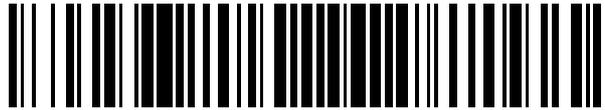


19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: &\* (+ '&' )

21 Número de solicitud: 201790018

51 Int. Cl.:

C09F 1/04 (2006.01)

C09D 193/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

% '9\$"&\$%

30 Prioridad:

% '9\$"&\$% '6 F%&\$% (\$&) \* +/4+

43 Fecha de publicación de la solicitud:

&\$'9\$"&\$%+

71 Solicitantes:

F9G-B5 G'6 F5 G=@-B8I GHF-5 '9'7 CA9F7-€

@H5 'f/\$\$"\$i L

9gfUXUAi b]WdU'A UbXi f]'G-c'6 Ybhc'?'a '%\$'79D

% +, \$\$\$\$'A UbXi f]žG-c'6 Ybhc'6 F

72 Inventor/es:

: 9FF9-#5 ž>cgY'D]bhc'8 UFcW U>cf[ Y

74 Agente/Representante:

@B5 ; 9' ; CBNâ @NžFUžY

54 Título: DfcWgc'XY'cVhYbW]Cb'XY[ ca UfYg]bU\ ]Xfc[ YbUXUmdfcXi W'cg'cVhYb]Xcg'UfUj fg'XY a ]ga c

57 Resumen:

La presente patente de invención se refiere a un proceso de obtención de goma resina hidrogenada y productos obtenidos a través del mismo, perteneciente al área química, particularmente un proceso de hidrogenación parcial catalítica de la goma resina de brea (colofonia), derivada de Pinus Elliotti y Pinus Tropicalis, en la obtención de una brea menos susceptible a la oxigenación y de una trementina rica en pineno, utilizándose catalizadores de paladio y de níquel. El invento atiende al mercado de resinas y derivados de brea, el cual tiene una demanda actual de productos de coloración más clara, los cuales son más atractivos para el consumidor final de sus productos, siendo más resistentes a las oxidaciones por degradación térmica e intemperies naturales, y atendiendo también al mercado de fragancias, ya que la producción de pineno ofrece nuevas alternativas sintéticas diferentes de las encontradas con el uso del alfa y beta pineno. La presente invención presenta un proceso de obtención de goma resina hidrogenada y productos obtenidos a través del mismo, a través del cual la brea hidrogenada es obtenida a través de la hidrogenación a 20 - 30 bar H<sub>2</sub> de goma resina derivada de Pinus Elliotti y Pinus Tropicalis.

9G'&\* (+ '&' ) '5&

## DESCRIPCIÓN

Proceso de obtención de goma resina hidrogenada y productos obtenidos a través del mismo

5

### **Campo de la invención**

La presente patente de invención se refiere a un proceso de obtención de goma resina hidrogenada y productos obtenidos a través del mismo, perteneciente al área química, particularmente un proceso de hidrogenación parcial catalítica de la goma resina de brea (colofonia) derivada de *Pinus Elliotti* y *Pinus Tropicalis*, en la obtención de una brea menos susceptible a la oxigenación y de una trementina rica en pineno, utilizando catalizadores de paladio y de níquel.

15 El invento atiende al mercado de resinas y derivados de brea, el cual tiene una demanda actual de productos de coloración más clara, los cuales son más atractivos para el consumidor final de sus productos, siendo más resistentes a las oxidaciones por degradación térmica e intemperies naturales, y atendiendo también al mercado de fragancias, ya que la producción de pineno ofrece nuevas alternativas sintéticas diferentes de las encontradas con el uso del alfa y beta pineno.

20

### **Antecedentes de la técnica**

Brea y trementina son productos obtenidos de la extracción de goma de los árboles de pino (*Pinus*). En estos árboles se hacen surcos y, así como el látex de los árboles de caucho, se recoge la goma proveniente de estos surcos.

25

La goma obtenida de los pinos (*Pinus*) es entonces destilada, momento en el cual se separan las fracciones ligeras (más volátiles) y pesadas (menos volátiles) de la goma. La fracción ligera es conocida como trementina y es rica en alfa-pineno y beta-pineno, que son productos utilizados por ejemplo en la producción de aceite de pino, para uso en productos de limpieza. También son utilizados en el segmento de fragancias, entre otras finalidades. La fracción pesada es conocida como brea (colofonia) que a temperatura ambiente se presenta como un sólido de color amarillento a ámbar. La brea está compuesta principalmente de ácidos resínicos, en los cuales se destacan los ácidos abiético, pimárico, levopimárico, palústrico, isopimárico, dehidroabiético y neoabiético, los cuales tienen, en su

35

estructura, enlaces dobles susceptibles de sufrir oxidación del aire y producir el oscurecimiento de color de brea y sus derivados en sus aplicaciones industriales.

Normalmente en un proceso de hidrogenación, la brea es disuelta en disolventes orgánicos, como por ejemplo el tolueno y el etanol, e hidrogenada a presiones elevadas (40-130 bar  $H_2$ ) con la finalidad de reducir estos enlaces dobles y hacerlos inertes a la acción del oxígeno del aire. Después del proceso de hidrogenación, la mezcla brea más disolvente es destilada para separar el disolvente orgánico y la brea hidrogenada recogida.

10 El proceso de hidrogenación hace que la coloración de la brea (ahora rica en ácido tetrahidroabiético, totalmente hidrogenado) se quede menos amarillenta, dejándola bastante atractiva para la industria de resinas y derivados (productos más claros son más deseados por el marketing de las empresas).

15 Debido a su compleja mezcla de isómeros y algunas impurezas, la hidrogenación de la brea es particularmente complicada. Las impurezas (azufre proveniente de la extracción de la goma, por ejemplo) contribuyen al oscurecimiento y envenenan el catalizador. Durante la hidrogenación, la brea puede sufrir descarboxilación (pérdida de  $CO_2$ ) e isomerización, y estas reacciones son competitivas con las de hidrogenación. La descarboxilación conduce a una pérdida de acidez y la isomerización lleva a isómeros (cambios en la estructura de la molécula) resistentes a la hidrogenación.

Como parte del estado de la técnica, existen algunas patentes tales como CN 102453435, CN 102070988, JP 2145668 y US 0150778, las cuales se refieren a procesos de hidrogenación de la brea; sin embargo, implican presiones elevadas (40-130 bar de presión de hidrógeno), lo que conlleva procesos caros y peligrosos. Caros porque necesitan de reactivos bastante espesos para soportar las elevadas presiones y peligrosos debido a la alta presión de hidrógeno, que es un gas inflamable. De esta manera, los procesos que utilizan presiones reducidas son altamente deseados por las industrias.

30 Además de esto, como se indicó anteriormente, en la mayoría de los procesos se usan disolventes orgánicos derivados de petróleo para disolver la brea, que es una resina sólida a temperatura ambiente, lo que hace muy complicado su uso directo en el proceso, porque tendría que mantenerse caliente durante todo el tiempo, causando un gran gasto energético y, en consecuencia, el encarecimiento del proceso, para que se vuelva fluida y fácil de trabajar.

El uso de disolventes orgánicos derivados de petróleo en procesos industriales es algo que debe ser evitado, porque vuelve peligroso el proceso, tanto para el proceso en sí como para los empleados involucrados directamente en él. El tolueno, que es bastante utilizado, es un buen disolvente para la brea; sin embargo, puede causar dependencia cuando es inhalado con frecuencia (el tolueno es utilizado en la cola de zapatero, por ejemplo). Además de esto, el tolueno es obtenido del petróleo, una materia prima no renovable.

Con relación al catalizador utilizado en el proceso, existen algunas patentes, tales como US 0150778 y US 6755963; sin embargo, ninguna de ellas es financieramente atractiva para ser utilizada en procesos industriales. Actualmente los catalizadores más utilizados son los de paladio (Pd), por proporcionar buenos resultados; sin embargo, como son caros, también se utilizan catalizadores de níquel (Ni), debiéndose verificar la relación coste/beneficio del proceso involucrado.

Además de esto, la presente patente de invención tiene como objetivo el uso directo de la goma, lo cual se muestra como una excelente alternativa, ya que la trementina actúa como un disolvente natural para el proceso, no siendo necesario adicionar disolventes no renovables. Además de esto, el uso de productos renovables es una tendencia creciente en todo el mundo.

### **Exposición de la invención**

La presente invención expone un proceso de obtención de goma resina hidrogenada y productos obtenidos a través del mismo, a través del cual la brea hidrogenada es obtenida por la hidrogenación a 20 - 30 bar  $H_2$  de goma resina derivada de *Pinus Elliotti* y *Pinus Tropicalis*.

### **Descripción detallada de la invención**

El proceso de obtención de goma resina hidrogenada comprende las siguientes etapas:

- 1.- se agrega 98 - 99,9% de goma resina, derivada de *Pinus Elliotti* o *Tropicalis*, a un reactor, junto con 0,1 - 2% m/m de catalizador Pd/C 5% o Ni/C 21%;
- 2.- se cierra el reactor y se inicia la agitación mecánica;

3.- se purga el hidrógeno tres veces, con la finalidad de agotar el oxígeno de dentro del reactor, y se mantiene la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

5 4.- se calienta el reactor (a través de electricidad, aceite térmico, etc.) elevándose la temperatura hasta 60 °C, y se mantiene la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

5.- después de alcanzar las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantiene durante una hora;

10

6.- seguidamente se calienta el reactor, elevándose la temperatura a 200 °C, y se mantiene la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>, corrigiéndola en caso necesario;

7.- después de alcanzar las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantiene durante 3 horas más;

15

8.- después de las 3 horas de reacción, el reactor se refrigera (por medio de agua de refrigeración, etc.) hasta alcanzar la temperatura ambiente;

20 9.- después de alcanzar la temperatura ambiente, el reactor se despresuriza y la agitación se apaga;

10.- se recoge el contenido del reactor (goma hidrogenada);

25 11.- la goma hidrogenada obtenida se filtra para separar el catalizador, utilizándose placas metálicas filtrantes;

12.- la goma hidrogenada y filtrada se destila en una columna de destilación, separándose la trementina hidrogenada (en su mayoría pineno) y la brea hidrogenada.

30

A través del proceso descrito anteriormente, se obtienen los siguientes productos:

- Trementina hidrogenada que contiene 70,0 - 80,0% de pineno.

35 - Brea hidrogenada que contiene ácido tetrahydroabiético entre 30,0 - 55,0% y ácido dehidroabiético entre 10,0 - 30,0%, entre otros.

### Ejemplo de obtención

A continuación serán mostrados dos ejemplos de obtención del invento, con la finalidad de  
5 ilustrar la viabilidad práctica, sin limitar el alcance del invento.

#### Ejemplo 1

Proceso de obtención de goma resina hidrogenada con el uso de goma resina *Tropicalis*:

10

1.- se agregaron 69,3 g de goma resina a un reactor, junto con 0,7 g de catalizador Pd/C  
5%;

2.- se cerró el reactor y se inició la agitación mecánica;

15

3.- se purgó hidrógeno tres veces, con la finalidad de agotar el oxígeno de dentro del  
reactor, y se mantuvo la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

20

4.- se calentó el reactor, a través de electricidad, elevándose la temperatura hasta 60 °C, y  
se mantuvo la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

5.- después de cumplir las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantuvo  
durante una hora;

25

6.- seguidamente se calentó el reactor, elevándose la temperatura a 200 °C, y se mantuvo la  
presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

7.- después de alcanzar las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se  
mantuvo durante 3 horas más;

30

8.- después de las 3 horas de reacción, el reactor se refrigeró con agua de refrigeración  
hasta alcanzar la temperatura ambiente;

35

9.- después de alcanzar la temperatura ambiente, el reactor se despresurizó y la agitación  
se apagó;

10.- se recogió el contenido del reactor (goma *Tropicalis* hidrogenada);

11.- la goma hidrogenada obtenida se filtró para separar el catalizador, utilizándose placas metálicas filtrantes;

5

12.- la goma *Tropicalis* hidrogenada y filtrada se destiló en una columna de destilación, separándose la trementina hidrogenada de la brea hidrogenada.

A través del ejemplo descrito anteriormente, se obtuvieron los siguientes productos:

10

- Trementina hidrogenada conteniendo 80% de pineno.

- Brea hidrogenada conteniendo 40,0 - 55,0% de ácido tetrahydroabiético (totalmente hidrogenado) y 10,0 - 15,0% de ácido dehidroabiético (parcialmente hidrogenado).

15

#### ANÁLISIS COMPARATIVO DEL RESULTADO

Se obtuvieron los siguientes resultados:

<b>ácido</b>	<b>antes de hidrogenar</b>	<b>después de hidrogenar</b>
dehidroabiético	4,0 - 7,0%	10,0-15,0%
tetrahydroabiético	—	40,0 - 55,0%

<b>trementina</b>	<b>antes de hidrogenar</b>	<b>después de hidrogenar</b>
alfa, beta pineno	70,0 - 80,0%	—
pineno	—	70,0 - 80,0%

20

El índice de yodo (medida indirecta del % de hidrogenación) para la brea hidrogenada fue de 75,8, un número mucho menor que el encontrado en la brea de inicio, que es de 163,4, dando un % de hidrogenación de aproximadamente el 54%, compatible con un brea parcialmente hidrogenada (30 - 75%).

25

La brea obtenida es de color Gardner 2 a 4, con 50% de toluol, y acidez de 145 mg/KOH.

Ejemplo 2

Proceso de obtención de la goma resina hidrogenada utilizando goma resina *Elliotti*:

- 5 1.- se agregaron 68,6 g de goma resina a un reactor, junto con 1,4 g de catalizador Ni/C 21%;
- 2.- se cerró el reactor y se inició la agitación mecánica;
- 10 3.- se purgó hidrógeno tres veces, con la finalidad de agotar el oxígeno de dentro del reactor, y se mantuvo la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;
- 4.- se calentó el reactor, a través de electricidad, elevándose la temperatura hasta 60 °C, y se mantuvo la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;
- 15 5.- después de cumplir las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantuvo durante una hora;
- 6.- seguidamente se calentó el reactor, elevándose la temperatura a 200 °C, y se mantuvo la
- 20 presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;
- 7.- después de alcanzar las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantuvo durante 3 horas más;
- 25 8.- después de las 3 horas de reacción, el reactor se refrigeró con agua de refrigeración hasta alcanzar la temperatura ambiente;
- 9.- después de alcanzar la temperatura ambiente, el reactor se despresurizó y la agitación se apagó;
- 30 10.- se recogió el contenido del reactor (goma *Elliotti* hidrogenada);
- 11.- la goma hidrogenada obtenida se filtró para separar el catalizador, utilizándose placas metálicas filtrantes;
- 35 12.- la goma *Elliotti* hidrogenada y filtrada se destiló en una columna de destilación,

separándose la trementina hidrogenada de la brea hidrogenada.

A través del ejemplo descrito anteriormente, se obtuvieron los siguientes productos:

- 5 - Trementina hidrogenada conteniendo 70 - 80% de pineno.
- Brea hidrogenada conteniendo 32,0 - 40,0% de ácido tetrahidroabiético (totalmente hidrogenado) y 20,0 - 26,0% de ácido dehidroabiético (parcialmente hidrogenado).

10 ANÁLISIS COMPARATIVO DEL RESULTADO

Se obtuvieron los siguientes resultados:

ácido	antes de hidrogenar	después de hidrogenar
dehidroabiético	3,0%	20,0 - 26,0%
tetrahidroabiético	—	32,0 - 40,0%

trementina	antes de hidrogenar	después de hidrogenar
alfa, beta pineno	70,0 - 80,0%	—
pineno	—	70,0 - 80,0%

- 15 El índice de yodo (medida indirecta del % hidrogenación) para la brea hidrogenada fue de 66,2, un número mucho menor que el encontrado en la brea de inicio, que es de 251,9, dando un % de hidrogenación de aproximadamente 73%, compatible con un brea parcialmente hidrogenada (30 - 75%).
- 20 La brea obtenida es de color Gardner 2 a 4, con 50% toluol, y acidez de 145 mg/KOH.

Ventajas obtenidas con el invento

- 25 Con el proceso obtenido de esta manera, se obtienen las siguientes y extraordinarias ventajas:

- Uso de menor presión de hidrogenación, proporcionando más seguridad en el proceso de

obtención de brea hidrogenada, y costos involucrados.

- Uso directo de la goma, sin necesidad de mezclar con otro disolvente, en detrimento del uso de la brea disuelta en disolventes no renovables (tolueno, por ejemplo).

5

- Obtención de pineno directamente de la trementina, el cual puede ser utilizado como precursor en la industria de perfumería.

El alcance de la presente patente de invención no debe limitarse a los ejemplos, sino a los  
10 términos definidos en las reivindicaciones y sus equivalentes.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de obtención de goma resina hidrogenada, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

5

1.- se agrega 98 - 99,9% de goma resina a un reactor, junto con 0,1 - 2% m/m de catalizador;

2.- se cierra el reactor y se inicia la agitación mecánica;

10

3.- se purga el hidrógeno tres veces, con la finalidad de agotar el oxígeno de dentro del reactor, y se mantiene la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

4.- se calienta el reactor, elevándose la temperatura hasta 60 °C, y se mantiene la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>;

15

5.- después de alcanzar las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantiene durante una hora;

20

6.- seguidamente se calienta el reactor, elevándose la temperatura a 200 °C, y se mantiene la presión a 20 - 30 bar H<sub>2</sub>, corrigiéndola en caso necesario;

7.- después de alcanzar las condiciones mencionadas anteriormente, la reacción se mantiene durante 3 horas más;

25

8.- después de las 3 horas de reacción, el reactor se refrigera hasta alcanzar la temperatura ambiente;

9.- después de alcanzar la temperatura ambiente, el reactor se despresuriza y la agitación se apaga;

30

10.- se recoge el contenido del reactor (goma hidrogenada);

11.- la goma hidrogenada obtenida se filtra para separar el catalizador, utilizándose placas metálicas filtrantes;

35

12.- la goma hidrogenada y filtrada se destila en una columna de destilación, separándose la trementina hidrogenada (en su mayoría pineno) y la brea hidrogenada.

5 2. Proceso de obtención de goma resina hidrogenada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la goma resina es derivada de *Pinus Elliotti* o *Tropicalis*.

3. Proceso de obtención de goma resina hidrogenada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es de paladio - Pd/C 5% o de níquel - Ni/C 21%.

10

4. Proceso de obtención de goma resina hidrogenada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento del reactor es a través de electricidad, aceite térmico.

15 5. Proceso de obtención de goma resina hidrogenada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la refrigeración del reactor es a través de agua de refrigeración.

6. Productos caracterizados porque están obtenidos a través del proceso según la reivindicación 1 en el cual se obtiene:

20 - trementina hidrogenada conteniendo de 70,0 - 80,0% de pineno,

- brea (colofonia) hidrogenada conteniendo ácido tetrahydroabiético entre 30,0 - 55,0% y ácido dehidroabiético entre 10,0 - 30,0 %, entre otros.