



especialmente aplicable al tratamiento de varios productos de la química de la madera, (tall oil).

5 Un jabón alcalí de ácidos de resina y/o ácidos grasos se usa bastante comunmente como un emulsificador de polimerización al producir elastómeros sintéticos mediante polimerización radical libre. El uso de un jabón de ácido graso, en adición a un jabón de resina, ofrece ciertas ventajas, tales como una aceleración de la polimerización.

10 Ciertos requerimientos estructurales se han establecido para un ácido graso, conveniente para uso como emulsificador de polimerización (1). Pueden usarse ácidos grasos monoeno saturados, así como los que contienen un doble enlace. Así los ácidos esteáricos y oleicos son usados comunmente para este fin. Por otra parte, los ácidos grasos dieno y poli-
15 lienos, que contienen el grupo estructural $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$, no son adecuados para ser usados como emulsificadores debido a su efecto retardatorio sobre la reacción de polimerización. Los ácidos grasos que contienen la estructura dieno conjugada $-CH=CH-CH=CH-$, no tienen esta influencia perturbadora,
20 mientras que los ácidos grasos que contienen una estructura trieno conjugada no son adecuados para su uso como emulsificadores de polimerización.

Los ácidos grasos procedentes de subproductos de la química de la madera, (tall oil), obtenidos por destilación
25 a partir de aceites crudos de dicha procedencia y que normalmente tienen un contenido de ácido graso de mas de 90%, no pueden ser usados como tal para emulsificadores de polimerización de elastómeros sintéticos. Por ejemplo, un ácido graso de derivado de la química de la madera (tall oil), típicamente finlandes, contiene 50-60% de ácidos grasos que contienen
30 la estructura $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ e inhiben la polimerización



5 (linoleico- y cis-5,9,12-octadecatrienoico-ácidos). Algunos métodos conocidos para eliminar los ácidos del tipo citado del ácido graso derivado de la química de la madera (tall oil), son la hidrogenación, la dimerización y la isomerización. La hidrogenación y la dimerización técnica requieren una reacción a presión. El más conocido de los métodos de isomerización (2) es, mas probablemente, calentar con un alcalí, en cuyo caso la mayor parte de los ácidos grasos poliinsaturados presentes en el ácido graso derivado de subproductos de la química de la madera (tall oil), se vuelven conjugados, Sin embargo, la realización técnica del método presenta dificultades y por ello no se ha extendido ampliamente su uso.

15 La resina desproporcionada que se usa como emulsificador de polimerización de caucho sintético ha sido tradicionalmente hecha principalmente de resina de goma con la ayuda de un catalizador de metal noble. Algunos otros catalizadores conocidos de desproporcionación deshidrogenación de resina son el níquel, el sulfuro, el selenio y el yodo.

20 La patente alemana 1.205.530 describe la desproporcionación de una resina de goma en dos fases, con ayuda de sulfuro (1-10%) y yodo (0.5-2%). Las cantidades óptimas son sulfuro 2.8-3.5% y yodo 0.8-1.0%. El producto obtenido no puede ser usado como tal sino que tiene decolorado mediante un tratamiento químico, por ejemplo, con ácido oxálico con alcohol mineral. Para obtener el producto final, el disolvente ha de ser eliminado mediante destilación. El uso simultáneo de sulfuro y yodo da un producto parecido al betún, carente de valor.

30 La patente americana 3.277.072 describe la producción de la llamada resina fluida con catalizador de yodo partien-



do de la resina de aceite derivado de la química de la ma-
dera (tall oil). El yodo es usado a una cantidad de 0.01-3 %
de la cantidad de resina. El producto obtenido se caracteri-
za por un punto de reblandecimiento, (método de la bola y el
5 aro), por debajo de 55 grados C y un contenido de ácido de
hidroabietico de menos del 40 %. Es difícil una eliminación
completa del ácido abietico de la resina oleosa derivada de
la química de la madera, (tall oil) por medio del yodo, sin
una considerable decarboxilación simultánea de los ácidos
10 de resina.

Uno de los fines de la presente invención es el
de proveer un método para producir, a partir de la resina del
aceite de madera finlandés, (tall oil), un producto que pueda
ser usado como emulsificador de polimerización de goma sin-
15 tética, en el que la cantidad total de ácidos de resina, con
un sistema dieno conjugado, es 0-2 % y el contenido de ácido
dehidroabietico, calculado en los ácidos de resina totales,
es de más del 50 %, y de lo cual, los ácidos grasos poliin-
saturados, que contienen el grupo estructural $-CH=CH-CH_2-CH=$
20 $CH-$, pueden ser eliminados; estos ácidos grasos están ori-
ginalmente presentes en la resina y son típicos en los acei-
tes crudos escandinavos de la química de la madera, (tall oil).
Un objetivo adicional es un proceso de producción simple (sin
uso de disolvente y sin redestilación de resina). Por otra
25 parte, la resina debe ser lo suficientemente ligera como tal,
sin descoloración química. El punto de reblandecimiento de
la resina debe estar por encima de 55°C para hacer posible
durante el verano el transporte y manejo en recipientes. Un
requerimiento adicional es que el producto sea inodoro y ten-
ga el menor contenido posible de sulfuro.

30 Las características principales de la invención
se indican en la reivindicación 1 anexa.

.../...



Las investigaciones llevaron al sorprendente descubrimiento de que, incluso cantidades muy pequeñas de sulfuro y de yodo, son suficientes para una completa desproporcionación de la resina de aceite derivado de la química de la madera (tall oil). Un resultado excelente se obtiene usando, por ejemplo, 1.75-1.5% de sulfuro (2 horas a 220°C) y 0.125-0.15% de yodo (1 hora a 220°C). Cuando las citadas cantidades de catalizador son usadas simultáneamente, es suficiente un periodo de reacción de 2 horas a 220°C. Los ácidos de resina que contienen un sistema dieno conjugado (abietico, neoabietico y palustrico-ácidos) y cuya proporción en los ácidos totales resinosos en la resina de aceite derivado de la química de la madera (tall oil), es 50-60%, desaparecen tan completamente de la resina, durante la reacción, que en la mayoría de las hornadas de prueba su presencia en el producto final no puede ser detectada de un gascromatograma (EGSS -X en su columna).

