

3 4 7 4 6 1

P.-36.836

Nº 9499
Case-2106/29-NEW
HL-27008

Memoria descriptiva

2 DIC. '67



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por** 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 300 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MEZCLA
DE MATERIALES DE RESINA" (Clase Internacional C08g
C09h)



La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para la modificación de resinas con formaldehído, la producción de una mezcla de resina novedosa modificada con formaldehído y una resina con características mejoradas, la cual, cuando se saponifica con o sin tratamiento previo con un ácido carboxílico alfa, beta sin saturar, produce aprestos con características mejoradas. La presente invención también se refiere al empleo de tales aprestos en la fabricación y otras estructuras celulósicas con características mejoradas. Además, la presente invención se refiere a la mezcla novedosa de resina y una resina modificada con formaldehído, el producto tratado de una mezcla tal, los aprestos preparados con las mezclas novedosas no tratadas o tratadas, y los productos a los cuales se les ha dado apresto con tales aprestos. La presente invención no se limita a la resina en sí, sino abarca materiales de resinas que contienen una conjugación del tipo del ácido abiético.

El procedimiento general y bien conocido para la preparación de aprestos de resina consiste en saponificar la resina fundida de un compuesto básico de sodio o de potasio tal como los hidróxidos o carbonatos de estos metales en solución acuosa. Los metales en sí u otros compuestos de estos metales alcalinos pueden emplearse para formar las sales de sodio y de potasio de los ácidos de las resinas. Cuando el apresto se fabrica y se envía a un fabricante de papel, los aprestos se producen con una pequeña cantidad de agua para formar una pasta para aprestos concentrada, ajustándose la cantidad del agua y del álcali de manera que la pasta de apresto acuoso



contenga alrededor de 55% hasta 85% de sólidos (cantidad total de ácido de resina saponificada además de cualquier porción sin saponificar de la resina). Los aprestos que tienen un contenido de sólidos mucho menor pueden producirse pero esto aumenta los costos del manejo y en general se evita. La cantidad de álcali por lo general se ajusta de manera que quede algo de ácido libre lo cual ayuda a reducir la viscosidad de las pastas. Por lo general, tales pastas tienen un valor de acidez dentro de la escala de 6 hasta 20, aún cuando a veces pueden emplearse y aún se emplean las patas que no contienen ácido libre. Es importante que estas pastas concentradas sean estables, que no se cristalicen en reposo y que tengan la viscosidad más baja posible. Estas pastas pueden diluirse antes o agregarse directamente a la pulpa molida y precipitarse el apresto en las fibras celulósicas por adición del alumbre. Es particularmente importante para el objeto del amplio manejo en la fábrica de papel, que el apresto diluido sea transparente y no turbio ni nebuloso y que no haga espuma indebidamente. Además, el apresto de resina debería ser un apresto eficaz, es decir, con una elevada eficacia de apresto, lo cual puede determinarse por pruebas bien conocidas.

Se sabe que la resina puede hacerse reaccionar con formaldehído y después saponificarse para formar jabones para apresto. El tratamiento con formaldehído reduce la tendencia del jabón de cristalizarse. La resina del aceite de pulpa de madera casi invariablemente se trata con formaldehído. El objeto principal del tratamiento con formaldehído es el de estabilizar (reducir o evitar la



cristalización) la resina y los labones producidos de la resina. A veces, se obtienen algunas ventajas adicionales, tal como un ligero incremento de la eficacia del apresto y alguna reducción en la tendencia de los jabones de hacer espuma. Al tratamiento con formaldehído, por lo general se le hace referencia como "estabilización de la resina" y el producto de la reacción del formaldehído y resina como "resina estabilizada" y estas expresiones se emplean en ésta con este significado a menos que se manifieste diferentemente.

La reacción del formaldehído con la resina se lleva a cabo bastante aprisa a temperaturas elevadas sin ningún catalizador. Las reacciones del formaldehído catalizadas con ácido tienen algunas ventajas en que se obtiene una mejor resistencia a la cristalización y a la formación de espuma. Sin embargo, los catalizadores ácidos tienden a causar la formación de cuerpos colorantes (oscurecimiento) en el producto de la reacción. También reducen la no saturación del producto conjugado y por lo tanto, la capacidad del producto de la reacción del formaldehído y de la resina para ser fortificado por una reacción Diels-Adler con ácidos carboxílicos alfa, beta sin saturar, o sus anhídridos, tal como ácido fumárico o anhídrido maléico. El objeto de la fortificación es el de aumentar la eficiencia del apresto. Además, los catalizadores ácidos tienden a causar la turbidez, la pérdida de valor de acidez, y disminuir la eficiencia del apresto. Por esto y por otras razones, la cantidad de formaldehído hecho reaccionar con resina en presencia de un catalizador ácido por lo general se conserva dentro de la escala de 2%



hasta 4% por peso de la resina.

Hemos descubierto un procedimiento novedoso para producir una mezcla de resinas que contiene desde 2 hasta 4% por peso de formaldehído hecho reaccionar con resina, catalizado con ácido, basado en el peso total de la resina empleada para hacer la mezcla de la resina. Esta mezcla de la resina puede saponificarse para producir pastas de aprestos con una resistencia a la cristalización incrementada, y por lo general tienen viscosidades más bajas que aquellas producidas por cualquier procedimiento previamente conocido por nosotros. Además, cuando nuestros aprestos están en forma diluida, son más transparentes, producen menos espuma cuando se agitan y tienen eficiencias más elevadas de aprestos que contienen la misma cantidad de formaldehído hecho reaccionar producido por otros métodos conocidos en la técnica. La resina estabilizada producida por nuestro procedimiento puede fortificarse para aumentar más la eficacia del apresto cuando sea necesario o deseable. Estos aprestos fortificados también tienen mayores eficiencias de apresto que los aprestos de resinas similarmente fortificadas preparadas a partir de resinas que contienen la misma cantidad de formaldehído hecho reaccionar en presencia de un catalizador ácido con toda la resina.

En resumen, nuestro procedimiento novedoso para la modificación de la resina comprende las siguientes etapas, cada una de las cuales será expuesta más completamente en detalle:

Etapa 1: Se hace reaccionar la resina en presencia de un catalizador ácido con desde 4,5% hasta 8%, y



preferentemente desde 5% hasta 7,5% de formaldehído basado el peso del material de resina.

5 Etapa 2: La resina-formaldehído se trata con un material básico y el catalizador de neutraliza de esa manera, pero no la resina.

Etapa 3: La mezcla de reacción neutralizada se mantiene preferentemente a una temperatura elevada durante cuando menos un período corto de tiempo.

10 Etapa 4: El producto neutralizado de la reacción de la etapa 2 y preferentemente de la etapa 3, se mezcla con suficiente resina la cual no ha sido hecha reaccionar con formaldehído para formar una mezcla que contiene desde 2% hasta 4% en peso de formaldehído basado en el peso total de la resina. Pueden prepararse aprestos mejorados
15 por la saponificación de esta mezcla con mejores propiedades que los aprestos preparados haciendo reaccionar toda la resina con desde 2% hasta 4% por peso de formaldehído.

Etapa 5: Si se desea un apresto fortificado con una mayor eficiencia de apresto, es entonces la mezcla
20 de resina de la etapa 4 hecha reaccionar con un ácido monocarboxílico, con ácido dicarboxílico, o con ácido tricarboxílico alfa, beta, sin saturar, con un anhídrido de tales ácidos o mezclas de los mismos, posteriormente, la mezcla adicionada de resina modificada con formaldehído
25 y resina se saponifica para formar el apresto. No es deseable reaccionar la resina con un ácido alfa, beta sin saturar o anhídrido para formar un producto de adición por una reacción del tipo Diels-Adler, antes de hacerla reaccionar con formaldehído en presencia de un catalizador
30 ácido.



Etapas 1

La resina de partida puede ser oscura o preferentemente resina de goma pálida, de madera o del aceite producto de la pulpa de la madera o mezclas de estas resinas.

