

319336



P - 30.533

BT.1858/BB.6954 + 1

8 NOV. 1965

319336

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

en

E S P A Ñ A

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St.Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 314.039", solicitada el 10 de Junio de 1.965, por "Mejoras introducidas en la fabricación de papel"

5 La presente invención se refiere a mejoradas soluciones básicas, acuosas, de resinas sintéticas, para tratar papel y productos de papel, y a productos de papel tratados con dichas soluciones, de resinas sintéticas, básicas, acuosas, mejoradas.

10 Las composiciones de la presente invención pueden ser descritas como (1) una solución acuosa de un copolímero de alfa-olefinas de alquenos alifáticos / anhídrido maleico, que tiene una proporción molar de las olefinas al anhídrido maleico desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente

319336



5 1:1,9 y un peso molecular medio desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 10.000, las alfa-olefinas teniendo desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, y comprendiendo en estado disuelto (2) una cantidad menor (por lo general, no más de aproximadamente un 10 por ciento, basado sobre el peso de los sólidos del polímero) de un bisulfito alcalinometálico o un sulfito alcalinometálico. El metal alcalino de la sal tiene preferentemente un peso atómico desde aproximadamente 22,9 hasta 10 aproximadamente 39, es decir que es preferentemente sodio o potasio.

15 El copolímero de alfa-olefinas de alquenos alifáticos / anhídrico maleico se prepara de la manera descrita en la solicitud de patente argentina acta número 194.471, presentada el 9 de Junio de 1.965.

20 El bisulfito alcalinometálico o sulfito alcalinometálico puede ser incorporado con la solución del copolímero mediante cualquier método conocido. El bisulfito alcalinometálico puede ser mezclado con los sólidos secos, pulverizados, del copolímero en proporciones menores adecuadas, antes de disolver el copolímero en el medio acuoso, y la mezcla seca del copolímero y del bisulfito o sulfito alcalinometálico puede ser agregada tal cual al medio acuoso. Alternativamente, el copolímero seco y la sal bisulfito o sulfito alcalinometálico pueden ser agregados por separado al medio acuoso. Se prefiere disolver primero en un 25 medio básico acuoso una cantidad ponderal determinada de sólidos del copolímero, y agregar entonces a la solución del copolímero disuelto, así obtenida, la proporción menor de la sal, preferentemente desde aproximadamente un 0,1 hasta apro- 30



ximadamente un 5 por ciento basado sobre el peso del polímero.

5 Los iones bisulfito y/o sulfito pueden ser agregados a la solución del copolímero de cualquier otra manera conveniente, por ejemplo en forma de ácido libre, o como SO_2 líquido, con tal de mantener el pH básico, o como sales con otros metales tales como litio, rubidio, cesio, etc., siempre que la cantidad de la sal usada sea insuficiente para precipitar el copolímero de la solución. Sin embargo, 10 por razones de manipuleo, disponibilidad y costo, estos materiales no se prefieren.

15 Se prefiere combinar la sal bisulfito o sulfito alcalinometálico con soluciones acuosas del copolímero en hidróxido alcalinometálico, para obtener la mejor estabilidad del color en el papel tratado. Empero, se ha observado que las composiciones de la presente invención disueltas en amoníaco y bases que contienen aminas, tales como hidróxido de amonio, ofrecen una ventaja substancial sobre 20 soluciones amoniacales acuosas, del copolímero, que no contienen el bisulfito o sulfito alcalinometálico. Las composiciones de la presente invención, así disueltas, tienen una resistencia substancial a la corrosión en fase líquida, cuando la solución se guarda en equipos de aleación a base de cobre. Esto es importante ya que, en ausencia del bisulfito o sulfito alcalinometálico, la solución amoniacal 25 del copolímero torna azul, al descansar, y cuando soluciones coloreadas se aplican al papel, éste se descolora. Para impedir la descoloración de la solución amoniacal del copolímero, por lo general son suficientes cantidades de tan sólo un 0,01 hasta un 1 por ciento aproximadamente. 30

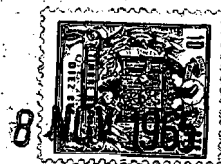


La solución básica, acuosa, modificada, de la composición copolímica, así obtenida, puede ser aplicada al papel tal cual, o se le pueden incorporar otros aditivos o modificadores, según se describe en la solicitud de patente argentina, acta número 194.471, presentada el 9 de Junio de 1.965. El procedimiento para aplicar al papel dichas composiciones, copolímeras también se describe en dicha solicitud anterior.