Por otra parte, un exámen gascromatográfico del producto indicaba que los ácidos grasos poli-insaturados presentes en la resina (ácidos linoleicos, cis-5, 9,12-octadecatrienoicos y cis-5, 11, 14-eicosatrienicos) y que contienen el grupo estructural $-CH=CH-\overset{2}{CH}-CH=CH-$ sorprendentemente desaparecen casi cuantitativamente durante dicha reacción de desproporcionación, mientras que, el ácido oleico monoinsaturado y los ácidos grasos saturados (ácidos palmíticos, estearicos, arachidicos, behenicos y lignocericos), sufren el efecto del catalizador par, al menos aparentemente, sin cambio alguno. La plenitud de fuerza de la reacción catalítica sobre los ácidos grasos poli-insaturados está refrejada en el hecho de que, cuando se trataban ácidos grasos de aceite químico de la madera, (tall oil) por el mismo método (sulfuro 1.5%, 2 horas a 220°C + yodo 0.15%, 1 hora a 220°C),



los ácidos grasos poli-insaturados habían desaparecido casi completamente del gascromatograma del metil ester del producto. Permitásenos hacer notar que también tiene lugar la misma reacción en los llamados ácidos grasos combinados, presentes en la substancia neutral de la resina. Las anteriores reacciones que, afectan a resina y ácido graso, se obtienen completas y simultáneamente, mediante un tratamiento de sulfuro/yodo de acuerdo con la invención, incluso con mezclas arbitrarias de resina de aceite químico de la madera (tall oil) y ácido graso derivado de la química de la madera (tall oil).

La presente invención tiene una significativa ventaja adicional en la descoloración de la resina durante el proceso, bajo la influencia del yodo. La cantidad de yodo tiene un efecto substancial sobre el color del producto final. Por esta razón resulta ventajoso mantener la tasa de yodo por debajo de 0.25%. El efecto de blanqueo de una tasa de yodo, incluso de 0.3%, sobre el producto, es discutible y, con cantidades más altas de yodo, el color del producto se hace mucho más oscuro. Un buen ejemplo de este fenómeno es la Patente Alemana antes mencionada, en la cual se usó una tasa de yodo de 0.5-2% para la desproporción de resina de goma, en cuyo caso el producto tenía que ser descolorado químicamente. Cuando se usa el método de desproporción de la presente invención, por ejemplo, sulfuro 1,5% y yodo 0,15%, el color de la resina de aceite químico de la madera, (tall oil), mejorado desde el valor normal WG-N, de forma que es X-WW en el producto final, según la escala Standard de Color Rosin U.S.

Para contrarrestar lo anterior, una propiedad - el olor - de la resina de aceite químico de la madera (tall oil) desproporciónado, producido según esta invención, es tan se-

.../...



riamente contraproducente que hace casi imposible el manejo y su uso como tal, del producto (envasado en recipientes en estado fundido). Aunque las tasas de catalizador usadas son muy pequeñas, el olor del producto como tal y en soluciones jabonosas alcalis, es insoportablemente repulsivo.

En las investigaciones llevadas a cabo, la producción del olor fué descubierta por sorpresa. Cuando el método, según la invención, fué aplicado a la resina de goma, el citado olor repulsivo estaba ausente del producto obtenido. Esto explica también por qué la Patente Alemana mencionada anteriormente no contiene mención alguna al problema del olor. Pero el olor del producto de desproporción del ácido graso derivado del aceite químico de madera (tall oil), era muy fuerte y repulsivo. Siendo sabido que la resina de goma no contiene ácidos grasos, se llegó a la conclusión de que el olor de la resina de aceite químico de madera desproporcionada (tall oil), producida por el método de la presente invención, es causado por el efecto conjunto del par catalizador usado en los ácidos grasos poli-insaturados presentes en la resina. Para verificar esto, se ensayó el efecto de cada catalizador separadamente tanto sobre la resina oleosa derivada de la química de la madera, (tall oil), como sobre el ácido graso de igual origen. El resultado fué el esperado: los cambios en los ácidos grasos poli-insaturados fueron menos (gascromatografía); en el producto tratado con sulfuro había solamente un olor típico de sulfuro hidrógeno, mientras que el producto tratado con yodo era prácticamente inodoro.

Después de muchos experimentos, el método que resultó adecuado para la desodorización fué el de limpieza, preferiblemente después de cada fase de reacción, dirigiendo agua sobre la superficie de la resina en una cantidad de,



aproximadamente, 3-5% de la cantidad de resina a 220-160°C. La limpieza ofrece dos ventajas adicionales: los anhídridos ácido-resinosos presentes en el producto original se descomponen y el valor ácido del producto aumenta respectivamente y, por otra parte, de los productos de la descarboxilación ácido resinosa son destilados al vapor, en cuyo caso la calidad del producto mejora. Alternativamente, el problema del olor puede ser eliminado tratando el producto completado con un alcali en la proporción de 2-4% a unos 220°C. El alcali puede ser añadido, por ejemplo, como una solución al 50% de agua, y, en este caso, también, se obtienen las ventajas adicionales antes mencionadas y, además, el punto de reblandecimiento del producto se eleva habitualmente en 10-20°C, dependiendo del tipo de alcali.

Aproximadamente 1/3 del azufre usado es separado del sistema como sulfuro de hidrogeno, mientras que 2/3 del mismo se une a la resina. El hidrogeno requerido para la producción del sulfuro de hidrogeno es liberado de los ácidos resinosos deshidrogenantes. El contenido de azufre del producto final no es substancialmente modificado por el lavado de agua. Sin embargo, con una cantidad de azufre mas alta en la desproporciónación, es mas difícil obtener un producto con un olor aceptable mediante dicho lavado de agua. Cuando la cantidad de azufre catalico sobrepasa el 2%, los citados problemas empiezan a aparecer. Un fabricante de goma sintética prefiere también el menor contenido posible de azufre en la resina desproporcionada. Cuando se usa la cantidad óptima de catalizador de azufre, de acuerdo con esta invención, esto es, 1,5%, el contenido de azufre en el producto final es de 0,9-1-1%. Este contenido no tiene efecto contraproducente sobre la polimerización o vulcanización del caucho.

.../...



Las propiedades de la resina oleosa de la química de la madera (tall oil), de acuerdo con esta invención, pueden ser controladas, dentro de ciertos límites, por medio de las cantidades, de catalizador y especialmente por medio de la razón entre las cantidades, ya que el azufre favorece casi exclusivamente la deshidrogenización de ácidos resinosos que contienen un sistema dieno conjugado, mientras que el yodo favorece mas bien la desproporción real. Por otra parte, el azufre tiene un efecto elevador sobre el punto de reblandecimiento del producto final, mientras que el yodo tiene un fuerte efecto rebajador sobre él. El efecto conjunto de las cantidades de catalizador amparadas por la presente invención es tal que, generalmente, rebaja en algo el punto de reblandecimiento de la resina. Sistemas pares de catalizador practicablest están representados por, por ejemplo, las siguientes cantidades de azufre y yodo, cuando la temperatura de reacción es de 220°C y los períodos de reacción 2 + 1 horas, cuando se usan los catalizadores sucesivamente y 2 horas cuando se usan simultaneamente.