- 5 Estas resinas variarán algo dependiendo de la fuente de los tratamientos de purificación. El empleo de una resina tratada Térmicamente, una resina parcialmente desproporcionada, una resina parcialmente descarboxilada, o una resina parcialmente dimerizada pueden emplearse si contienen
- 10 suficiente conjugación del tipo del ácido abiético; se pueden emplear mezclas de una o más de estas resinas, resinas no fortificadas o producto de la adición. El material de resinas de partida debe contener cuando menos un gramo de
- 15 peso molecular de ácido con conjugación del tipo del ácido abiético para cada gramo de peso molecular de formaldehído. Acidos importantes son el ácido abiético y el levopimárico. Normalmente, el material de resina y especialmente las resinas previamente mencionadas contendrán porcentajes más
- 20 elevados que la cantidad mínima especificada de ácidos con conjugación del tipo del ácido abiético. Como se emplea en ésta, y a menos que se especifique de otra manera, el término "resina" incluye resinas de goma, de madera o de aceite del sub-producto de la pulpa de madera y mezclas de estas resinas, y el término "material de resina", incluye
- 25 las resinas antes mencionadas y mezclas de las resinas, así como una o más de las resinas modificadas antes mencionadas o mezclas de resina con una o más de las resinas modificadas. Con objeto de abreviar, el término "resina" se empleará en la siguiente especificación y se deberá com-



prender que las mismas observaciones se aplican a "materia-
les de resinas".

El aldehído hecho reaccionar con la resina puede
ser formaldehído o acetaldehído. El formaldehído cargado
5 a la reacción puede ser gaseoso o acuoso (formalina).c un
polímero de formaldehído que se despolimeriza fácilmente,
para liberar formaldehído, por ejemplo, paraformaldehído,
trioxano, etc. de manera que la reacción sea entre la resi-
na y el formaldehído. En el presente procedimiento y con
10 el fin de obtener todas sus ventajas, la cantidad de alde-
hído hecho reaccionar es crítica. La cantidad de aldehído
puede quedar dentro de la escala de desde 4,5% hasta 8%
por peso de la resina cargada, y preferentemente la canti-
dad de aldehído está dentro de la escala de alrededor de
15 5 hasta 7,5%. Cantidades mayores reducen indebidamente la
cantidad de conjugación del tipo abiético tanto para los
aprestos fortificados como para los no fortificados, tam-
bien da por resultado la formación de pastas de apresto
que se cristalicen. El empleo de cantidades más pequeñas
20 de aldehídos tiende a perder las ventajas inesperadas que
resultan de la mezcla retromezcla de la Etapa 4.

Es esencial el empleo de un catalizador ácido.
Todos estos catalizadores no producen los mismos resulta-
dos. Aún cuando puede emplearse ácido sulfúrico para nues-
25 tro procedimiento, se prefieren ácidos organosulfónicos de-
bido a que pueden prepararse pastas concentradas con un con-
tenido de sólidos del 65-85% con una viscosidad menor de lo
cual resulta una ventaja importante. Además, pueden obtener-
se resinas estabilizadoras y aprestos de colores más páli-
30 dos. Los ácidos organosulfónicos incluyen aquellos que con-



tienen desde uno hasta diez átomos de carbono e incluyen los ácidos alquilsulfónicos, así como las ácidos fenil y naftil sulfónicos libres de grupos funcionales que interfieren con el grupo carboxilo y lo hacen sustancialmente ineficaz como un catalizador ácido. Los sustituyentes en el anillo bencénico pueden ser grupos de alquilo inferior o grupos alcoxi que contienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Ácidos organosulfónicos ilustrativos son el ácido bencenosulfónico, los ácidos orto, meta-
10 o para-toluenosulfónicos, el ácido xileno sulfónico, el ácido metilsulfónico, el ácido decilsulfónico, el ácido 4-metoxifenilsulfónico, el ácido 2-naftilsulfónico o mezclas de los mismos. Aún cuando la cantidad de catalizador puede variar desde alrededor de 0,05% hasta alrededor de 1% por
15 peso de la resina cargada, se obtienen mejores resultados con desde alrededor de 0,1% hasta 0,5% de catalizador. En general, la cantidad de catalizador debe conservarse cerca del mínimo necesario. Cantidades mayores de catalizador
20 causan la dextricarboxilación de los ácidos de la resina.

La resina debe ser fundida (líquida) para reaccionar con acetaldehído o formaldehído y la reacción puede llevarse a cabo a cualquier temperatura dentro de la escala de desde el punto de fusión de la resina hasta 225°C. Preferentemente, la temperatura se mantiene dentro de la escala
25 de desde alrededor de 125° hasta 200°C, ya que hay una tendencia para que el producto de la reacción se oscurezca a temperaturas más elevadas y para que ocurran reacciones laterales no deseables. Se han obtenido excelentes resultados
30 a temperaturas de reacción dentro de la escala de 140°C.



hasta 190°C. La reacción prosigue rápidamente. Si el formaldehído o polímero que produce formaldehído ciertamente contiene agua, puede dar por resultado espuma y puede ser deseable agregar el aldehído gradualmente a la resina ca-
5 liente. Aunque la reacción prosigue rápidamente, preferimos mantener la mezcla de reacción a una elevada temperatura durante cuando menos diez minutos después de la adición de todo el aldehído para asegurar la terminación de la reac-
10 ción. La mezcla de la reacción puede mantenerse a una elevada temperatura durante períodos más largos de hasta dos horas o aún más, aún cuando los períodos más largos no sirven para ningún propósito útil. El período de reacción deberá descontinuar-
15 se antes de que haya ningún obstáculo u obscurecimiento sustancial del producto de la reacción de resina y formaldehído.

Etapas 2

Después de haber sido hechos reaccionar el aldehído y la resina como se describió en la Etapa 1, es esencial que el catalizador ácido se neutralice por la adición de u-
20 na base. Aun cuando puede emplearse cualquier material alcalino, nosotros preferimos emplear un compuesto alcalino de sodio o de potasio. Las cantidades de sodio o potasio básico agregado deben ser cuando menos la cantidad estequi-
25 métrica necesaria para neutralizar el catalizador. Pero preferentemente, se emplea una cantidad ligeramente mayor para asegurar la neutralización del catalizador y se han obtenido resultados excelentes empleando alrededor del 110% de la cantidad estequiométrica necesaria. Se debe e-



5 vitar un gran exceso del compuesto alcalino. La neutralización del catalizador, además de formar resinas de color más pálido, inhibe la formación de productos no deseables lo cual afecta adversamente el producto terminado y las pastas de aprestos producidas del mismo, así como la eficacia de los aprestos y la calidad de los productos con apresto.

Etapa 3

10 Después de haber sido neutralizado el catalizador, se ha encontrado que es deseable mantener la mezcla de reacción a una elevada temperatura con agitación dentro de las escalas expuestas con relación a la Etapa 1. Se necesitan
 15 pocos minutos para que el material básico se ponga en contacto con el catalizador y se le haga reaccionar con el mismo. Sin embargo, y a pesar del hecho de que el aldehído ha sido hecho reaccionar (químicamente combinado con la resina) al tiempo de la neutralización del catalizador, se
 20 ha descubierto que se obtienen mejores resultados si la mezcla de la reacción se mantiene a una temperatura elevada gradualmente durante cuando menos 10 minutos y preferentemente 15 minutos después de la adición del agente de neutralización para el catalizador. Se puede y preferentemente se em-
 25 plean períodos mayores. La reacción puede mantenerse a la temperatura elevada hasta 2 o más horas, aunque períodos mayores no dan por resultado ninguna mejora notable. El período máximo después de la neutralización depende hasta cierto grado de la temperatura pero preferentemente deberá
 30 ser el suficiente para no producir nunca oscurecimiento a-



preciable de la mezcla de reacción. Aun cuando las reacciones que se llevan a cabo durante esta etapa no se comprenden totalmente, se ha encontrado que después de la mezcla descrita subsiguientemente en la etapa 4, y a pesar de estar
5 o no estar fortificada por un producto de adición la resina, que las pastas concentradas de apresto son más estables y es menos probable que ocurra la formación de cristales abiéticos, o abietatos. Además, las soluciones diluidas de los aprestos caracterizan porque tienen menor cantidad
10 de espuma a la agitación.

Etapa 4

Es una característica esencial del presente procedimiento, que la resina estabilizada se mezcle con la resina no hecha reaccionar con formaldehído aún cuando la
15 resina empleada para la mezcla no necesite ser la misma que el material de partida. Debe mezclarse suficiente resina con la resina modificada con formaldehído para producir una mezcla que contiene desde 2% hasta 4% de formaldehído por peso, hecho reaccionar de la resina total. Las pastas
20 de apresto preparadas a partir de mezclas que contienen cantidades menores o mayores que las antes mencionadas del formaldehído químicamente combinado, se cristalizarán al reposo. Además, la cantidad de resina empleada en la mezcla no deberá ser menor del 0,5 de parte por una parte de la resina
25 modificada con formaldehído.

Los aprestos estabilizados y fortificados con calidad mejorada incluyendo eficiencias de apresto más elevadas pueden prepararse a partir de las presentes mezclas.



Cualquier resina o material de resina como se ha descrito anteriormente en ésta puede emplearse. Si ha de prepararse un apresto fortificado, se obtienen mejores resultados por razones desconocidas si la resina empleada para la
5 mezcla no ha sido hecha reaccionar previamente con un ácido carboxílico alfa, beta sin saturar o su anhídrido.

Etapa 5

Los aprestos fortificados con eficiencias de apresto más elevadas son aquellos aprestos producidos a partir de resinas hechas reaccionar con un ácido carboxílico
10 alfa, beta sin saturar (dienófilo) para formar un producto de adición por reacción Diels-Adler con ácidos de resinas con conjugación de tipo abiético. El tipo de reacción es bien conocido y comprendido y esta reacción puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos conocidos
15 hasta ahora empleados en la resina. La mezcla de la resina debe contener, cuando menos, la cantidad estequiométrica de ácido del tipo abiético para hacer reaccionar con el ácido sin saturar y formar el producto de adición. El anhídrido maléico y el ácido fumárico son los generalmente empleados, aún cuando pueden emplearse otros dienófilos tal
20 como los ácidos acrílicos, metilacrílico, itacónico, aconítico, sus anhídridos o mezclas de los mismos. El anhídrido maléico es algo más económico pero tiende a producir productos de reacción algo más oscuros, lo cual no tiene importancia particular cuando son satisfactorios aprestos más oscuros. Particularmente, cuando el apresto va a emplearse para producir papel blanco, o claro, se prefiere el ácido fu-



mérico. Además, se prefiere el ácido fumárico porque es más eficaz el apresto. La cantidad de ácido o anhídrido empleado puede variar desde 0,25% hasta 8% en peso de la cantidad total de la resina en la mezcla, aún cuando se prefiere alrededor de 2% hasta 6%. Se requieren elevadas temperaturas para causar que prosiga la reacción de adición en un tiempo razonable. Preferentemente, esta reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor de 160°C. Se pueden emplear mayores temperaturas, sin embargo, deberán evitarse temperaturas suficientemente elevadas que causen la descoloración e isomerización y consecuentemente, la reacción de adición preferentemente se lleva cabo a una temperatura dentro de la escala de desde 160°C hasta 220°C. La reacción de adición o de fortificación deberá continuarse hasta que se agote sustancialmente la reacción. Tan poco como 0,1% de ácido libre produce una turbidez no deseable en los aprestos diluidos.

La jabonación o saponificación de las presentes mezclas, fortificadas o sin fortificar, se lleva a cabo de la manera acostumbrada. Cuando se producen pastas de apresto que contienen 70% o menos de sólidos, puede emplearse hidróxido de sodio acuoso; sin embargo, para pastas de apresto más concentradas se prefiere el hidróxido de potasio ya que los aprestos tienen una menor viscosidad. Desea la baja viscosidad tanto el productor del apresto como el consumidor debido a la mayor facilidad de bombear las pastas de apresto hasta el almacén y para sacarlo del mismo, así como para bombearlo a los recipientes de transporte y desde los mismos.

Al describir la presente invención para la pro-



ducción de pastas de apresto concentradas que el consumidor por lo general diluye antes de alimentarlas a la pulpa, se ha puesto énfasis en que los aprestos diluidos pueden estar hechos, particularmente por el consumidor o fabricante de papel, del producto mejorado del procedimiento. Estos aprestos diluidos se caracterizarán por su mayor transparencia, la cual es importante tanto en los aprestos fortificados como en los no fortificados, ya que tendrá eficiencia de apresto en comparación con los aprestos similares producidos a partir de resinas hechas reaccionar con formaldehído en presencia de un catalizador ácido sin la neutralización del catalizador seguido por la mezcla del producto de la reacción de formaldehído y de resina con resina. Otras ventajas imprimibles por su importancia, así como características mejoradas se harán evidentes de la siguiente descripción y de los ejemplos.

En los ejemplos presentados a continuación en ésta, se hace mención de los resultados de varias pruebas y estas pruebas se llevaron a cabo como se describe a continuación en ésta. Se debe comprender que en los ejemplos los resultados expuestos de las diversas pruebas se obtuvieron procedimientos de prueba descritos posteriormente en ésta a menos de que se exponga de diferente manera.

Prueba de cristalización por acetona

Esta es la prueba de una solución de acetona de la resina para determinar el período que pasa antes de que se desarrolle la formación de cristales y es indicadora de la conveniencia de la resina para emplearse en la producción de aprestos transparentes, los cuales son estables y



libres de turbidez.

Se colocaron en un tubo de ensayo 10 g de una resina molida que pasa por un tamiz de 0,635 cms, y se retenga en un tamiz número 10 y se agregaron 10 ml de acetona. Se empleó un lente de aumento para observar la formación de los cristales y el tiempo necesario para que los cristales empezaran a formarse. Esta prueba se hace por triplicado y el valor dado es el tiempo promedio.

La tendencia de la resina a cristalizarse puede clasificarse como sigue:

	Menos de tres minutos	- extremadamente cristalizable
	3 - 5 minutos	- elevadamente cristalizable
	5 - 15 minutos	- fácilmente cristalizable
15	15 - 30 minutos	- límite de índice de cristalización.
	30 - 60 minutos	- bastante bueno
	60 - 120 minutos	- bueno
	Más de 120 minutos	- muy bueno

20 Cuanto mayor sea el período antes de desarrollarse los cristales mejor será la resina para producir aprestos.

Prueba de cristalización del apresto
(Método de Cámara)

25 Se colocaron 93 gramos de la pasta (concentrada) de apresto (resina saponificada) en un recipiente y se sembró con 0,5 g de cristales de apresto de resina, cristales de abietato de sodio-ácido abiético. Se colocó el reci-



12 DIG.

5 piente en una cámara mantenida a 70°C. La muestra se examinó periódicamente bajo un microscopio para el crecimiento de los cristales. Las muestras del apresto que retienen el crecimiento de los cristales durante 30 días se consideran satisfactorias, aún cuando se prefiere una retención mayor de crecimiento de los cristales.

Prueba de espuma de los aprestos

10 Esta es una prueba acelerada para determinar la tendencia de un apresto para hacer espuma cuando se agita antes o durante el apresto de la pulpa.

15 Se carga un recipiente de un mezclador de bebida con 20 ml de una solución al 5% de apresto (5 g de sólidos del apresto en 100 ml de solución) y 170 ml de agua destilada. Se agregan 5 ml de una solución de alumbre al 10% y se agita la mezcla durante 1 minuto. La mezcla agitada se vierte inmediatamente a una probeta graduada y se anota el volumen total de la mezcla. El porcentaje de espumación se calcula de la proporción del incremento en volumen con el volumen original de 205 ml. Por lo anterior, si 20 el volumen total es de 200 ml (un incremento de 15 ml), el porcentaje de espumación o índice de espumación es de un 7,3. Un índice de espumación mayor de 20 tiende a causar dificultades al equipo para la fabricación de papel. Sin embargo, se prefiere un índice de espumación inferior, y 25 cuanto menor sea el índice de espumación mejor será la mezcla.



Prueba de infusión transparente
(Alto contenido de sólidos)

Una infusión, solución diluida de apresto se prepara diluyendo una pequeña cantidad de la pasta de apresto con agua para formar una solución con 5% de sólidos. El agua empleada para la dilución se prepara hasta una dureza normal agregando a cada 1000 ml de agua desionizada 0,162 g de $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, y 0,0665 g de $CaCl_2$ anhidro y se ajusta el valor del pH hasta 6,5 con H_2SO_4 diluido. La infusión recién preparada deberá ser transparente o solamente un poco nebulosa. Si queda turbia, el apresto no puede considerarse aceptable.

La solución que contiene 5% de sólidos, en caso de no estar turbia, se divide en porciones iguales. Se coloca una porción en una botella redonda de 125 ml y deberá permanecer transparente o ligeramente opaca durante 24 horas. Si se pone turbia, el apresto no se considera aceptable.

La solución que contiene 5% de sólidos, en caso de no estar turbia, se divide en porciones iguales. La segunda porción se calienta en un matraz sobre una placa caliente hasta $100^{\circ}C$. El apresto caliente se vierte dentro de una botella redonda de 125 ml y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Si el apresto se hace transparente o sólo desarrolla ligera opacidad al llegar a la temperatura ambiente, se considera aceptable. Si persiste una decaída definitiva y/o persiste la turbidez, el apresto no se considera aceptable.

La turbidez definitiva que hace inaceptable el apresto es el grado de opacidad a la cual la escritura



a máquina tipo Pica no puede leerse a través de una botella de 125 ml en condiciones normales de alumbrado.

Prueba de infusión transparente
(bajo contenido de sólidos)

5 Esta prueba se emplea principalmente para probar
las pastas de apresto más concentradas, por ejemplo,
una pasta de apresto que contiene 80% de sólidos. La pasta
de apresto se diluye con agua de una dureza normal como
se ha descrito previamente y se ajusta el pH hasta 6,5
10 con ácido sulfúrico. La infusión resultante que contiene
2,6% de sólidos debe permanecer transparente durante 48
horas a la temperatura ambiente sin nada de opacidad ni
turbidez para considerarse satisfactoria.

15 Preparación de hojas elaboradas con procedimiento
manual para determinar la calidad del
papel.

Con el fin de probar la eficacia de los aprestos
se preparan hojas para determinar la calidad del papel por
procedimientos bien conocidos. La pulpa se muele hasta
20 una liberación Normal Canadiense, por lo general de 425
a una consistencia de 2,5% con agua, se ajusta el pH hasta
7,0 con ácido sulfúrico. A esta pulpa se le agregan incrementos
de la pasta de apresto diluida y alumbre de fabricantes
de papel para proporcionar, a menos que se manifieste
25 diferentemente, un nivel de 1% de apresto y 1,5%
de alumbre. Se ajusta el pH de la pulpa final hasta 4,5
con ácido sulfúrico. Se elaboran las hojas en una máquina
de elaborar hojas únicas para determinar la calidad de la



pulpa Noble and Wood empleando agua de reciclado a un pH de 4,5 para la dilución, de manera que cada hoja de 20,3 cm pese 2,5 gramos, base en seco. Las hojas se comprimen y se acondicionan a 22,2°C más o menos 1°C y a una humedad relativa de 50, más o menos 2%, durante cuando menos 2 horas. La prueba Cobb emplean hojas de 5 gramos, base en seco.

En los ejemplos cuando se dan resultados de la prueba de la eficiencia del apresto de varios aprestos, particularmente cuando se dan resultados comparativos, las hojas empleadas se mantienen y preparan al mismo tiempo en las mismas condiciones y del mismo peso con la misma pulpa.

Prueba fotométrica del Aprestado

Las hojas de prueba acondicionadas se prueban para la penetración de tinta acídica en un probador de penetración fotométrico modelo 320Z disponible de la Compañía Thwing-Alber Instrument Company. Este probador es un indicador de equilibrio nulo de la cantidad de luz reflejada del revés del papel antes y después de la aplicación de la tinta. La medida de penetración se ilustra por la pérdida del reflejo del revés. Los resultados se expresan en segundos, el lapso de tiempo necesario para reducir la cantidad de reflejo del revés, una cantidad normal tal como la medida por celdas fotoeléctricas. Por lo anterior cuanto mayor sea el período, mayor será la resistencia a la penetración.

La tinta acídica se prepara disolviendo 24 g de tintura (Azul soluble Extra 2B) en 1000 ml de agua destilada a 49°C y después se agregan 27,2 g de ácido clorhídrico.



co concentrado (37%) y se deja enfriar la solución hasta la temperatura ambiente. Posteriormente se agregan con agitación 380 ml de ácido láctico a 85%.

Prueba de penetración (Penescópica)

5 En esta prueba bien conocida, la hoja de prueba de papel se fija en posición a un lado de la celda Panescópica. El líquido dentro del lado afelpado de la hoja es ácido láctico al 20%. Un indicador, metil naranja, se cepilla en el lado de alambre. Los resultados se expresan como el número
10 de segundos necesarios para que penetre la solución de ácido láctico a través del papel como se ilustra por el cambio del indicador hasta un color rosa. Cuanto mayor sea el período mejor será el apresto.

Prueba Cobb

15 Esta prueba se lleva a cabo de acuerdo con el método TAPPI número T441 M-60. Los resultados se expresan como los gramos de agua absorbidos por 100 cm cuadrados de papel. Cuanto menor sea la cifra, mejor será el apresto para resistir la absorción de agua.

20 En los siguiente ejemplos todos los porcentajes son por peso y los porcentajes de aldehído y catalizador se basan sobre el peso del material de resina que se está haciendo reaccionar o que se está tratando salvo las mezclas en que los porcentajes de aldehído y ácido carboxílico alfa,
25 fa, beta sin saturar se basan en la cantidad total de la resina. A todas las hojas de prueba empleadas se les pudo poner apresto hasta 1% de sólidos de apresto basado en el peso seco de las fibras a menos que se exprese diferentemen-



te. Todos los colores de las resinas se basan en la escala de resinas.

Ejemplo 1

Se agitaron 1800 g de resina de aceite del pro-
ducto de la pulpa de la madera pálida a 165°C mientras se
5 agregaban 2,7 g de ácido p-toluenosulfónico monohidrato
(0,15%). Posteriormente se rociaron 243 g de formalina:
(90 g de formaldehído) a la mezcla de reacción a 165-170°C
durante un período de 90 minutos. La mezcla de reacción dis-
10 puesta se mantuvo a la misma temperatura durante 15 minutos
y después se agregaron 1,2 g de hidróxido de sodio disuel-
tos en una pequeña cantidad de agua para neutralizar el ca-
talizador. La mezcla de la reacción neutralizada se agitó
durante 1 hora a 165°C-170°C. La resina modificada se agitó
15 durante 1 hora con formaldehído y se mezcló con 1200 g de
una resina de aceite del producto de la pulpa de la madera
pálida y se agitó la mezcla a 165°C durante dos horas. La
mezcla contenía 3% de formaldehído basado en el peso total
de la resina.

20 Se agregaron 177 de ácido fumárico con agitación
a los 2950 gramos de la mezcla durante un período de 15
minutos y se continuó la agitación a 175-180°C durante 3
horas, alrededor de una hora después de una determinación
de ácido fumárico libre de 0,06% para completar la reacción
25 La resina sólida enfriada tenía un color G, un número de
acidez de 208, un tiempo de cristalización en acetona de
más de seis horas.

Se saponificaron 200 g de resina fortificada con
44 g de hidróxido de potasio disueltos en en 39 gramos de



72
agua para formar una pasta ambar transparente y espesa de
apresto con un número de acidez de 12,6 y conteniendo 80,6
% de sólidos. La pasta de apresto tenía una viscosidad
(hoeppler a 71°C) de 2800 cps, no mostraba cristales du-
5 rante 42 días en cámara, dió infusiones transparentes y
estables y tenía un índice de espumación de sólo 2,4.

Ejemplo 2

Se calentaron 2465 g de una resina de aceite del
producto de la pulpa de la madera hasta 165°C y se empezó
10 y se continuó la agitación durante todo el período de la
reacción. Se le agregaron 0,1% (2.465 g) del catalizador
de ácido p-toluenosulfónico a la resina. Después de 2 perío-
dos de 15 minutos de mezcla, se empezó la adición de la so-
lución de formalina por debajo de la superficie de la resi-
15 na. Se agregó un total de 330,4 g de formalina al 37,3%
(125,23 g de CH₂O) durante una hora y 50 minutos. La tem-
peratura estuvo en una escala de desde 167° hasta 171°C du-
rante la adición de la solución de formalina. Se agitó la
mezcla de la reacción a 170°C durante 15 minutos después
20 de la adición total de la formalina y después se agregaron
1,04 g de NaOH para neutralizar el catalizador. El NaOH se
agregó en solución en un mínimo de agua. Se agitó la mezcla
de la reacción durante una hora a 170°C. Después se agrega-
ron 1644 g de resina de aceite del producto de la pulpa de
25 la madera en 10 minutos. La resina se volvió a calentar has-
ta 170°C (35 minutos) y se mezcló durante una hora con agi-
tación, y se dejó enfriar.

Se calentó una porción de esta mezcla de resina



(605 g) hasta 170°C y se agregaron 35,2 g de ácido fumá-
rico. La temperatura se elevó hasta 185°C y se mantuvo
durante 3 horas. El producto enfriado tenía un color G y
un tiempo de cristalización en acetona de más de 5 horas.