EJEMPLO 1

Un copolímero de olefinas mixtas / anhídrido maleico se preparó como sigue:

En un recipiente de 22 litros, provisto de un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo, un tubo de admisión de nitrógeno y un embudo adicional, se introdujeron 4500 g (20,0 moles) de alfa-olefinas de alquenos alifáticos $C_{14}-C_{18}$ mixtas, un producto comercial, y aproximadamente la mitad de 5309 g (50,0 moles) de xilenos mixtos. El recipiente se purgó con nitrógeno, mientras la mezcla se calentó hasta aproximadamente $140^{\circ}C$ durante aproximadamente una hora. Luego se introdujo en el recipiente aproximadamente la mitad de 131,6 g (0,9 mol) de peróxido diterbúlico y una solución de anhídrido maleico y la otra mitad del peróxido de diterbútilo disuelta en la otra mitad del xileno se agregó por el embudo de adición durante aproximadamente 60 minutos, mientras la temperatura se mantuvo entre aproximadamente 140 y $145^{\circ}C$. Unos 45 minutos después de la adición se observó la destilación de terbutanol. La mezcla se mantuvo



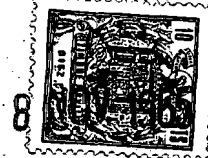
a 136-140°C durante dos horas, luego el xileno se separó de la mezcla de reacción durante un período de 133 minutos, a temperaturas desde 138°C hasta aproximadamente 170°C. La presión se hizo bajar hasta una presión final de 40 mm, mientras subía la temperatura. El destilado total inclusive el terbutanol era de 5530 g. La resina polímera, viscosa, amarilla, que quedó como residuo pesaba 7015 g y se vertió en continentes de almacenaje. Al enfriarse, se solidificó formando una masa vidriosa, quebradiza, de color amarillo. Se la pulverizó lo suficiente para pasar por una criba de malla 20. El copolímero tenía una viscosidad específica de 0,24 medida en una solución al 4 por ciento, en metiletilquetona, a 25°C. El peso molecular medio era de 2095.

El producto líquido obtenido con estos reactantes antes del enfriamiento tenía una densidad de aproximadamente 0,77 g/ml a 170°C. Tenía un punto de fusión de aproximadamente 110°C. Las viscosidades aproximadas del producto de resina a diversas temperaturas son:

<u>Temperatura. (°C)</u>	<u>Viscosidad (Stokes)</u>
150	170
160	117
170	79
180	43

El copolímero sólidos pulverizado se agregó a una solución acuosa, calentada (50-60°C), agitada, de hidróxido sódico, conteniendo aproximadamente 0,23 g de hidróxido sódico.

319336



co por cada g de resina copolímera. Se continuó calentando hasta 80°C, hasta disolver todas las partículas de resina. A porciones de esta solución se agregó bisulfito sódico, a razón de un 2 y un 3 por ciento basado sobre el peso de los sólidos de polímero. Una vez efectuada la disolución total, la solución básica, acuosa, del copolímero de alfa-olefinas mixtas / anhídrido maleico, conteniendo el bisulfito sódico, se aplicó a papel que tenía las características señaladas en la columna 1, que era un testigo. Los efectos del tratamiento químico se resumen en las columnas 2, 3 y 4.

5
10

319336

519336

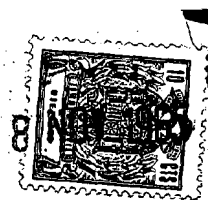


BASE USADA PARA LA PREPARACION DE LA SOLUCION

- 5 Porcentaje de bisulfito sódico
- aceptación porcentual de sólidos disueltos
- opacidad, puntos B/L
- peso básico, g/m²
- (500 hojas de 43,18 x 55,88 cm), kg
- espesor, mm
- 10 resistencia al aire, seg/100 ml
- penetración de tinta, segundos
- resistencia a la tracción, MD kg/cm de ancho
- desgarramiento interno, CD, gramos
- pliegue M.I.F., MD, pliegues dobles
- rigidez (Gurley), MD, mg
- 15 envejecimiento en horno, 72 horas, 100°C
- aumento de opacidad, puntos B/L
- pérdida de esplendor, puntos
- filtración de aceite
- fadómetro, 10 horas
- 20 aumento de opacidad, puntos
- cambio de color
- borradura de lápiz
- recepción de tinta
- erradicación de tinta
- 25 recepción de tinta china

TESTIGO (X)	NaOH	NaOH	NaOH
-	-	2	3
nada	23,4	24,8	24,4
75,6	54,2	53,8	54,0
56,1	69,4	70,0	69,9
6,7582	8,3913	8,4372	8,4372
0,09144	0,091948	0,093234	0,093234
13	74	83	79
<1	135	120	110
3,4297	4,4110	4,7501	4,8934
59,4	50,3	51,9	51,4
58	40	49	53
68,1	95,9	91,7	98,7
1,0	2,2	1,5	1,5
8,0	13,0	11,0	10,5
-	pasa	pasa	pasa
0,5	1,5	1,0	1,5
ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
-	5	5	5
-	buena	buena	buena
-	5-3	5-2	5-1
-	buena	buena	buena

(X) tratado con agua destilada.



