

303733

- 2 -

3



- Es conocida la producción de resinas termo-
fraguables mediante reacción de una poliamida derivada
de una poliamina polialquilénica y un carboxílico di-
básico alifático saturado con epiclorohidrina. Es co-
nocida también la producción de resinas poliamidas
5. epoxidadas mediante reacción de un ácido alifático
insaturado policarboxílico y/o un ácido aromático poli-
carboxílico con una poliamina alquilénica que tenga
por lo menos dos grupos aminos primarios y por lo menos
10. un grupo amino secundario para formar una poliamida, y
luego la reacción de la poliamida con una halohidrina
soluble o dispersable en agua, que contenga un grupo
epoxilo.

- Hemos observado la posibilidad de producir
15. resinas especialmente útiles mediante el empleo de una
serie particular de ácidos dicarboxílicos heterocíclicos
y, de acuerdo con la presente invención, un procedi-
miento de producción de una resina termofraguable
catiónica comprende la reacción de un ácido carboxílico
20. dibásico heterocíclico, producido por reacción de ácido
itaconico con una diamina alquilénica o arilénica, con
una poliamina polialquilénica, para producir una poli-
amida soluble en agua, y la reacción de la poliamida
con epiclorohidrina. Los productos pueden emplearse
25. para comunicar resistencia a la humedad al papel y me-
jorar la unión de revestimientos, particularmente re-
vestimientos impermeables a la humedad, de película
celulósica regenerada.

- Un ácido carboxílico dibásico heterocíclico,
30. particularmente adecuado es el producido mediante la

373783

- 4 -



reacción se continua preferiblemente hasta un completamiento sustancial, para la obtención de los mejores resultados.

5. Cuando se lleva a cabo la reacción, la cantidad de ácido itacónico y diamina alquilénica o ari-
lénica empleados es preferiblemente tal que el resul-
tante ácido dibásico reaccione de modo sustancialmente
completo con los grupos aminos primarios de la poli-
amina polialquilénica, pero no reaccione con los gru-
10. pos aminos secundarios en ningun grado apreciable.

15. La reacción entre la poliamida, formada como queda descrito, y epiclorohidrina, para formar una re-
sina termofraguable catiónica, puede llevarse a cabo a
una temperatura de 45 a 100°C, y preferiblemente den-
tro del orden de 50 a 80°C, continuándose hasta que la
mezcla de reacción alcance la deseada viscosidad. Pre-
feriblemente, la cantidad de epiclorohidrina es suficien-
te para convertir todos los grupos aminos secundarios
en grupos aminos terciarios. Sin embargo, puede añadirse
20. se más o menos para moderar o incrementar el ritmo de
la reacción.

25. Cuando se alcanza la deseada viscosidad, se añade suficiente agua para ajustar el contenido de
sólidos de la solución resinosa en un valor tal que la
resina sea estable y el contenido de agua sea tan bajo
como resulte posible, a fin de reducir los costos de
almacenamiento y transporte. Tal valor está comprendido
generalmente entre el 20 y el 30% en peso. Luego se es-
tabiliza la resina mediante la adición de ácido para
30. reducir el pH a 4 aproximadamente, por lo menos. Puede

302733



usarse cualquier ácido adecuado, pero normalmente se prefiere el ácido clorhídrico.

- Si se desea, puede mejorarse la estabilidad de las resinas catiónicas de la invención incorporando en la formulación resinosa adecuadas cantidades de un agente capaz de cuaternizar átomos de nitrógeno terciarios formados por reacción de la epíclorohidrina con grupos aminos secundarios de la poliamida. Tales agentes cuaternizadores incluyen las sales alquílicas inferiores de ácidos minerales, tales como haluros alquílicos, sulfatos y fosfatos alquílicos, y haluros alquílicos sustituidos, resultando ser muy adecuados cuando se requiere dar estabilidad a las resinas durante un periodo superior a algunas semanas.
5. Las resinas termofraguables catiónicas de la presente invención son útiles en una serie de aplicaciones. Son particularmente útiles en el reforzamiento del papel contra la humedad, en el que se añaden por el extremo húmedo de la máquina productora de papel, habiéndose observado que se comunica al papel y a los productos del mismo un alto grado de resistencia a la humedad cuando estas resinas se incorporan o aplican a los mismos. Las resinas termofraguables catiónicas sin curar, cuando se incorporan en papel de cualquier manera adecuada, pueden curarse bajo condiciones ácidas, neutras o alcalinas a elevadas temperaturas. Es particularmente ventajoso curarlas bajo condiciones neutras o alcalinas, puesto que en primer lugar se evita la corrosión del equipo y el propio papel posee unas mejores propiedades de conservación, pudiéndose
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