20	3.0% S	0.075% I ₂
	2.0% S	0.10 "
	1.75 "	0.125 "
	1.50 "	0.15 "
	1.25 "	0.20 "
25	1.0 "	0.25 "
	0.5 "	0.30 "

Cuando se usan los valores extremos de la tabla, la desproporción tiende a permanecer algo incompleta, Cuando se usan los de la parte superior de la tabla, la desventaja es un alto contenido de azufre en el producto y la ventaja es un alto contenido de ácido deshidroabietico y un alto pun-



to de reblandecimiento. Cuando se usa la parte inferior de la tabla, la desventaja es un contenido decreciente de ácido deshidroabietico, un bajo punto de reblandecimiento, y un color mas bien oscuro y la ventaja es un bajo contenido de azufre. Las cantidades óptimas de catalizador se encuentran aproximadamente en el centro de la tabla.

La presente invención ofrece, simultánea o alternativamente, una manera fácil de eliminar los ácidos grasos que contienen el grupo estructural $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ de los ácidos grasos de aceite químico de la madera (tall oil) o de cualquier mezcla de ácidos grasos. Los ácidos linoleicos y cis-5,9,12-octadecatrienoicos contenidos en el ácido graso del aceite de la química de la madera (tall oil), desaparecen práctica y cuantitativamente cuando el ácido en cuestión es tratado con una cantidad catalítica de azufre y yodo a una temperatura de unos 180-250 grados C, ya sea simultáneamente o en dos reacciones sucesivas. Un resultado muy bueno se obtiene, incluso con cantidades de catalizador tan pequeñas como 1,5% de azufre y 0,15% de yodo, cuando la reacción se efectúa a la temperatura de 220° C y el período de reacción es de 2-3 horas.

Durante la reacción la cantidad de C_{18} -ácidos grasos, conteniendo los sistemas dieno conjugados, aumentan claramente en el ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), pero no lo bastante como para corresponder completamente a la eliminación de los ácidos linoleicos y cis-5,9,12-octadecatrienoicos. El ácido oleico con una estructura monoeno, así como los ácidos grasos saturados, permanece inalterado en la reacción sobre la base de un análisis gascromatográfico. Sin embargo, alguna elaidimización del ácido oleico, esto es, su transformación en una transformada, tiene lu-

.../...

419896



gar obviamente bajo la influencia de los catalizadores.

5 Durante la reacción tiene lugar muy poca descarboxi-
lación de ácidos grasos, y, consecuentemente, el valor ácido
y la cantidad de insaponificables permanecen prácticamente
inalterados. Por otra parte, el valor yodo de los ácidos gra-
sos del aceite de la química de la madera (tall oil), (Wijs)
decrece durante la reacción, desde el valor original de 154,
al de aproximadamente 90-110, en el producto final. Hay que
hacer notar que un ácido graso dieno conjugado se comporta
10 en la determinación del valor yodo de Wijs de la misma mane-
ra que un ácido graso monoeno.

Algunos cambios físicos tienen también lugar en el
ácido graso de aceite de la química de la madera (tall oil),
debido a la reacción. Así, su punto de oscuridad, esto es,
15 el llamado tites, aumenta desde su valor original de -10°C a
unos mas 10°C en el producto final. Mas aún, el ligero índi-
ce refractivo del ácido graso de aceite de la química de la
madera (tall oil) (n_D^{25}), crece claramente bajo la influencia
de la reacción, es decir, desde el valor 1.472 al valor 1.479.

20 El producto obtenido de acuerdo con la invención, a
partir del ácido graso del aceite de la química de la madera
(tall oil), no es utilizable como tal, ya que su color es muy
oscuro y su olor extremadamente repulsivo. Destilando el pro-
ducto en vacío, se obtiene una mezcla de ácido graso utiliza-
25 ble, con un color y un olor aceptables. Los componentes del
olor y parte de los componentes del color, desaparecen en la
primera pasada. La masa de los componentes del color quedan
en el residuo de la destilación.

30 Sin embargo, la destilación siempre origina gastos adi-
cionales y pérdidas de material. Si no existen requerimien-
tos específicos en cuanto al color del producto, puede ser



suficiente la separación del mal olor en la primera pasada. También, puede usarse un lavado de agua o vapor a 100-250°C para eliminar el olor, ya sea a presión normal o a presión rebajada. Además, puede emplearse un tratamiento blanqueador de tierra convencional, apropiado para la descolorización de los ácidos grasos,

La redestilación es eliminada también cuando un ácido graso de aceite químico de la madera, (tall oil), de acuerdo con la invención, es fabricado de forma que es el aceite químico de la madera bruto (tall oil), el que es sometido a un tratamiento de azufre/yodo, en cuyo caso, la reacción deseada de los ácidos grasos y la reacción de desproporción completa de los ácidos resinosos, con un sistema dieno conjugado, son obtenidas simultáneamente. Cuando el producto obtenido en la reacción es después añadido en un proceso normal de destilación del aceite de la química de la madera (tall oil), los componentes olorosos acaban en la primera pasada, mientras que los componentes del color son divididos entre la primera pasada y la resina. Si se desea, el ácido graso del aceite de la química de madera (tall oil), y la resina desproporcionada de aceite químico, según la invención, pueden ser separados el uno del otro por destilación, pero, naturalmente, pueden ser separados también del aparato destilador en forma de mezcla diferentes. Si el ácido graso y la resina han de ser usados ambos como emulsificadores de polimerización, no vale entonces la pena esforzarse por una separación distintiva en la destilación fraccional, y, en este caso, no es necesario por ejemplo, tomar uno de los llamados destilados intermedios.

Al usar el tratamiento azufre/yodo para aceite químico de la madera bruto, (tall oil), hay que usar cantidades

.../...



5 de catalizador mas altas que en la isomerización de ácido
graso del aceite químico simplemente o en la desproporciona-
ción de mera resina de aceite químico de la madera, (tall
oil). En primer lugar, esto se debe al hecho de que, en el
aceite químico de la madera bruto (tall oil), la razón áci-
do adietico/ácido dehidroabietico, es substancialmente ma-
yor que en la resina de aceite de la química de madera (tall
oil). En segundo lugar, es obvio que aquellas partes de acei-
te bruto que acaban en la primera pasada o en la resina, con-
10 tienen una gran cantidad de componentes reactivos que consu-
men catalizadores. En realidad, el azufre y el yodo no pue-
den ser considerados meros catalizadores en el sentido real
de la palabra, porque ellos reaccionan, al menos parcialmen-
te, en el proceso.

15 Un resultado aceptable es obtenido cuando se trata el
aceite de la química de la madera bruto, (tall oil) por ejem-
plo, una cantidad de azufre de 2-4% y una cantidad de yodo
de 0,15-0.3% ya sea simultaneamente o en dos reacciones su-
cesivas a 180-250°C, siendo un periodo de reacción apropiado,
20 por ejemplo, 2-3 horas a 220°C. Cuando se desee, la reacción
puede ser dejada algo incompleta, pues la terminación de la
reacción tiene lugar incluso durante la destilación. Cantida-
des de catalizador superdimensionadas aceleran la descarbo-
xilación de los ácidos durante la destilación.

25 El método puede ser naturalmente aplicado, tanto a
mezclas de ácido graso/ácido de resina que han sido obteni-
dos del aceite bruto de la química de la madera (tall oil)
separando la primera pasada y/o la resina. En este caso, se-
rán suficientes menores cantidades de catalizador, pero, cuan-
30 do se requieren productos de colores claros, inodoros, la
primera pasada y el residuo de destilación deben ser separa-



dos una vez mas del producto de reacción, lo que hace el método todavía menos económico.

5 Cuándo la meta es eliminar los ácidos grasos con la estructura $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ (ácidos linoleicos y cis-5,9,12 octadecatrienicos) del ácido graso de aceite de química de la madera (tall oil), puede obtenerse también un buen resultado tratando el ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), con solamente azufre o solamente yodo a unos 180-250°C y empleando una cantidad suficiente de catalizador y un período de reacción suficientemente largo, Pero el uso de azufre solamente o yodo solamente, no vale la pena de ser aplicado al aceite bruto de la química de la madera (tall oil), ya que entonces la desproporción de los ácidos de resina es insatisfactoria.

15 Cuándo se añade azufre al ácido graso del aceite químico de la madera (tall oil), a una cantidad de 1% a 180°C y se la deja reaccionar durante 2 horas a 220°C, solamente puede observarse alguna disminución en la cantidad de ácidos con la estructura $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ en el gascromatograma del producto de reacción. Igualmente, solamente un ligero decrecimiento aparece en el valor de yodo. Cuando la cantidad de azufre es aumentada a 4%, solamente un 10% de los ácido linoleicos y cis-5,9,12-octadecatríenicos permanece en el producto de reacción. Incluso en este caso, los ácidos 20 grosos saturados y el ácido oleico parecen permanecer inalterados durante la reacción al menos aparentemente. Alguna transformación del ácido oleico en la forma-trans tiene lugar obviamente, incluso bajo la influencia del azufre. El azufre, obviamente tiene un doble efecto sobre los ácidos 25 grasos poli-insaturados. Aparte del hecho de que el azufre resulta directamente añadido a los dobles enlaces, tiene tam-

.../...



5 bién un claro efecto catalítico que se manifiesta en el crecimiento de la cantidad de ácidos grasos con un sistema dieno conjugado. En la reacción es liberado sulfuro de hidrogeno. La descarboxilación de ácidos grasos durante la reacción es insignificante.

10 Un ácido graso de aceite químico de madera (tall oil) tratado con azufre, tiene un color oscuro. Su olor se parece al del sulfuro de hidrogeno y no es tan repulsivo como el otro creado en el ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), por el efecto conjunto del azufre y del yodo. Mediante destilación del producto de reacción en un vacío, se obtiene un producto con color y olor aceptables. El contenido de azufre del producto así obtenido, con una composición aceptable, es relativamente alto, 2-3%.

15 Al investigar la isomerización de los ácidos grasos del aceite químico de madera (tall oil), por medio de solamente yodo, se observó que, cuando, por ejemplo, el yodo es añadido al ácido graso del aceite químico de la madera (tall oil) a una cantidad de 0,15% a 140°C y la mezcla es calentada durante una hora a 220°C, la masa de los ácidos linoleicos y cis-5,9,12-octadecatríneicos, presente en el ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), permanece inalterada según un análisis de gascromatología. Sin embargo, añadiendo el catalizador yodo, al ácido graso del aceite químico, (tall oil), a temperatura ambiente, en cuyo caso las pérdidas de catalizador debidas a evaporización permanecen reducidas, y alargando el período de reacción a 2-3 horas a 220°C, se obtiene ya un resultado satisfactorio de isomerización, con una cantidad de yodo de 0,2-0.4%, esto es, los ácidos grasos con la estructura $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ son practicamente completamente eliminados.

20

25

30



5 Durante la reacción, los ácidos linoleicos y cis-5, 9,12-octadecatríneicos, se hacen cuantitativamente isomerizados en ácidos respectivos, con un sistema dieno conjugado. La descarboxilación de ácidos grasos es menor. Simultaneamente con la isomerización, tiene lugar una dismerización termal de los ácidos dieno conjugados producidos, obviamente de acuerdo con el mecanismo Diels/Alder. Esto se manifiesta en que, en cierta fase de la reacción, la cantidad máxima de ácidos conjugados se halla presente en el producto, de acuerdo con un análisis gascromatográfico. Cuando la reacción es continua desde dicha fase, la proporción de dichos ácidos en la mezcla de reacción empieza a decrecer. La dismerización debida al calor solamente es, sin embargo, relativamente lenta a 220°C, y por ello, cuando se desea, la masa del producto de reacción puede ser destilada en un vacío. Por otra parte, cuando el ácido graso del aceite químico de madera (tall oil), es tratado simultaneamente con yodo al 0,2% y tierra de blanquear acida al 4%, durante dos horas a 220°C, tiene lugar una casi completa reacción de dismerización.

10
15
20 El ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), isomerizado con yodo, es utilizable en la mayoría de los casos tal cual pero, cuando se desee, la calidad puede ser mejorada, ya sea destilando el producto en un vacío o separando solamente una pequeña cantidad de la pre-colada de color, que hierve a una baja temperatura. Agua o vapor a unos 200°C pueden ser usados también para la separación de los componentes de colorantes que hierven a una baja temperatura. Un tratamiento de tierra de blanquear, aplicable a mezcla de ácidos grasos, puede ser también empleado para la decolorización.

25
30 Añadiendo ácido esteárico al ácido graso de aceite

.../...



5

químico de la madera (tall oil), como un standard interno, pudo verificarse, a base de un análisis gascromatológico, que no se producen cargas substanciales en la cantidad de ácido oleico bajo la influencia de la reacción del yodo, excepto en cuanto a la elaidinización, esto es, transformación en una trans-forma. En el gascromatograma, la cis-y la trans-forma no son distinguibles una de otra.