5 Se saponificó una porción de esta mezcla de resna fertifi-
cada con NaOH y agua con 1% de sal hasta un valor de acidez
de 14,0 y un contenido de sólidos de 69,9%. La pasta de
apresto tenía una viscosidad Hoeppler de 867 cps. a 71°C

Ejemplo 3

10 A 3,632 kg de resina de aceite del producto de
la pulpa de la madera que contenía 0,1% por peso de ácido
p-tolueno sulfónico se agregaron 423,1 kg de una solución
de formalina al 44% a razón de 45 - 56 l por minuto a una
temperatura de alrededor de 170°C. La reacción se continuó
15 durante 15 minutos, después de terminarse la reacción del
aldehído. Se neutralizó el catalizador con 3,45 kg de hidró-
xido de sodio acuoso al 50% y se mantuvo la mezcla de la
reacción a alrededor de 170°C durante una hora. Una porción
de 4,54 kg se retiró y se le agregaron a la parte restante
20 de la mezcla de la reacción caliente 2420 kg de resina de
aceite del producto de la pulpa de la madera y se elevó
la temperatura hasta 180 a 185°C. Después se agregaron 363,2
kg de ácido fumárico y se mantuvo a 180° - 185°C, durante
4,5 horas con agitación. Una porción de la mezcla fumari-
25 zada de las resinas se saponificó con hidróxido de sodio
acuoso para formar una pasta de apresto con un valor de
acidez de 13,3 y conteniendo 70% de sólidos.

12 DIC 1967

Ejemplo 4

Se saponificó una porción de la mezcla fumarizada del Ejemplo 3 de 822,7 gramos con hidróxido de potasio acuoso hasta formar una pasta de apresto conteniendo 79,5
5 % de sólidos y con un valor de acidez de 13,5.

Ejemplo 5

Se separó una porción de 100 g de los 4,54 kg de la resina tratada con formaldehído separada de la mezcla de reacción del Ejemplo 3 antes de mezclarla y conteniendo un 5% de formaldehído hecho reaccionar, se mezcló
10 con 66,7 g de resina de aceite del producto de la pulpa de la madera. La mezcla conteniendo 3% de formaldehído, basado en el peso total de la resina hecha reaccionar con formaldehído y de la resina de aceite del producto de la
15 pulpa de la madera sin reaccionar, fueron saponificados con hidróxido de potasio acuoso para formar una pasta de apresto con un valor de acidez de 12,3 y un contenido de sólidos de 80,2%. No se formaron cristales durante 42 días en la prueba de cámara.

20

Ejemplo 6

Se saponificó una porción de 200 gramos de resina tratada con formaldehído del Ejemplo 3 con hidróxido de potasio acuoso hasta formar una pasta de apresto con un número de acidez de 11,1 y un contenido de sólidos de 80,8%. El a-
25 presto se cristalizó en 14 días y no fué satisfactorio.



Ejemplo 7

Para objetos de comparación, se preparó un apresto a partir de una resina estabilizada por su reacción con formaldehído en presencia de un catalizador ácido. No se
5 llevó a cabo la neutralización del catalizador y la resina se fortificó con ácido fumárico. Se elevaron hasta una temperatura de 170°C 90,8 kg de una resina de aceite del producto de la pulpa de la madera W.G. dentro de un recipiente de reacción. Después se agregó una cantidad de ácido
10 p-toluenosulfónico (0,1% basado en el peso de la resina) seguido de la adición de 2,72 kg de paraformaldehído. Se el paraformaldehído durante un período de alrededor de 70 minutos. La mezcla de la reacción se mantuvo a 170°C y se agitó continuamente. La agitación a 170°C se continuó durante
15 dos horas después de terminarse la adición del paraformaldehído. Se le agregaron al producto de la reacción 5,44 kg de ácido fumárico durante dos períodos de alrededor de 15 minutos cada uno. La temperatura después se elevó hasta 180°C y se continuó la agitación durante 2,5 ho-
20 ras. El producto de la reacción en seguida se saponificó con un hidróxido de sodio acuoso hasta formar una pasta de apresto con un contenido de sólidos del 70% y un valor de acidez de 15. Este apresto no pasó las pruebas de infusiones transparentes.

25 En la siguiente Tabla se ponen de manifiesto los resultados de las pruebas fotométricas del apresto, Penes-cópica y de Cobb obtenidos cuando se comparan separadamente los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 a diferentes tiempos con el apresto del Ejemplo 7. También se exponen los resultados



12

de estas pruebas con los aprestos de los Ejemplos 5 y 6. En cada caso el nivel del apresto de las hojas de prueba fué del 1% y todos los factores fueron iguales:

<u>Ejemplo Núm.</u>	<u>Prueba fotomé- trica del a- presto (seg.)</u>	<u>Penescópica (segundos)</u>	<u>Cobb (grm(100 cm²))</u>
1	204	178	0,2424
7	198	180	0,2453
2	171	191	0,2625
7	163	181	0,2488
3	235	205	0,2549
7	160	189	0,2549
4	267	225	0,2483
7	199	184	0,2598
5	77	125	0,2500
6	43	129	0,2697

Ejemplo 8

Se obtuvo una cantidad de pasta de apresto comer-
5 cialmente disponible de alrededor de 80% de sólidos. El
análisis indicó que se preparó de una resina hecha reac-
cionar con alrededor del 3% de formaldehído y después he-
cha reaccionar con alrededor de 6% de ácido fumárico. Este
apresto era bastante viscoso (3300 cps a 71°C, Hoeppler).
10 Este apresto se comparó con una pasta de apresto para pre-



parada por el procedimiento del Ejemplo 1 y era más o menos igual respecto a la falta de espumación, a la opacidad de la infusión y a la formación de cristales. Sin embargo, el apresto comercialmente disponible era de una eficiencia de apresto inferior, como se demuestra con los siguientes resultados:

Ejemplo Num:	Prueba fotométrica del apresto (segundos)	Prueba Penescópica (segundos)	Prueba Cobb (g/100 cm ²)
1	194	231	0,262
8	163	185	0,268

Se supone, y no hay razón para creer de otra manera, que el apresto disponible comercialmente se preparó por un procedimiento que implica la neutralización del catalizador o que implicó la mezcla de la resina con resina modificada con formaldehído.

Ejemplo 9

Se obtuvo una cantidad de una pasta de apresto comercialmente disponible con alrededor del 80% de sólidos. El análisis indicó se derivaba de una resina de madera hecha reaccionar con alrededor del 2% en peso de formaldehído en presencia de un catalizador ácido seguido por la reacción de esto con ácido fumárico a elevada temperatura. El apresto era más oscuro que aquellos de los Ejemplos 1 y 8 y en la prueba de infusión transparente de bajo contenido de sólidos y el apresto comercial no era tan bueno como los otros.



Este apresto y un apresto preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 se compararon para la eficiencia del apresto con los siguientes resultados:

<u>Ejemplo Núm.</u>	<u>Prueba fotométrica del apresto</u>	<u>Prueba Penescópica</u>
1	217	245
9	189	191

Ejemplo 10

Se hizo reaccionar una gran cantidad de resina de aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida con 5% de para formaldehído en presencia de 0,1 % de ácido p-toluenosulfónico. El catalizador se neutralizó con hidróxido de sodio y se calentó la mezcla de reacción bajo sustancialmente las mismas condiciones descritas para el Ejemplo 1. Se mezcló una porción (1000 g) de esta resina modificada con 667 g de resina de aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida a 160°C. La mezcla resultante contenía 3% de formaldehído, basado en la cantidad total de la resina de aceite del subproducto de la pulpa de la madera y tenía un color I y un valor de acidez de 167,5. Por cromatografía en fase de vapor se determinó que la mezcla contenía alrededor del 6% de no volátiles (dímeros y compuestos de metilol), alrededor de 12% de ácido del tipo abiético. Una porción de la mezcla, 200 g, se saponificó con 34 g de hidróxido de potasio en 41,8 g de agua para formar una pasta espesa y transparente que contenía 79,3% de sólidos y un número de acidez de 13,6. La pasta tenía



una baja viscosidad Hoeppler de 1210 cps. a 71°C y no depositó cristales durante 42 días en la cámara.

Ejemplo 11

Se hizo reaccionar una cantidad de resina de aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida con 3% de paraformaldehído en presencia de 0,1% de ácido p-toluenosulfónico, no se neutralizó el catalizador, tampoco se calentó ni se mezcló el producto con más resina. La resina contenía 19% de ácido metildeshidroabiético y se saponificaron varias porciones con hidróxido de potasio acuoso en un intento de obtener pastas operables al 80% que no se cristalizan. Fallaron todos los intentos, ya que los jabones con un contenido de sólidos del 80% eran demasiado viscosos para su manejo y rápidamente depositaban cristales malignos. Este procedimiento se repitió empleando una resina de madera más cara para preparar pastas al 80% con los mismos resultados. Se hizo un apresto con 70% de sólidos a partir de la resina modificada con formaldehído con saponificación con hidróxido de potasio para pruebas de eficiencia del apresto.

Ejemplo 12

Una porción de resina con 5% de formaldehído preparada como se describe en el Ejemplo 3 se convirtió directamente, sin mezcla en un jabón de potasio que contenía 80,8% de sólidos con un valor de acidez de 11,1. Se neutralizó el catalizador. La pasta de apresto se depositó en cris-



112

tales malignos que eran principalmente dishidroabietato de potasio y metildeshidroabietato de potasio en 14 días dentro de la cámara de prueba. La pasta era más viscosa que aquella del Ejemplo 10.

5 La eficiencia de apresto de los Ejemplos 10, 11 y 12 se comprobó con los siguientes resultados:

<u>Ejemplo Núm.</u>	<u>Prueba fotométrica del apresto</u>	<u>Prueba Penetración</u>	<u>Prueba Cobb (g/100 cm²)</u>
10	52	143	0,260
11	29	102	0,272
12	42	129	0,270

Será evidente que el apresto sin fortificar del Ejemplo 10 preparado de acuerdo con la presente invención era considerablemente mayor que el apresto del Ejemplo 11 10 aún cuando ambos aprestos contenían la misma cantidad de formaldehído.

Ejemplo 13

Se mezcló y se hizo reaccionar una resina de aceite del sub-producto de la pulpa de la madera pálida, 15 1140 g, durante 4,67 horas a 180°C con 6% (68,4 g) de ácido fumárico. Se hizo reaccionar una porción de la resina fumarizada, 250 g a alrededor de 160° - 170°C. con 7,5 g (3%) de formaldehído hasta que se obtuvo una resina modificada no cristalina relativamente pálida, libre de formaldehído y ácido fumárico sin reaccionar. Se saponificó

120



la resina con hidróxido de potasio que contenía agua hasta formar una pasta de apresto que contenía 81,5% de sólidos y con un valor de acidez de 14,5. La pasta de apresto era no cristalina, pero no pasó la prueba de infusión transparente de elevado contenido de sólidos. La eficiencia del apresto se comparó con un apresto preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, con los siguientes resultados:

<u>Ejemplo Num.</u>	<u>Prueba fotométrica del Apresto</u>	<u>Prueba Penes-cópica</u>	<u>Prueba Cobb (g/100. cm²)</u>
1	192	250	0,2563
13	56	103	0,2671

Ejemplos 14 y 15

Se hicieron reaccionar dos tandas de resina de aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida idénticamente con 20% de paraformaldehído, con la salvedad de que en el Ejemplo 14 se le agregó 0,1% de ácido p-toluenosulfónico antes de la reacción, y en el Ejemplo 15 no se empleó catalizador. En el Ejemplo 14 se neutralizó el catalizador 0,5 horas después de la adición del formaldehído y después se mantuvo la mezcla de la reacción que se indica a la temperatura de la reacción durante 1 hora. La tanda (Ejemplo 15) se trató con la misma manera durante un período igual con la salvedad de que, desde luego, no hubo neutralización de un catalizador que no existía. La temperatura de reacción fue alrededor de 160 a 170°C. El producto del Ejemplo 14 tenía un número oxidrilo de 2 y por cromatografía en fase de vapor se determinó que el produc-



to contenía 86% de compuestos volátiles en columna. De los compuestos volátiles 14,7% eran resinas parcialmente hidrogenadas, 1,0% de ácido abiético, 28,8% de ácido deshidroabiético y 43,1% de ácidos metildeshidroabiéticos. El producto del Ejemplo 15 se probó similarmente y tenía un valor oxidrilo de 9, contenía 84,6% de volátiles, de los cuales 10,2% eran resinas parcialmente hidrogenadas, 15,8% de ácido abiético, 41,6% de ácido deshidroabiético y 0,9% de ácido metildeshidroabiético. Ambos productos, 84 g. de cada uno se mezclaron idénticamente con 225 g de una resina de aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida para producir una mezcla que contenía 3% de formaldehído. La mezcla del Ejemplo 14 tenía una cristalización con acetona de 8 minutos, un número de acidez de 169,1 y un color (escala de las resinas) de E-F. La mezcla del Ejemplo 15 tenía una cristalización con acetona de 9 minutos, un número de acidez de 167,2 y un color GH.

Se saponificaron ambas mezclas con cantidades idénticas de hidróxido de potasio acuoso hasta producir pastas de apresto que contenían 80% de sólidos. Ambos aprestos eran iguales de turbios. Aún cuando ambas mezclas no eran satisfactorias, el producto catalizado con ácido era mejor como se ilustra por las siguientes pruebas:

<u>Ejemplo Jabón</u>	<u>Cristalización en cámara</u>	<u>Prueba foto-métrica</u>	<u>Prueba penes-cópica</u>	<u>Prueba COBB</u>
14	23 días	10	28	0,2837
15	1 día	9	14	0,2794



Ejemplo 16

Se hizo reaccionar una cantidad de aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida, 1500 g, a la cual se le habían añadido 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico, con 12% de formaldehído (paraformaldehído) a alrededor de 160°C. Se neutralizó el catalizador con hidróxido de sodio 0,5 horas después de terminarse la adición del paraformaldehído y se mantuvo la mezcla de la reacción a esta temperatura durante una hora. A 168,2 g de esta resina se le agregaron 299,8 g de resina del aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida para formar una mezcla que contenía 4% de formaldehído. Esta mezcla se convirtió en una pasta de apresto que contenía 80% de sólidos con hidróxido de potasio, que no formó cristales durante más de 56 días dentro de la cámara de prueba. Sin embargo, la eficiencia del apresto era mucho menor que la del apresto producido por el procedimiento del Ejemplo 13.

<u>Ejemplo Num.</u>	<u>Prueba fotométrica del apresto</u>	<u>Prueba Penescópica</u>	<u>Prueba COBB</u>
13	52	143	0,260
14	37	104	0,281

Ejemplo 17

Se mezcló otra porción de resina modificada con 12% del formaldehído del Ejemplo 16, 168,2 g, con 299,8 de una resina del aceite del subproducto de la pulpa de la madera pálida para formar una mezcla que contenía 4% de



formaldehído. La mezcla se hizo reaccionar con 14,4 g de ácido fumárico (6%) durante 3 horas a 175 - 185°C y posteriormente se saponificó con hidróxido de potasio para formar una pasta de apresto que contenía 80,9% de sólidos.

5 Aún cuando el tiempo de cristalización con acetona de la mezcla fumarizada era mayor de dos horas, la pasta se hizo cristalina en tres semanas dentro de la cámara. La eficiencia de este apresto se comparó respecto a aquella de un apresto preparado como se describe en el Ejemplo 1. EL

10 apresto preparado de acuerdo con la presente invención fué considerablemente mejor.

<u>Ejemplo.</u> <u>Núm.</u>	<u>Prueba fotométrica del apresto</u>	<u>Prueba Penescópica</u>	<u>Prueba Cobb</u>
17	139	141	0,255
1	194	231	0,262

Ejemplo 18

Se preparó una serie de cuatro aprestos en que se hizo reaccionar una resina de aceite del subproducto

15 de la pulpa de la madera pálida con formaldehído (paraformaldehído) en presencia de un catalizador bajo las mismas condiciones con la salvedad de que las cantidades de formaldehído fueron (A) 5%, (B) 6%, (C) 7%, (D) 8%, y (E) 8,5%. Cada una de las resinas modificadas se mezcló con re-

20 sina, del aceite del subproducto de la pulpa de la madera suficiente para formar una mezcla con un 3% de formaldehído químicamente combinado. Se saponificó una porción de cada mezcla con hidróxido de potasio para formar jabones que con-



tenían 80% de sólidos. Estos jabones se probaron con los siguientes resultados:

Mezcla Sa- ponificada	Prueba Fo- tométrica	Prueba Pe- nescópica	Prueba Cobb	Días antes de la cristalización en Cámara
A	23	64	0,274	40
B	35	97	0,268	40
C	39	103	0,265	40
D	32	70	0,266	40
E	24	81	0,268	35

Se hicieron reaccionar las mezclas sin saponifi-
car de A, B, C y D con 6% de ácido fumárico a alrededor
5 de 180°C hasta que el ácido hubo reaccionado totalmente.
Estas resinas fortificadas se saponificaron con hidróxido
de potasio para formar pastas con 80% de sólidos. Se pro-
baron los aprestos con los siguientes resultados:

Mezcla Sa- ponificada Fumarizada	Prueba foto- métrica	Prueba Pe- nescópica	Prueba Cobb	Días antes de la cristaliza- ción en Cámara
A	74	114	0,257	40
B	84	116	0,273	40
C	81	112	0,269	40
D	63	98	0,257	28

Los resultados anteriores indican que mientras
10 la resina puede modificarse con tanto como un 8% de for-
maldehído, se obtienen mejores resultados con un máximo
de 7,5% de formaldehído. La cantidad preferente de formal-
dehído es, dentro de la escala de 5 - 7,5% de formaldehído



12 DI

obteniéndose resultados óptimos de alrededor de 6 - 7% de formaldehído.

Ejemplo 19

Como se ha expuesto previamente, no todos los catalizadores ácidos producen los mismos resultados. Aún cuando puede emplearse ácido sulfúrico, se prefieren los ácidos organosulfónicos. Se preparan cuatro aprestos por el procedimiento del Ejemplo 10 con la salvedad de que se emplearon para (A) 0,1% de ácido sulfúrico concentrado, para (B) 0,1% de ácido sulfónico, para (C) 0,5% de ácido adípico, y para (D) 0,1% de t-butil peróxido, respectivamente. Los aprestos B, C y D se cristalizaron en dos semanas en la prueba de cámara y no fueron satisfactorios. El análisis cromatográfico en fase de vapor de la resina A, mostró similitudes de la resina con aquella del Ejemplo 10. Las principales diferencias analíticas fueron que la resina A contenía menor cantidad de ácido metildeshidroabiético y más metilol y compuestos dímeros se encontraron en la fracción no volátil. La pasta de apresto (A) es más oscura y más viscosa que aquella del Ejemplo 10, pero podía manejarse. En la prueba de cámara de cristalización y en ambas pruebas de transparencia de infusión, los dos eran más o menos iguales. Por lo cual, aún cuando puede emplearse ácido sulfúrico, no es preferente.

25

Ejemplo 20

Dos resinas sin fortificar se prepararon por el procedimiento del Ejemplo 10, con la salvedad de que en una se operó en un período de reacción de formaldehído 6.12.67



12 mil

catalizado con ácido de 15 minutos a 180°C - 185°C y, en la otra, este período de reacción operó a 150°C - 155°C. Aún cuando existían ligeras diferencias de color y analíticas, no había diferencias esenciales en los productos.

5

Ejemplo 21

Se prepararon tres resinas modificadas con formaldehído que contenían 5% de formaldehído por el procedimiento del Ejemplo 10, salvo las siguientes modificaciones:

10

- A - adición del formaldehído en 35 minutos;
- B - adición del formaldehído en 60 minutos;
- C - adición del formaldehído en 120 minutos.

15

En cada caso, la mezcla de reacción se mantuvo a 160°C durante 15 minutos después de haberse terminado la adición y después se neutralizó con cáustica y se mantuvo esta mezcla de la reacción durante una hora a 160°C antes de enfriarse. Las resinas se probaron con los siguientes resultados:



<u>Análisis VCP</u>	<u>Resina A</u>	<u>Resina B</u>	<u>Resina C</u>
Bajo punto de ebullición	1,0%	1,5%	1,4%
Total de resinas volátiles	78,0%	76,5%	83,6%
Di y Tetrahidro	8,6%	9,2%	10,6%
Metildeahidro	20,1%	20,9%	21,4%
Abietico	12,0%	10,5%	10,2%
Deshidroabiético	19,9%	18,8%	18,4%
Total de volátiles VCP	21	22	15
<u>Color de la resina</u>	I +	I +	I
<u>Valor ácido de la resina</u>	170	164,8	162

Se pusieron las resinas A y B hasta un contenido de ácido metildeshidroabiético del 12%. Se mezcló la resina A, 100 g, con 67,3 g de una resina subproducto de la pulpa de la madera pálida a 150°C durante una hora. La
5 mezcla de la resina A contenía 3% de formaldehído. Se mezcló la resina B, que era aproximadamente 100 g, con 112 g de una resina subproducto de la pulpa de la madera durante una hora a 150°C y esta mezcla contenía 2,37% de formaldehído. Ambas mezclas se saponificaron con hidróxido de potasio para formar pastas de apresto con 80% de sólidos.
10 Los aprestos se mostraron igualmente no cristalinos durante 60 días en la cámara y posiblemente el apresto de la resina B el cual implicó un período de reacción mayor tenía una eficiencia de apresto ligeramente inferior, sin embargo,
15 no había diferencia notable en la eficiencia del apresto.



<u>Apresto de la resina</u>	<u>Prueba Fotométrica del apresto</u>	<u>Prueba Penes-cópica</u>	<u>Prueba Cobb</u>
A	80	155	0,258
B	84	145	0,261

Ejemplo 23

Se hizo reaccionar una resina sub-producto de la pulpa de la madera, 800 g, que contenía 0,8 g de ácido p-toluenosulfónico con 36 g de formaldehído (para-formaldehído) a 160-165°C durante 34 minutos; después se agregaron 0,6 g de hidróxido de potasio para neutralizar el catalizador y en seguida se agregaron 4 g de formaldehído (para-formaldehído) un total de formaldehído (5%). Se mantuvo la mezcla de la reacción a 165°C durante 15 minutos y en seguida se agregaron 52 g de ácido fumárico y se hizo reaccionar a 110 - 185°C durante 15 minutos más dos horas cuarenta y cinco minutos más. A esta resina fumarizada se le hará referencia como Resina A. Un apresto de potasio con 80% de sólidos hecho de la resina A tenía un fuerte olor a formaldehído y el apresto se hizo cristalino en dos semanas en la prueba de cámara. Se fumarizó una cantidad de la resina con 5% de formaldehído preparado en el Ejemplo 12 bajo las mismas condiciones (resina B); se preparó un apresto con 80% de sólidos a partir de la resina B y este apresto se hizo igualmente cristalino. Ambos aprestos fueron igualmente poco satisfactorios en las pruebas de transparencia de infusiones de alto y bajo contenido de sólidos. La poca transparencia en cada caso se asocia con el elevado contenido de ácido fumárico libre, 0,76% en la resina A



y 1,1% en la resina B. Los cristales malignos en ambos casos fueron de la clase deshidrobiéticometildeshidroabiéticos. La concentración total en estos dos ácidos fué de 56,7% para la resina A y 58,9% para la resina B. La doble adición de formaldehído con sólo la primera parte catalizada con ácido no es satisfactoria.

Ejemplo 24

Se hizo reaccionar una resina de aceite subproducto de la pulpa de la madera con 5% de formaldehído y después se mezcló con una resina pálida de aceite del subproducto de la pulpa de la madera y se fumarizó la mezcla por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con la salvedad de que inmediatamente después de la neutralización del catalizador, la mezcla de la reacción neutralizada se mezcló con una resina pálida de aceite del subproducto de la pulpa de la madera, calentada a 180°C y continuó la reacción hasta que había reaccionado el ácido fumárico. A esta mezcla de resina fumarizada se le hará referencia como resina A. Se preparó una segunda mezcla de resina fumarizada (resina B) empleando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Ambas resinas A y B contenían la misma cantidad de formaldehído químicamente combinado y ácido fumárico. Cada resina se convirtió en una pasta de apresto con 80% de sólidos por su reacción con hidróxido de potasio. Los jabones tenían una transparencia, una espumación y una resistencia a la cristalización más o menos iguales, pero no tenían la misma eficiencia de apresto, como se ilustra por los siguientes resultados de las



12

pruebas:

	<u>Prueba Foto- métrica del apresto</u>	<u>Prueba Penes- cópica</u>	<u>Prueba Cobb</u>
Jabón de la resina A	116	120	0,2751
Jabón de la resina B	127	149	0,2753

El calentamiento adicional después de la neutralización del catalizador (Resina B) si mejoró en eficiencia de apresto.

