,5% TBP		
Tiempo, horas	Acido abiético, %	Acido dehidroabiético, %	Color	Acido abiético, %	Acido dehidroabiético, %	Color
1/2	2,6	31,8	3A	1,2	34,7	2A
1	1,0	33,8	WG	0,8	33,9	X
1 1/2	0,7	36,6	WG	0,7	35,3	X
2	0,7	36,1	WG	0,8	36,2	WW

Ejemplos 37 y 38

10. Esencialmente de la misma manera que en los ejemplos 33 a 36, se calentó el mismo tipo de colofonia a 300° C con un 0,2% de los tiobisfenoles indicados en la tabla XV, durante 6 horas, con muestreo después de cada dos horas, para análisis ácido y cromático. En cada caso resultaron un desproporcionamiento y un blanqueamiento buenos.

15.

TABLA XV

Ejemplo	Tiempo, horas	Acido abiético, %	Acido dehidroabiético, %	Color
	Alimentación	31,2		Y
- 37 -				
4,4'-tiobis(6-terc.-butil-metacresol)	2	9,4	22,4	6A
	4	7,1	41,4	6A
	6	3,3	32,5	6A
- 38 -				
4,4'-tiobis(6-terc.-butil-ortocresol)	2	9,0	24,0	6A-7A
	4	6,1	30,7	6A-7A
	6	3,0	33,1	5A



Ejemplos 39 y 40

- La siguiente tabla XVI demuestra un desproporcionamiento efectivo de dos mezclas que contienen colofonia. El ejemplo 39 es una mezcla de 55 partes de una fracción de taloil de un análisis típico del 94,2% de ácidos grasos, 4,2% de ácidos colofónicos y 1,6% de materiales insaponificables, y 45 partes del mismo tipo de colofonia de los ejemplos 33 a 38. El ejemplo 40 es una mezcla de un destilado de taloil crudo que presenta el análisis indicado. La temperatura de tratamiento fué de 300°C, empleándose en cada ejemplo un 0,2% en peso de 2,2'-tiobis-(4-metil-6-t-butigenol) y se efectuó el tratamiento bajo una cubierta de vapor de agua en lugar de nitrógeno. En ambos casos resultó un buen desproporcionamiento. "GLC" se refiere a un análisis cromatográfico gas-líquido.

Tabla XVI

Ejemplo	39				40			
	Alimen- tación	2 Horas	4 Horas	6 Horas	Alimen- tación	2Horas	4Horas	6Hrs
<u>Análisis GLC:</u>								
Acido oleico %	25,7	31,3	32,6	33,6	26,0	28,7	28,4	31,6
Linolsico:con- jugado,% No con- jugado	7,0	12,5	10,5	8,3	6,1	11,1	9,3	8,1
	20,9	7,2	4,9	4,4	20,1	8,0	5,9	5,0
Acido abiético,%	12,1	0,5	0,0	0,0	12,7	0,5	0,0	0,0
Acido dehidroa- biético, %	9,9	24,0	26,2	28,2	8,6	21,2	24,7	25,4



Ejemplos 41 a 47

- Se cargaron colofonia de talcoil del tipo de los ejemplos 33 a 38 y la cantidad indicada de 2,2-tiobis(4-metil-ó-t-butilfenol) en una matraz de tres cuellos y de 1000 ml de capacidad, equipado con un tubo de entrada de gases, termómetro, agitador y condensador.
5. La temperatura se elevó aproximadamente a 200°C bajo una capa de nitrógeno y luego se sustituyó al nitrógeno por vapor de agua. El desproporcionamiento se efectuó a la
10. temperatura y concentraciones indicados en la tabla XVII. La reacción se muestreó periódicamente y el desproporcionamiento fué seguido de un análisis UV. Por los resultados (mostrados en la tabla XVII) son evidentes un desproporcionamiento y blanqueamiento buenos.

TABLA XVII



Ejemplo	Temperatura °C	Concentración %	tiempo horas	Acido abiético ; %	Acido de hidroabiético,	Color
	Alimentación			30,2		Y
41	310	0.1	2	3.1	31.6	6A
			4	1.5	34.9	4A
			5	1.3	35.2	4A
42	300	0.1	2	6.1	26.7	6A
			4	3.3	31.4	6A
			6	2.3	33.5	4A
43	300	0.4	1	5.6	25.6	6A
			3	2.2	29.8	5A
			5	1.6	25.9	3A
			6	1.6	32.1	3A
44	300	0.2	1	9.3		7A
			3	3.5		6A-7A
			5	2.5	20.3	6A-7A
			6	1.7	28.8	6A
45	285	0.4	2			
			4			
			6	4.1	26.7	6A-5A
46	350	0.1	1/2	2.8	34.6	3A
			1	1.1	36.7	WW-WG
			1 1/2	0.8	39.8	
			2	0.8	39.2	WW-WG
47	350	0.5	0	5.9	26.7	6A
			1/2	1.2	34.7	2A
			1	0.8	33.9	X
			1 1/2	0.7	35.3	X
			2	0.8	36.2	WW

Muestra tomada tan pronto como se alcanzó una temperatura de 350°C.



Ejemplos 48 a 50

La tabla XVIII muestra el desproporcionamiento y blanqueamiento efectivos de otros tipos de colofonia. Las condiciones de tratamiento fueron esencialmente iguales a las de los ejemplos anteriores, salvo cuando se indica. El catalizador era 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol). El análisis ácido fué por UV. La colofonia de taloíl tipo S-1 es una colofonia comercialmente obtenible y sustancialmente igual a la identificada en el ejemplo 33, con la excepción de que contiene algunos fondos.

TABLA XVIII

Ejemplo	Temp °C	Concentra ción, %	Tiempo, horas	Acido abie tico	Acido dehidroabie tico, %	Color
48 Colofonia de goma	300	0.1	Alimen tación	14.0	-	K
			2	3.9	20.3	N
			5	2.4	22.2	N
49 Colofonia de madera	300	0.1	Alimen tación	42.6	-	M
			2	4.1	24.5	X
			3 1/2	3.0	26.9	WW-WG
			5	2.3	27.6	WG-N
50 Colofonia de taloíl S-1	310	0.1	Alimen tación	29.9	20.2	
			2	2.7	25.4	3A
			4	1.5	32.5	X
			6	1.3	31.6	K



Ejemplos 51 y 52

5. El ejemplo 51 de la siguiente tabla XIX muestra resultados comparativos cuando el tipo de colofonia del ejemplo 33 se desproporciona mediante calentamiento durante 6 horas con el tiobisfenol (TBP) del ejemplo 33 y cuando se intenta el desproporcionamiento bajo las mismas condiciones con el conocido antioxidante MBP, es decir 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc.-butilfenol). Es evidente un buen desproporcionamiento sobre el control (colofonia calentada bajo iguales condiciones sin aditivo) en el caso de tratamiento en presencia de TBP pero no resulta esencialmente ningún beneficio cuando se emplea MBP. Como MBP tiene la misma estructura que TBP a excepción de -CH<sub>2</sub>- en lugar de -S-, los datos demuestran el carácter sorprendentemente de la invención.

10.

15.

El ejemplo 52 de la tabla XIX muestra un buen desproporcionamiento cuando se trata como en el ejemplo 51 una muestra de colofonia que presenta sustancialmente el mismo análisis típico que el ejemplo 33, a excepción de la presencia de algún material de fondos. Se observará en cada ejemplo que la colofonia fué blanqueada y asimismo desproporcionada. Los colores se basan en los patrones de la escala francesa y el análisis del ácido abiético se efectuó mediante análisis ultravioleta (UV).

20.

25.



TABLA XIX

Ejemplo 51	Tiempo, horas	Acido abiético %	Color
Control	2	12.3	4A
	4	13.0	4A
	6	12.8	3A
Alimentación	-	28.2	Y
MBP	2	13.2	4A
	4	13.7	4A
	6	13.1	3A
TEP	2	4.4	6A
	4	2.5	6A
	6	1.8	5A
Ejemplo 52	Tiempo, hora	Acido abiético %	Color
Alimentación	-	25.3	X
TEP	2	4.4	6A
	4	2.1	5A
	6	2.0	5A-6A



Ejemplos 53 a 58

Sustancialmente como se describe en los anteriores ejemplos, se calentó colofonia de taloil comercialmente obtenible con TBR, es decir 4,4'-tiobis-(resorcinol), bajo las condiciones y con el desproporcionamiento y blanqueamiento excelentes que se muestran en la siguiente tabla XX. El contenido inicial en ácido abiético, el contenido en ácido dehidroabiético y el color se muestran como "alimentación". Los análisis se efectuaron por el procedimiento ultravioleta (UV) y por cromatografía de gas-líquido (GLC).

TABLA XX

Ejemplo	TBR %	Temp °C	Tiempo horas	Color	Análisis			
					UV		G L C	
					Acido abiético %	Acido dehidroabiético %	Acido abiético %	Acido dehidroabiético %
Alimentación	-	-	-	X	30.0*		30.5	28.0
53	0.2	280	6	6A	2.3	30.7	0.0	54.4
54	0.2	300	2	6A	2.5	32.7	0.0	56.9
55	0.2	325	3/4	4A	2.0	34.8	0.0	57.6
56	0.2	325	1/2	6A	3.2	32.3	0.6	55.5
57	0.05	300	3	6A	2.9	32.9	0.5	59.1
58	0.02	300	6	4A	2.4	33.4	0.3	55.4

\* Análisis típico



Ejemplos 59 a 63

Desproporcionamiento y blanqueamiento

- Esencialmente como se describe en los anteriores ejemplos, se calentó colofonia de taloil comercial obtenible a 300°C bajo una capa de vapor de agua con un 0,02% en peso de poli fito(resorcinol)7. La tabla XXI siguiente muestra un blanqueamiento y desproporcionamiento simultáneo y excelentes en comparación con una alimentación típica en la que el color era del orden de X-Y
5. el ácido abiético era del 30% y el ácido dehidroabiético era del 15%. Los análisis de ambos ácidos se efectuaron por el procedimiento ultravioleta.
- 10.