10

Al considerar la importancia de esta invención en términos del incremento de usos posibles del ácido graso de aceite químico de la madera, (tall oil), podemos establecer lo siguiente:

15

Al eliminar de los ácidos grasos del aceite químico de la madera (tall oil), los ácidos grasos con la estructura $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, se obtiene un producto con una composición que lo hace apropiado para su empleo, por ejemplo, como emulsificador de polimerización de caucho SBR. Si, para el uso, es deseable eliminar también del producto de reacción los ácidos grasos con una estructura dieno conjugada y producidos en el proceso de isomerización, ellos pueden ser fácilmente obligados a dismerizar, ya sea durante la isomerización o después de ella.

20

25

Un ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil) de acuerdo con la invención, puede ser usado como un material inicial en proceso de dimerización de ácidos grasos que han sido desarrollados para mezclas de ácidos grasos con alto contenido dieno conjugado, siendo la ventaja de ellos que tienen condiciones de reacción muy suaves.

30

Por otra parte, un ácido graso de aceite químico (tall oil), isomerizado de acuerdo con la invención, es aplicable muy probablemente en la industrial alquídica debido a sus buenas propiedades secantes.



5 Cuando la invención es aplicada a aceite químico de la madera (tall oil), en bruto, se ofrece una oportunidad para emplear la totalidad del proceso de destilación de aceite químico de la madera (tall oil), para la producción simultánea de ácido graso de aceite químico isomerizado y resina de aceite químico de madera (tall oil), desproporcionada de acuerdo con la invención.

10 Una materia prima relativamente económica y de fácil obtención, la resina de aceite químico de la madera (tall oil), puede ser transformada, desproporcionandola mediante un método sencillo y económico, según la invención, en un producto de alto nivel, apropiado para su uso como emulsificador de polimerización de caucho sintético.

15 Una resina de aceite químico de madera (tall oil), desproporcionado, fabricada de acuerdo con la invención, puede también ser usada muy bien como uno de los llamados soldadores en adhesivos líquidos, ya que permanece sin cristalizar en la mayoría de los disolventes, en los cuales una resina de aceite químico de la madera (tall oil), ordinaria, cristaliza inmediatamente.

20 Una aplicación importante es el tamaño libre de resina necesitado en la industria del papel. Tamaños con una estabilidad y tamaños de partículas de emulsión, casi del estandar de aquellos en tamaños fabricados a partir de la resina de goma, pueden ser producidos por, por ejemplo, el proceso de Dewoid de resina de aceite químico de la madera (tall oil), desproporcionada por el método de esta invención. Es sabido que la resina de aceite químico de madera (tall oil), no puede ser usada tal cual, para tamaño de resina libre, debido a su gran tendencia a la cristalización.

.../...



Ejemplos:

Ejemplo 1

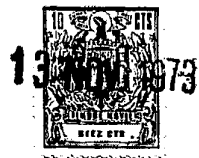
5 10.000 Kg. de resina de aceite quimico de la madera (tall oil), recién destilada a 200°C, fueron bombeados a un reactor de acero resistente al ácido, con un volumen bruto de 14m³ y provistos de una espiral refrigeradora oleo-térmica y un mezclador de áncora. La resina fue enfriada a 180-190°C, y 150Kg. de azufre granulado fueron añadidos a la resina, a un ritmo regular, en el curso de una hora. Después de esta adición, la temperatura de la resina fue elevada a 220°C, y mantenida así durante 2 horas. Unos 50 Kg. de sulfuro de hidrógeno fue liberado durante la reacción y conducido, por medio de un aparato de succión, a un lavador NaOH, donde se produjo una cantidad equivalente de sulfuro de sodio.

15 Seguidamente, fue llevada a cabo la primera fase del tratamiento de desodorización, conduciendo agua sobre la superficie de la resina en una cantidad de 100-150/h, hasta que la temperatura de la resina era de 160°C. Además, fue aplicada simultáneamente una refrigeración indirecta por medio de un serpentín refrigerador para acelerar el enfriamiento. El enfriamiento indirecto fue continuado hasta que la temperatura fue de 140°C. Se añadieron 15Kg. de yodo, (calidad refinada), a la resina, en una colada a 140°C. La temperatura se aumentó tan rápidamente como fué posible, a 220-225°C, manteniéndose así durante una hora.

25 Seguidamente fue llevada a cabo la segunda y más importante fase del tratamiento de desodorización, conduciendo 400 litros de agua sobre la superficie de la resina, en la cantidad de 150 litros/h. Con el fin de acortar el período total del proceso, la resina fue simultáneamente dejada enfriar desde 220°C a 160°C. La resina fue puesta en contenedo-

.../...

419896



res a 150°C, siendo el rendimiento 9.800 Kg. Durante todo el proceso fluía gas inerte dentro de la cámara de gas del reactor.

	<u>Analisis</u>	<u>Resina inicial</u>	<u>Producto final</u>
5	Valor ácido	155	157
	Valor de saponificación	170	165
	Contenido ácido resina (Linder-Persson),%	81	78
10	Insaponificables, %	5	8
	Acido abietico)		
	Acido neoabietico) % (gascromatografía)	50	0.0
	Acido palustrico)		
15	Acidos grasos con estructura -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-, %	4	0
	Anhidridos ácido resina, %	2	0
	Acidos hidroxidos, %	-	0.1
	Contenido de azufre, %	0.02	1.0
20	Color	WG-N	X-WW
	Punto de reblandecimiento (bola y anillo), °C	63	59
	Olor		aceptable

Ejemplo 2

25 100 gr. de ácido resina goma china, fueron colocados en un frasco de tres cuello provisto de un mezclador y un termómetro. La temperatura de la resina fue controlada a 190°C y 1,5 gramos de azufre fue añadido a la resina en el curso de media hora. Despues de la adición, la temperatura

30 de la resina fue llevada a 200°C y mantenida así durante 2 horas. La resina fue enfriada a 140°C, y 0,15 gr. de yodo fue añadido en una colada. La temperatura fue elevada a 220°C y mantenida así durante una hora. No se llevó a cabo desodo-

419896



rización.

	<u>Analisis:</u>	<u>Resina inicial</u>	<u>Producto final</u>
	Valor ácido	165	156
5	Contenido ácido resina, %	90	84
	Contenido ácido abietico, % (gascromatografia)		6
	Color	X-WW	M
	Punto de reblandecimiento, °C	80	72
10	Olor		inodoro

El producto contiene demasiado ácidos resina con una estructura dieno conjugada para ser usado como emulsificador de polimerización de caucho sintético. Notable es también el considerable decrecimiento en el valor ácido.

15 Ejemplo 3

La desproporción de una mezcla de resina de aceite químico de madera (tall oil) resina de goma (8 : 2) fue llevada a cabo exactamente como se ha indicado en el ejemplo 2.

	<u>Analisis:</u>	<u>Producto final</u>
	Valor ácido	156
	Valor saponificación	163
	Contenido ácido abietico, % (gascromatografia)	1,5
25	Color	WG-N
	Punto de reblandecimiento, °C	62

Sobre la base del analisis, el producto obtenido puede ser usado como emulsificador de polimerización de caucho sintético.

30 Ejemplo 4

La desproporción de resina de aceite químico de

.../...

419896



la madera (tall oil) fue llevada a cabo exactamente como se ha indicado en el ejemplo 2. Finalmente, el producto fue desodorizado añadiendo NaOH a la tasa de 3% (como una solución de agua al 50%) a la resina a 220°C.

5	<u>Analisis:</u>	<u>Producto final</u>
	Punto de reblandecimiento, °C	69
	Color	K-1
	Olor	Completamente inodoro.

10 Hagamos notar, respecto al color, que los ensayos de laboratorio no suelen dar tan buenos resultados como la producción real.

Ejemplo 5

15 100gr. de resina de aceite químico de madera (tall oil) fueron colocados en un frasco de tres cuellos, provisto de mezclador y termómetro. La temperatura de la resina fue controlada a 140°C. Una cantidad de 0,15gr. de jodo fue añadida a la resina en una colada. La temperatura de la resina fue elevada a 180° y 1,5gr. de azufre añadido a la resina en el curso de media hora. La temperatura fue elevada a 220 gr. 20 C y mantenida a este nivel durante 2 horas.

	<u>Analisis:</u>	<u>Resina inicial</u>	<u>Producto final</u>
	Valor ácido	156	156
	Contenido ácido resinoso, % (gascromatografia)	80	77
25	Contenido ácido abietico, 5 (gascromatografia)		trazas
	Color	M	WG-N
	Punto de reblandecimiento, °C	64	59
30	Olor (5% H ₂ O a 220°C sobre la superficie de la resina)		aceptable

.../...



El resultado es muy sorprendente puesto que según la patente alemana 1.205.530, por ejemplo, el uso simultáneo de azufre y yodo para la desproporcionación de la resina de goma, produjo un producto negro, parecido a la brea, sin valor alguno, que contenía una gran cantidad de insaponificables.

La ventaja de este método de fabricación es un proceso de periodo mas corto que el presentado en los ejemplos 1-4. Este método es especialmente aplicable a una producción en la cual la resina ha de ser fundida de un producto de recipiente.

Ejemplo 6

100 gr. de resina de aceite químico de la madera (tall oil), fueron colocados en un frasco de 3 cuellos provisto de un mezclador y un termómetro. La temperatura de la resina fue elevada a 120°C. Un total de 1,5 gr. de azufre, en tres coladas, y cinco minutos mas tarde 0,15 gr. de yodo, en una colada, fueron añadidos a la resina a la misma temperatura. La temperatura de la resina fue elevada a 220°C y mantenida así durante dos horas.

	<u>Analisis</u>	<u>Resina inicial</u>	<u>Producto final</u>
	Valor ácido	156	154
	Contenido ácido resinoso, %	80	76
	Contenido ácido abietico, % (gascromatografía)		trazas
	Color	M	I-H
	Punto de reblandecimiento, °C	64	61

Incluso este método de producción rinde un producto utilizable, aunque su color queda mas oscuro que de costumbre.

Ejemplo 7

1,5 gr. de azufre fueron añadidos a una mezcla de resina de aceite químico de la madera (tall oil) y ácido graso de



aceite química de la madera (tall oil), (87 : 13) a 190°C. La mezcla fue calentada durante 2 horas a 220°C. Una cantidad de 0,15gr. de yodo fue añadida a la mezcla de reacción a 140°C y siendo dejada reaccionar durante una hora a 220°C.

5 El valor ácido del producto obtenido fue de 163, su contenido de ácido resinoso 70%, de color WG, y punto de reblandecimiento 36°C. El muy repulsivo olor del producto desapareció durante el lavado con agua (5% de agua a 220-200°C).

10 Un análisis gascromatigráfico indicaba que la desproporción de los ácidos resinosos había tenido lugar completamente y los ácidos grasos, con estructura del grupo $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$, habían sido eliminados prácticamente cuantitativamente.

15 Cuando el experimento fue repetido con mezclas en las que la proporción de resina de aceite químico de la madera (tall oil), ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), era de 75%:25 y 50 : 50, las anteriores reacciones relativas a la resina y a los ácidos grasos, eran también prácticamente cuantitativas.

20 El método hace posible la fabricación de una mezcla de ácido resina ácido graso, apropiada para su uso como emulsificador de polimerización para caucho.

Ejemplo 8

25 0,125 gr. de yodo fue añadido a 100gr. de resina de aceite químico de la madera (tall oil), reforzada con 1% de ácido fumárico de acuerdo con la reacción Diels-Alder a 140°C y 1.75gr. de azufre fue añadido a 180°C, después de lo cual la mezcla de reacción fue calentada durante 2 horas a 220°C.

30 El valor ácido del producto obtenido fue 164, su contenido de ácido resinoso 81%, color N, y punto de reblandecimiento 66°C. Un análisis gascromatográfico indicaba que los

419896



ácidos resinosos con un sistema dieno conjugado habiah sido eliminados completamente. El repulsivo olor del producto desapareció durante el lavado con agua (3% de agua a 220°C).

5 Un resultado similar fue obtenido cuando la fumarización fue llevada a cabo simultaneamente con la desproporción de reacción o entre las reacciones de azufre y del yodo. Este ejemplo probaba solamente el hecho, natural como tal, de que la desproporción de resina de aceite químico de la madera (tall oil), tiene lugar por el método según la invención, incluso en mezclas de resina de aceite químico de la madera (tall oil), de las cuales, parte de los ácidos resinosos con un sistema conjugado de enlace doble, ha sido eliminada por alguna otra reacción conocida como tal (Diels-Alder reacción, tratamiento para formaldehído, etc.).

15 Un ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), con el siguiente analisis, fue usado en los subsiguientes experimentos:

	Valor ácido	194
	Contenido de ácido resinoso, %	1,5
20	Insaponificables, %	2,8
	Valor yodo (Wijs, una hora)	154
	Color, Garner	5
	Indice de refracción de la luz, n_D^{25}	1.4720
25	Punto de oscuridad, °C	-10
	Composición ácido graso, analisis gascromatografico, (EGSS-X en la columna): %	
	Acidos saturados (ácidos palmiticos y esteáricos)	2
	Acidos oleicos	35
30	Acido cis-5,9-octadecadienoicos	2
	Acido linoleico	41
	Acido cis-5,9,12-octadecatrineico	12



Ejemplo 9

5 En la siguiente tabla se compilan los resultados de experimentos de la isomerización de ácidos grasos de aceite químico de la madera (tall oil), con azufre y yodo, ya sea simultaneamente (A) o en dos reacciones sucesivas (B). La temperatura de reacción fue de 220° en todos los experimentos. El periodo de reacción fue de dos horas cuando los catalizadores fueron usados simultaneamente y de dos horas para el azufre y una hora para el yodo, cuando fueron usados sucesivamente.

Expmto. numero	S %	I ₂ %	Valor Acido	Valor Yodo (Wijs)	Acido Linoleico/oleico	n _D ²⁵	Punto oscuridad °C	Dieno conjugado %
(X) TOFA	-	-	194	154	1,1	1,4720	-10	8
1 A	0,50	0,05	194	135	0,65	1,4766	+ 8	20
2 A	0,75	0,15	192	98	0,04			
3 A	1,0	0,10	193	110	0,10	1,4794	+ 12	32
4 A	1,0	0,125	193	97	0,03			
5 B	1,5	0,15	191	90	0,01			36
6 B	2,0	0,10	189	113	0,07			

(X), TOFA = ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil).

25 La razón entre los vértices de los esterés de metilo de ácidos linoleicos y oleicos obtenidos en el gascromatograma del producto de reacción, ha sido usada como medida ilustrativa de la isomerización. Esta razón es 1.1 en el ácido graso de aceite químico de la madera original (tall oil), y corresponde, con bastante precisión, a la razón entre las cantidades de dichos ácidos. La cantidad de ácido oleico --

30 (35%) o mas bien la cantidad total de ácidos oleicos y elaidico, (aparece en el mismo vértice en un gascromatograma),

.../...



permanece prácticamente inalterada en la reacción.

Los ácidos linoleicos y cis-5,9,12-octadecatríneicos, son casi cuantitativamente eliminados por la isomerización. Puede observarse, como detalle interesante, que el ácido ---
 5 cis-5,9,-octadecadecíneico (3) presente en el gascromatograma entre los ácidos oleicos y linoleicos y que contienen el grupo estructural $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$, parece aparentemente permanecer inalterable en la reacción de isomerización. Respec
 10 tivamente, el doble enlace en posición 5 en el ácido cis-5,9,12-octadecatríneico, permanecerá lo mas probable inalterable en la reacción.

La siguiente tabla ilustra la importancia de la temperatura de reacción en la isomerización. Los catalizadores
 15 (azufre 1,5% y yodo 0,15 por cien) fueron añadidos al ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil) a 25°C y el periodo de reacción fue de dos horas.

Experimento numero	Temperatura de reacción °C	Acido lino-leico/oleico
7 A	150	0,73
7 A	185	0,45
9 A	220	0,02

Acido graso de aceite químico de la madera (tall oil) isomerizado con un catalizador azufre/yodo, fue destilado al
 25 vacio con el fin de mejorar su color y olor, sin usar, sin embargo, una columna de fraccionamiento. Así, por ejemplo, al destilar la colada experimental 2 A, bajo un presión de 4 mm Hg, el rendimiento fue 4% oscuro en pasada directa, con un mal olor y 74% de producto, con un olor y color aceptables (valor ácido 194, valor yodo 97, y color 8 unidades Garner).

Ejemplo 10

3 gr. de azufre fueron añadidos a 100gr. de aceite



químico de la madera bruto (tall oil), (valor ácido 136, contenido ácido resina 39%) a 180°C en el curso de una hora. La mezcla fue calentada a 220°C durante dos horas. La temperatura fue rebajada a 130°C, y 0,20gr. de yodo fue añadido a la mezcla. La temperatura fue elevada a 220°C siendo calentada la mezcla durante 1,5 horas a dicha temperatura.

Un análisis gascromatografico del producto indicaba que en la fase de ácido graso, los ácidos grasos con una estructura -CH=CH-CH₂-CH=CH- (ácidos linoleicos, cis-5,9,12-otadecatríneicos, y cis-5,11,14-eicosatríneicos) (4), habían sido casi completamente eliminados, y en la fase de ácido resina, los ácidos con una estructura dieno conjugada (ácidos abieticos, neobieticos y palustricos), se habían vuelto casi completamente desproporcionados. Durante la reacción, el valor ácido del aceite químico de la madera bruto, (tall oil), disminuyó a 130 y su contenido de ácido resina a 36%.

Ejemplo 11

La siguiente tabla contiene los resultados de la isomerización de ácido graso de aceite químico de la madera, (tall oil) con solamente un catalizador de azufre. El azufre fue añadido al ácido en cuestión a 180°C y la reacción efectiva tuvo lugar a 220°C durante dos horas.

<u>Experimento numero</u>	<u>S %</u>	<u>Valor Acido</u>	<u>Valor yodo</u>	<u>Acido linoleico/oleico</u>
10	0,85	193	149	0,95
11	2,0			0,53
12	4,0	186	120	0,15

La colada experimental 12 fue destilada bajo una presión de 7 mm Hg., con el fin de mejorar su color y olor, sin usar, sin embargo, columna de fracción:

.../...



	<u>Fracción 1</u>	<u>Fracción 2</u>
Temperatura de destilación, °C	180-215	215-235
Cantidad, %	75	14
Valor ácido	190	174
5 Valor yodo (Wijs)	115	120
Razón ácido linoleico/oleico	0,13	0,10
Dieno conjugado (UV), %	16	
Color, Garner	10	16
Indice refractivo luz n_D^{25}	1.4791	
10 Punto oscuridad, °C	+ 13	
Contenido azufre, %	2,4	

Ejemplo 12

La siguiente tabla contiene resultados de la isomerización con solamente un catalizador yodo, de ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil). El yodo fue añadido al ácido en cuestión a 25°C y la temperatura de reacción fue de 220°C.

<u>Expmnt. numero</u>	<u>I₂</u>	<u>Periodo de reacción, h</u>	<u>Valor ácido</u>	<u>Valor yodo (Wijs)</u>	<u>Acido lino- leico/oleico</u>
20 13	0,10	1			0,66
14	"	2			0,48
15	"	3	193	130	0,32
16	0,20	1			0,14
17	"	2			0,09
18	"	3	193	106	0,07
19	0,40	1			0,06
20	"	2	191	101	0,03
21	0,15 ^{x)}	1	192	140	0,70

25 ^{x)} Yodo fue añadido en una colada a 140°C.

La siguiente tabla ilustra la importancia de la temperatura de reacción en la isomerización con un catalizador yodo, de ácido graso de aceite químico de la madera, (tall oil). El yodo fue usado en la proporción de 0,3% de la cantidad de ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil) y añadido a 25°C. El periodo de reacción una hora.