Ejemplo 25

6 Se hizo reaccionar una resina pálida del acei-
te subproducto de la pulpa de la madera, 1500 g (sin cata-
lizador) con 12% de formaldehído (paraformaldehído) duran-
te 4 horas y 10 minutos a 157-160°C. Se mezcló una por-
10 ción de 84 g de la resina modificada con formaldehído con
el producto de la reacción obtenido al mezclar 225 g de una
resina pálida subproducto de la pulpa de la madera, con 18
g de ácido fumárico durante un período de 3 horas a 180°C.
Esta mezcla (resina A) contenía 4% de formaldehído y alre-
15 dedor de 6% de ácido fumárico. Se hizo una segunda mezcla
(resina B) por el mismo procedimiento que el de la resi-
na A con la salvedad de que se mantuvieron los 84 gramos
de resina modificada con formaldehído a 250°C durante 35
minutos antes de mezclarlos con los 225 g de resina hecha
20 reaccionar con 15 g de ácido fumárico. Se preparó una ter-
cera mezcla fumarizada (Resina C) por el procedimiento del
Ejemplo 1. Se prepararon aprestos (80% de sólidos) por la

6.12.67



5 saponificación con hidróxido de potasio. El apresto a partir de la resina A era el más claro y el apresto a partir de la resina B era el más oscuro. El apresto de la resina B era ligeramente más viscoso y fué el peor en las pruebas de transparencia de infusiones de bajo y alto contenido de sólidos. En la prueba de cámara, el apresto de la resina A se cristalizó en una semana, el apresto de la resina B se cristalizó en tres semanas, y el apresto de la resina C se llevó más de cinco semanas para cristalizarse.

10 El tratamiento térmico a la temperatura elevada de 250°C si mejoró la eficiencia del apresto; sin embargo, el apresto a partir de la resina C, preparado de acuerdo con la presente invención fué mejor como se demuestra por los siguientes resultados de las pruebas.

15

	<u>Prueba Foto- métrica del Apresto</u>	<u>Prueba Penes- cópica</u>	<u>Prueba Cobb</u>
Apresto de la resina A	110	161	0,2505
Apresto de la resina B	130	218	0,2420
20 Apresto de la resina C	170	241	0,2426

Ejemplo 26

25 Un excelente apresto oscuro sin fortificar se hizo haciendo reaccionar 1000 g de resina de madera B con 60 g de formaldehído deparando la presencia de 2,0 g de ácido p-toluenosulfónico durante 60 minutos a 160°C. Después se agregaron 1,1 g de hidróxido de sodio con agitación y se mantuvo la temperatura a 155 - 160°C durante
30 una hora. Se mezcló la resina caliente con 500 g de resina de madera F. Se hizo un apresto de potasio con 80% de



sólidos a partir de esta mezcla. El apresto permaneció sin cristales indefinidamente y no espumó excesivamente a pesar del hecho de que las resinas de la clase B son espumantes notorios en aprestos. El apresto impartió re-

5 lativamente poca mancha aún cuando las resinas FT normalmente imparten manchas indeseables.

Quando se menciona el valor de acidez de una pasta de apresto, debe comprenderse que es valor de acidez de la pasta de apresto. La mezcla de resina saponificada

10 cada tendría un valor de acidez más elevado salvo por el efecto posible de la acidez, en su caso, del agua empleada por la dilución.

El empleo de los presentes aprestos se llevó a cabo de la manera acostumbrada. El apresto puede incorporarse a la suspensión de las fibras en cualquier momento

15 conveniente antes de la formación del tejido, antes del alambre en la fabricación del papel, permitiendo un corto período para que el apresto se absorba en las fibras. El apresto se precipita en las fibras por la adición de alumbre u otro mordiente, las fibras laminadas para formar el

20 tejido y el tejido se seca para formar papel u otras estructuras de células fibrosas celulósicas. La cantidad de apresto puede variar ampliamente, pero en general, para el papel, la cantidad de apresto queda dentro de la escala

25 de desde 0,25% hasta 5% y preferentemente entre 1% y 4% basada en el peso seco de las fibras. Obviamente pueden emplearse cantidades mayores. La cantidad de alumbre empleado es cuando menos la cantidad necesaria para hacer precipitar el apresto en las fibras. Por lo general, la cantidad

30 de alumbre agregado quedará dentro de la escala de



0,5% hasta 5% y por lo general quedará desde 1% hasta 2% del peso de las fibras secas.

Los términos y expresiones que han sido empleados se usan como términos de descripción y no de limitación y no se tiene la intención en el empleo de tales términos y expresiones de excluir ningún equivalente a las características mostradas y descritas, ni porciones de las mismas, sino se reconoce que son posibles varias modificaciones dentro del alcance de la invención reclamada.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 23 de Noviembre de 1966, con el número 596.732, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

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

1. - Un procedimiento para la producción de una mezcla de materiales de resina caracterizado por las etapas de agregar a un material de resina desde 4,5% hasta 8% de su peso de un aldehído que consiste de acetaldehído o formaldehído en presencia de un catalizador ácido que consiste de ácido sulfúrico o ácidos organosulfónicos que contienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono a una temperatura dentro de la escala desde el punto de fusión del material de resina hasta 225° C., mantener la mezcla de la reacción a una temperatura dentro de dicha escala durante cuando menos 10 minutos después de haberse terminado la adición del aldehído, neutralizar el catalizador con un material básico y mantener la mezcla de la reacción en la cual se ha neutralizado el catalizador a una temperatura dentro de dicha escala durante cuando menos diez minutos, y mezclar el producto de la reacción resultante que contiene desde 4,5% hasta 8% del aldehído químicamente combinado con una cantidad de material de resina de manera que la mezcla contenga desde 2% hasta 4% del aldehído basado en el peso total del material de resina.

30.11.67



12

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el catalizador es un ácido organosulfónico que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el catalizador es un ácido p-toluenosulfónico.

4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3 en el cual el material de resina es resina o resina del aceite subproducto de la pulpa de madera.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3 en el cual se agrega a la resina desde 5% hasta 7,5% de su peso de formaldehído en presencia de un catalizador ácido que consiste de ácido sulfúrico o ácidos organosulfónicos conteniendo desde 1 hasta 10 átomos de carbono a una temperatura dentro de la escala de desde 125 grados C. , hasta 225 grados C., mantener la mezcla de la reacción a una temperatura dentro de dicha escala durante un período de desde 10 minutos hasta 2 horas después de terminarse la adición del formaldehído, neutralizar el catalizador con un material básico que consiste de compuestos alcalinos de sodio y de potasio y mantener la mezcla de la reacción ya neutralizada a una temperatura dentro de dicha escala durante un período de desde 10 minutos hasta 2 horas, y mezclar el producto de la reacción resultante que contiene desde 5% hasta 7,5% de formaldehído químicamente combinado con una cantidad de resina tal que la mezcla contenga desde 2% hasta 4% de formaldehído basado en el peso total de resina, siendo la cantidad de resina empleada para la mezcla cuando menos la mi



tad de la cantidad de la resina hecha reaccionar con formaldehído.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual la escala de temperatura es, en cada caso, desde 140° C., hasta 190° C.

7.- Un procedimiento para producir mezclas fortificadas de resinas y de resinas modificadas con aldehídos caracterizado por hacer reaccionar la mezcla en una reacción del tipo de Diels-Alder con desde 0,25% hasta 8% por peso de las resinas a una temperatura dentro de la escala de desde 160° C. hasta 220° C. con un dienófilo que consiste de ácidos carboxílicos alfa, beta, sin saturar, o mezclas de los mismos hasta agotar por reacción substancialmente todo el dienófilo, preparándose dicha mezcla, mezclando resina modificada con aldehído que contiene desde 5% hasta 7,5% de aldehído químicamente combinado basado en el peso de la resina modificada con aldehído y dicha mezcla conteniendo desde 2% hasta 4% del aldehído basado en el peso total de la resina, comprendiendo la mejora producir la resina modificada con aldehído por agregar a la resina desde 5% hasta 7,5% de su peso de un aldehído que consiste de acetaldehído, formaldehído o mezclas de los mismos en presencia de un catalizador ácido que consiste de ácido sulfúrico o ácidos organosulfónicos que contienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono a una temperatura dentro de la escala de desde 125° C. hasta 200° C., mantener la mezcla de reacción a una temperatura dentro de dicha escala desde 10 minutos hasta 2 horas después de terminarse la adición del aldehído, neutralizar el catalizador ácido por la adición de desde 100% hasta alrededor de 110% de la

30.11.67



cantidad estequiométrica necesaria de un compuesto básico que consiste de compuestos alcalinos de sodio o potasio o mezclas de los mismos y mantener la mezcla de la reacción ya neutralizado el ácido a una temperatura dentro de dicha escala durante un período de desde 10 minutos hasta 2 horas.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el aldehído es formaldehído.

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el catalizador es ácido sulfúrico.

10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el aldehído es formaldehído y el catalizador es ácido p-toluenosulfónico en una cantidad de desde 0,05% hasta 0,5% por peso de la resina que está modificándose.

11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 en el cual la resina es una resina del aceite del subproducto de la pulpa de la madera.

12.- Un procedimiento para la producción de una mezcla de materiales de resina.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 FEB. 1969
P.A.

[Handwritten signature]