Estos datos demuestran una reducción substancial de la cantidad de pérdida de esplendor por envejecimiento acelerado en horno, cuando el papel es tratado con soluciones básicas, acuosas, del copolímero, conteniendo una cantidad menor de bisulfito alcalinometálico.

EJEMPLO 2

A porciones de 10,0 g de un copolímero de alfa-olefinas mixtas / anhídrido maleico, preparado de la manera descrita en el ejemplo 1, se agregaron 40-45 g de agua destilada. Mientras se agitaba la mezcla, se agregó solución de amoníaco equivalente a 0,402 ml de hidróxido amónico al 28 por ciento, por gramo del copolímero. La mezcla se agitó a temperatura de ambiente durante 10 minutos, luego se calentó hasta 60-70°C y se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos. El pH de la solución amoniacal acuosa del copolímero era 7,7. El contenido de sólidos polímeros de la solución se ajustó al 15 por ciento.

Se prepararon soluciones similares a la susodicha, excepto que a una de ellas se agregó aproximadamente un 0,3 por ciento ponderal de bisulfito sódico, basado sobre el peso de los sólidos polímeros.

Estas soluciones amoniacales acuosas del copolímero, es decir, con y sin bisulfito sódico, eran originalmente claras, y muy poco más amarillas que el agua destilada; en cada una de ellas se sumergieron trozos de alambre de cobre. Después de tres días de contacto con el cobre, la solución amoniacal acuosa del copolímero, que contenía el bisulfito



de sodio, no había desarrollado más color que una solución amoniacaal del copolímero, similar y testigo, que no había estado en contacto con el cobre; en cambio, la solución amoniacaal acuosa del copolímero que no contenía el bisulfito sódico había desarrollado un color azul definido.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de Noviembre de 1.964, bajo el número 410.724, 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 Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Núm. 314.039, solicitada el 10 de Junio de 1.965, por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PAPEL", caracterizadas porque consisten en tratar un producto de papel con una composición que comprende (1) una solución básica acuosa de un copolímero de alfa olefinas de alquenos alifáticos / anhídrico maleico que tiene una relación molar de las olefinas al anhídrido maleico desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:1,9 y un peso molecular medio desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 10.000, las alfa-olefinas teniendo desde 6 hasta aproxi-



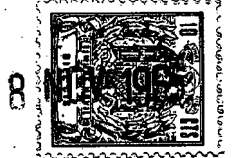
madamente 24 átomos de carbono, y (2) y desde aproximadamente un 0,01 por ciento hasta aproximadamente un 5 por ciento, basado sobre el contenido de copolímero, de una sal alcalinometálica de un anión elegido de entre el grupo consistente en bisulfito y sulfito.

2.- Mejoras de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizadas porque en la solución básica acuosa del copolímero de alfa-olefina / anhídrido maleico (1) la alfa-olefina usada para preparar el copolímero es una mezcla de alfa-olefinas que tienen desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, y el material básico usado para solubilizar el copolímero en agua se elige de entre el grupo consistente en amoníaco, hidróxido amónico, hidróxidos alcalinometálicos y mezclas de los mismos, el metal alcalino de dichos hidróxidos alcalinometálicos teniendo un peso atómico desde aproximadamente 22,9 hasta aproximadamente 39, y la sal alcalinometálica (2) es bisulfito de sodio.

3.- Mejoras de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 2, caracterizadas porque en la solución acuosa del copolímero de alfa-olefina / anhídrido maleico (1) la alfa-olefina usada para preparar el copolímero es una mezcla de alfa-olefinas que tienen desde aproximadamente 14 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y el material básico usado para solubilizar el copolímero en agua es un hidróxido alcalinometálico cuyo metal alcalino tiene un peso atómico desde aproximadamente 22,9 hasta aproximadamente 39, y la sal alcalinometálica (2) es bisulfito sódico.

4.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA

319336



PATENTE PRINCIPAL NUM. 314.039", solicitada el 10 de Junio de 1.965, por: "Mejoras introducidas en la fabricación de papel"

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 NOV. 1965

P. A.

Alberto de Elzaburu
Per Feden.