Experimento numero	Temperatura de reacción °C	Acido linolei- co/oleico
22	150	0,40
23	185	0,25
24	220	0,07

Un analisis gascromatografico indicaba que los ácidos linoleicos y cis-5,9,12-octadecatríneico, que vuelven cuantitativamente transformados en sus respectivos isómeros conteniendo una estructura dieno conjugada. Por otra parte, pudo detectarse una suave dimerización térmica de los ácidos conjugados producidos en la reacción según el gascromatograma. El ácido cis-5,9-octadecadienoico presente, en el gascromatograma entre los ácidos oleicos y linoleicos, parece permanecer inalterado en la reacción. En el gascromatograma de un ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), completamente isomerizado, hay habitualmente en la punta del ácido linoleico un pequeño doble vértice del cual no se puede decir con certeza si es realmente ácido linoleico o algún otro componente que está cubierto por ácido linoleico en el ácido graso de aceite químico inicial. En la isomerización de un ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), al cual se había añadido ácido estearico como standar interno, se pudo probar que la cantidad total de ácidos oleico y oleico permanece inalterada en la isomerización de yodo.

La colada experimental 20 fue destilada bajo una presión de 5 mm Hg. sin embargo, sin usar columna de fraccionamiento fue tomado 4% oscuro pasada directa (80-175°C). El rendimiento del destilado efectivo (175-212°C) fue de 81% y su analisis como sigue:

Valor acido	194
Valor yodo (Wijs)	103
Color, Garner	6

.../...



Razón ácido linoleico/ácido oleico	0,02
Coefficiente refracción luz, n_D^{25}	1.4740
Punto de oscuridad, °C	+13

Ejemplo 13

5 0,175 gr. de yodo y 4gr. de tierra de blanquear (PH 5,7) fueron añadidos a 100gr. de ácido graso de aceite de la química de la madera (tall oil), La temperatura de la mezcla fue elevada a 210°C, y fue dejada reaccionar durante 2 horas a dicha temperatura.

10 La viscosidad del ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil) (30 cp) aumentó bajo la influencia de la reacción a aproximadamente 200 cP. Un análisis gascromatógrafico indicaba que, aproximadamente 80% de los ácidos linoleico y cis-5,9,12-octadecatríneicos, habían sido eliminados y que la masa de los ácidos conjugados producidos se había vuelto, además, dimerizada:

15 En un segundo experimento, 0,05% de ácido paratolueno sulfónico fue añadido como catalizador ácido a una colada experimental 18, producida mediante isomerización yodo, y la
 20 mezcla fue calentada durante 2 horas a 240°C. La viscosidad del producto final era de 230 cP. Un análisis gascromatografico indicaba que la mayor parte de los ácidos grasos conjugados habían sido dimerizados:

NOTA REIVINDICATORIA
=====

25 1.- Método para la isomerización de ácidos grasos que contengan una estructura dieno aislada (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) y/o ácidos resinosos desproporcionantes que contienen una estructura dieno conjugada, poniendolos en contacto con sulfuro y/o yodo a una temperatura elevada, caracterizado porque
 30 la mezcla de ácidos es tratada con una proporción de sulfuro



como máximo, 5% por peso y/o una proporción de yodo de, como máximo 0,4% al peso, a una temperatura de unos 180-250°C.

5 2.- Método según la reivindicación 1 para la isomerización de mezclas de ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos/resinosos, tales como ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), caracterizado porque la mezcla ácida es tratada a 210-230°C con una proporción de 0,1-2% de sulfuro y 0,05-0,2% de yodo, ya sea simultáneamente o en dos reacciones sucesivas.

10 3.- Método según la reivindicación 1 caracterizado porque el ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil), es tratado a 210-230°C con 0,2-0,3% de yodo.

15 4.- Método según la reivindicación 1 caracterizado porque el ácido graso de aceite químico de la madera (tall oil) es tratado a 210-230°C con 0,2-0,3% de yodo.

20 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite bruto químico de la madera (tall oil) es tratado a 210-230°C con 2-4% de sulfuro y 0,15-0,3% de yodo, ya sea simultáneamente o en dos reacciones sucesivas, y la mezcla de reacción obtenida es alimentada a un proceso de destilación de aceite químico de la madera (tall oil), de manera conocido como tal, en cuyo caso, los productos obtenidos son un ácido isomerizado graso de aceite químico de la madera (tall oil) y una resina desproporcionada o una mezcla de ambos.

25 6.- Método según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la destilación al vacío, la separación de agua o vapor, y un tratamiento de tierra de blanqueo son usados, ya sea alternativamente o para suplementarse entre sí, para mejorar el olor y el color del producto de reacción.

30 7.- Método según la reivindicación 1 para desproporcio-

.../...



5

10

15

20

25

nar mezclas ácidas resinosas o mezclas de ácidos grasos/resinosos, tales como resina de aceite químico de la madera, (tall oil), caracterizado porque la mezcla ácida es tratada con 0.1-5% por peso de sulfuro y yodo 0.01-0.4% por peso, ya sea simultáneamente o en dos reacciones sucesivas a 180-250°C y en que, el olor del producto, que es como tal muy fuerte y repulsivo y que ha sido producido por el efecto conjunto del sulfuro y el yodo, es eliminado mediante limpieza por agua o vapor a 150-250°C, ya sea después de cada fase de reacción o solamente al final del proceso o, alternativamente, por la adición al producto, a 150-250°C, de alcalí hidroxido o alcalí carbonato, 0.1-5% por peso,

8.- Método según la reivindicación 7, para disminuir la cantidad total del ácido de resinas, con una estructura dieno conjugada y presente en la resina de aceite químico de la madera, (tall oil), al valor 0-2%. caracterizado porque la mezcla de ácido es tratada con sulfuro de 1.5-2% por peso y yodo 0.1-0.15% por peso, siendo las temperaturas de reacción 180-230°C para el sulfuro y 210-250°C para el yodo, cuando los catalizadores son usados sumultáneamente.

9.- "METODO PARA LA ISOMERIZACIÓN DE ACIDOS GRASOS QUE CONTENGAN UNA ESTRUCTURA DIENO AISLADA Y/O ACIDOS RESINOSOS DESPROPORCIONANTES QUE CONTIENEN UNA ESTRUCTURA DIENO CONJUGADA", de conformidad en un todo en lo esencial u fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria consta de TREINTA Y TRES hojas, escri-

41989613



tas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid. 13 NOV. 1973

Por autorización de la interesada.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the text 'Por autorización de la interesada.' The signature is highly cursive and difficult to decipher, but it appears to be a personal name.