TABLA XXI



Ejemplo	Tiempo, horas	Color	<u>Análisis</u>	
			Acido abiético %	Acido dehidroa biético, %
59	2	-	6.9	19.4
	4	-	4.4	29.7
	6	4A	2.9	32.1
60	2	-	5.6	31.9
	4	-	2.6	35.1
	6	X1	1.6	34.1
61	2	7A	9.5	25.3
	4	7A	4.9	30.4
	6	6A	2.9	35.2
62	2	6A	6.0	29.6
	4	6A	2.6	34.2
	6	4A	1.3	39.2
63	2	7A	9.8	23.2
	4	6A	4.6	30.2
	6	6A	2.6	33.2

Una importante ventaja del 4,4'-tiobis(resorcinol) y del poli [tio(resorcinol)] sobre los tiobisfenoles interferidos, por ejemplo TBP, se demuestra por los anteriores ejemplos 53 a 63. Esta ventaja consiste en el desproporcionamiento y blanqueamiento efectivos que se consiguen mediante tratamiento con los compuestos de resorcinol de los ejemplos 55 a 63, a concentraciones sustancialmente inferiores (0,02%) a la del tratamiento con los tiobisfenoles interferi



dos (0,1%). Además, por razones no conocidas del todo, parece haber una diferencia esencial entre el blanqueamiento y el desproporcionamiento, puesto que las inferiores temperaturas de tratamiento, adecuadas para el blanqueamiento, por ejemplo de 200°C, no ofrecen un apreciable desproporcionamiento (aunque aceptable para algunos usos finales del producto) respecto al desproporcionamiento conseguido mediante calentamiento en ausencia de agente de tratamiento.

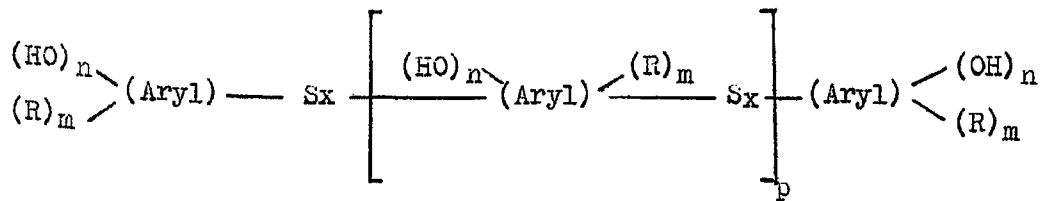
10.

- 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 Patentes presentadas en Norteamérica con los nºs Ser. 496652 de 15 de Octubre de 1965; 496.660 de 15 de Octubre de 1965; 496.667 de 15 de Octubre de 1965; 496.674 de 15 de octubre de 1965; 560.845 de 22 de junio de 1966; 560.866 de 22 de junio de 1966; 576.214 de 31 de agosto 1966; 579.817 de 16 Septiembre 1966; 579.819 de 16 de Septiembre 1966; 579.850, de 16 de Septiembre de 1966; 579.851, 16 Septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: sobre "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL COLOR Y ESTABILIDAD DE COMPUESTOS COLOFONICOS", caracterizándose por lo siguiente:



1.- Procedimiento para mejorar el color y estabilidad de compuestos colofónicos, talcoil o fracciones de talcoil, caracterizado porque comprende el calentamiento de dichos compuestos en presencia de una cantidad efectiva de un compuesto de tratamiento de fórmula general:



10. en la que n es por lo menos 1, m es 0 ó 1 por lo menos, x es de 1 a 3, p es 0 ó 1 por lo menos, arilo contiene de 6 a 18 átomos de carbono y R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 22 átomos de carbono.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho calentamiento se efectúa entre 170 y 350°C aproximadamente y la citada cantidad de compuesto de tratamiento es del 0,01 al 1,0% en peso, aproximadamente.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se blanquean y estabilizan cromáticamente los compuestos colofónicos o ácidos grasos de talcoil por calentamiento entre 240 y 275°C.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se desproporcionan los ácidos colofónicos por calentamiento entre 290 y 320°C.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho calentamiento se efectúa durante la destilación de talcoil.

30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de tratamiento es poliztio



(resorcinol)7, en el que p es del orden de 5 a 20.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca  
racterizado porque el citado compuesto de tratamiento es  
4,4'-tiobis(resorcinol) ó 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfe  
nol).

8.- "Procedimiento para mejorar el color y esta  
bilidad de compuestos colofónicos", tal y como queda subs  
tancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de cincuenta y cuatro hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 Oct. 66

ARIZONA CHEMICAL COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmados: F. Hernández Ruiz