303733 3

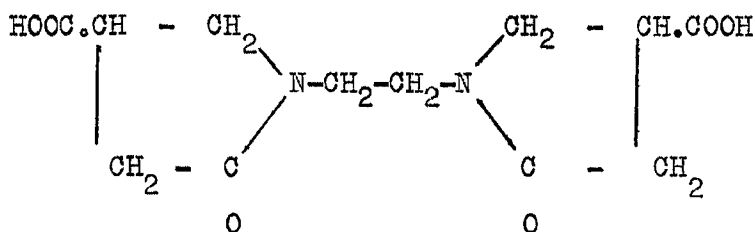


- 6 -

- hacer, si se desea, más absorbentes bajo condiciones no ácidas. Las resinas son también útiles para su adición al extremo ácido en el tratamiento de película celulósica regenerada no fibrosa, a fin de mejorar la unión de revestimientos, particularmente los impermeables contra la humedad, a tal película.
5. Se ilustrará la invención por medio de los siguientes ejemplos experimentales.

EJEMPLO 1

10. Se cargaron 585 gramos de ácido itacónico y 350 gramos de agua en un matraz de dos litros equipado con un condensador, termómetro y agitador. Se añadieron 145 gramos de diamina etilénica al 98% a la mezcla y después de la reacción exotérmica inicial, se calentó
15. la solución hasta su ebullición y se concentró para completar la formación del ácido heterocíclico:



Este ácido es un sólido cristalino con un punto de fusión de 237 a 240°C.

20. Un análisis elemental del ácido preparado dió un 50,6% de C, un 5,8% de H y un 10,1% de N (compárense con los valores teóricos del 50,7% de C, 5,7% de H y 9,9% de N).

25. Después de evaporar aproximadamente 230 gramos de agua, se enfrió la solución a 90°C y se añadieron 252 gramos de triamina dietilénica, enfriándose la

303733 3

- 7 -



- mezcla a fin de mantener la temperatura por debajo de 105°C durante la adición. Cuando se completó la adición de triamina dietilénica, se calentó la solución a 190°C durante un período de 3 horas y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Luego se mezcló la resina poliamídica con 820 gramos de agua, se comprobó el contenido de sólidos y se agregaron otros 1.616 gramos de agua para llevar el contenido de sólidos al 25% en peso.
- 5.
10. Se agregaron 208 gramos de epíclorohidrina a la solución a 50°C y se mantuvo la resina a 70°C durante hora y media hasta que la viscosidad hubo incrementado a 2 poises. Luego se enfrió y mezcló con 540 gramos de agua y 80 ml de ácido clorhídrico al 10% en peso.
15. El producto final era un líquido de baja viscosidad y de color paja con un contenido de sólidos del 25% en peso.
- EJEMPLO 2
20. Se preparó el mismo ácido dicarboxílico heterocíclico descrito en el ejemplo 1, usando 520 gramos de ácido itacónico, 300 gramos de agua y 128 gramos de diamina etilénica al 98%. A la solución ácida, concentrada mediante evaporación de unos 200 gramos de agua,
25. se añadieron 506 gramos de examina pentaetilénica, enfriándose la mezcla para mantener la temperatura por debajo de 105°C. Cuando se completó la adición, se calentó la resina a 190°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora, después de lo cual se mezcló con un
30. litro de agua, se comprobó el contenido de sólidos y

303733



1964

- 8 -

se añadieron otros dos litros de agua para llevar el contenido de sólidos al 25% en peso.

5. La poliamida así preparada se reaccionó con 725 gramos de epíclorohidrina a 50°C. Después de calentar a 70°C durante hora y media, se enfrió la resina a 40°C y se mezcló con dos litros de agua y 200 ml de ácido clorhídrico al 10% en peso. Se obtuvo un líquido de baja viscosidad y de color paja con un contenido de sólidos del 25% en peso.

10. EJEMPLO 3

Se preparó una poliamida como en el ejemplo 1, y su solución, después de mezclarse, poseía un contenido de sólidos del 54,4% en peso.

15. Se disolvieron 200 gramos de la solución poli-
amídica en 235 gramos de agua y se calentó la solución con agitación a 50°C. Se añadieron 27 gramos de epíclorohidrina y se calentó la solución a 70°C durante 45 minutos hasta que la viscosidad hubo alcanzado 1,7 poises. Inmediatamente se añadieron 18 gramos de sulfato dimetílico, seguido de 120 gramos de agua y 10 ml de ácido clorhídrico al 10% en peso.

20. Las resinas producidas por los métodos descritos en los ejemplos 1, 2 y 3 fueron ensayadas para determinar sus propiedades de resistencia a la humedad.
25. Se produjeron cuartillas en el aparato standard de la Asociación de Fabricantes de Papel para la evaluación de pulpa usando pulpa Soundview, batida a una Exención Canadiense de 430. Se emplearon 2,5 partes en peso de sólidos resinosos por 100 partes en peso de pulpa seca
30. y se ajustó el pH de la pulpa en 7,5 con carbonato só-



dico, como era el pH de las aguas estancadas. Después de secarse, se calentaron las láminas a 127°C durante 10 minutos para curar las resinas. Los resultados mostrados por las respectivas resinas se comparan en la siguiente tabla, que también ilustra los resultados mostrados por una prueba en blanco, es decir, sin la presencia de resina.

Ejemplo	Longitudes ruptura, kms		%húmedo
	Seco	Húmedo	
10. 1	6.07	2.39	39.3
2	6.22	1.93	31.1
3	6.58	2.42	36.8
En blanco (sin resina)	4.00	0.08	2.0

15. EJEMPLO 4

Se preparó el mismo ácido dicarboxílico heterocíclico que en el ejemplo 2. La solución ácida, después de su concentración como en el ejemplo 2, se enfrió a 90°C y se añadieron 318 gramos de tetramina trietilénica, enfriándose la mezcla para mantener la temperatura por debajo de 105°C durante la adición. Cuando se completó la adición, se calentó la solución a 190°C durante un periodo de 3 horas y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Luego se mezcló la resina con agua y presentaba un contenido de sólidos del 56,5% en peso.

Se disolvieron 200 gramos de esta resina poliámidica en 252 gramos de agua y se calentó la solución

3 3 1 0 3

- 10 -



5. a 50°C con agitación. Se añadieron 56,8 gramos de epí-clorohidrina y se calentó la solución a 70°C hasta que la viscosidad hubo alcanzado 1,7 poises. Se añadió ácido clorhídrico para ajustar el pH en 4,0 y se enfrió la resina a 25°C. Se añadió agua para dar un contenido de sólidos del 25% en peso.

10. Al ensayarse sobre papel, el producto resultó ser una eficaz resina reforzadora contra la humedad, con propiedades equivalentes a las descritas en los ejemplos 1 a 3.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente británica, presentada con fecha 3 de septiembre de 1963, nº 34747/63, 20. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA RESINA TERMOFRAGUABLE CATIONICA"; caracterizándose por lo siguiente: 25.

30. 1ª.- Procedimiento de producción de una resina termofraguable catiónica, que comprende la reacción de un ácido carboxílico dibásico heterocíclico, producido mediante reacción de ácido itacónico con una

303733



- 12 -

rocíclico y la poliamina polialquilénica se reaccionan a presión atmosférica a una temperatura de 110 a 250°C.

5. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que la temperatura es del orden de 150 a 220°C.

10. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que las cantidades de ácido itacónico y diamina alquilénica o arilénica son tales que el resultante ácido dibásico heterocíclico reacciona de modo sustancialmente completo con los grupos aminos primarios de la poliamina polialquilénica, pero no reacciona con los grupos aminos secundarios en ningún grado sustancial.

15. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la reacción entre la poliamida y la epíclorohidrina se lleva a cabo a una temperatura de 45 a 100°C.

20. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que la temperatura es del orden de 50 a 80°C.

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que la cantidad de epíclorohidrina es suficiente para convertir todos los grupos aminos secundarios en grupos aminos terciarios.

25. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que cuando se alcanza la deseada viscosidad de la resina, se añade agua para ajustar el contenido de sólidos de la solución resinosa.

30. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que el contenido de sólidos de la solución

303733

- 13 -

3



resinosa se ajusta entre el 20 y el 30% en peso.

5. 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 13ª ó 14ª, en el que la resina se estabiliza mediante la adición de ácido para reducir el pH a 4 por lo menos.

10. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, en el que la mezcla de reacción contiene un agente cuaternizador para su reacción con los átomos de nitrógeno terciarios del complejo epíclorohidrina-poliámidada y estabilizar así la resina.

17ª.- "Procedimiento de producción de una resina termofraguable catiónica"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SEP 1964

BRITISH INDUSTRIAL
PLASTICS LIMITED.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY