

Nº 7606
RVJ:lw Case 20.87
2099.29-Newport (Comb) HL
Nº 25055.



335781

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 18 de Enero de 1.967, con el número 335.781

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC., entidad norteamericana, establecida en 300 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES DE ENCOLADO A LA RESINA"

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de encolado a la resina o colofonia, y a su uso.

Es bien sabido que se obtiene un papel que
5 tiene una resistencia perfeccionada a la penetración de
agua y de tinta cuando las fibras celulósicas se tratan

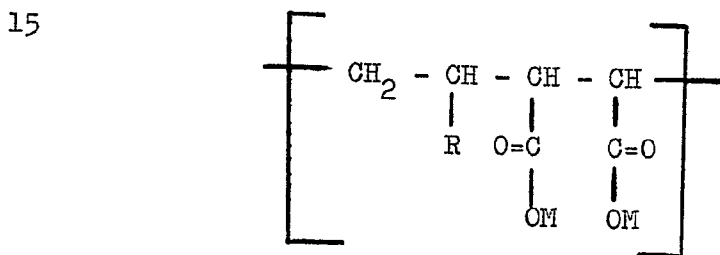
11.2.67.

335781.23 FEB



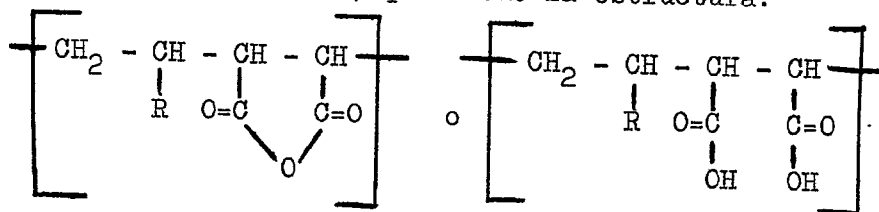
5 con un encolado a la resina, antes de la etapa de formación de hoja. Se han obtenido más perfeccionamientos de las propiedades del papel encolado, haciendo reaccionar la resina con una pequeña cantidad de un ácido o anhídrido dicarboxílico alfa,beta-insaturado, y/o con formaldehído u otros agentes de refuerzo, antes de añadirla a la suspensión de la fibra.

10 Según la invención, una composición de encolado a la resina se caracteriza porque contiene aproximadamente de 0,1 a 15%, basado en el peso del encolado a la resina, de un terpolímero de olefina que tiene grupos amida y carboxilato colgantes, o de una sal de ácido polímero que contenga unidades que se repiten, que tiene la estructura:



20 donde R representa hidrógeno, un grupo alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arilo, y cada M representa un metal alcalino o amonio.

25 Las sales de ácido polímero se pueden preparar haciendo reaccionar un copolímero que tiene unidades que se repiten, que tiene la estructura:



11.2.67.



donde R tiene el significado antes mencionado, con un hidróxido o carbonato de metal alcalino o amónico.

Los copolímeros a partir de los cuales se preparan estas sales son materiales conocidos, que se pueden obtener copolimerizando anhídrido maleico o ácido fumárico con un comonomero, por métodos que son bien conocidos por las personas versadas en la técnica, por ejemplo por métodos descritos en las patentes de Hanford, EE.UU. 2.378.629 y EE.UU. 2.396.785. Estos métodos implican hacer reaccionar un monómero, tal como etileno, propileno, 1- o 2-hexeno, éter metil vinílico, éter propil vinílico, estireno, metilestireno o cloroestireno, o una mezcla de estos monómeros con anhídrido maleico o ácido fumárico, en presencia de peróxido de benzoílo u otro catalizador tipo peróxido, en un disolvente hidrocarbonado en el que sean solubles los monómeros y sea insoluble el copolímero. Entre los disolventes adecuados se incluye el benceno, tolueno, xileno, hexeno, dicloruro de etileno, y similares. Los copolímeros contienen cantidades sustancialmente equimolares del resto de ácido y del resto de comonomero. Sus pesos moleculares, y otras propiedades, se pueden regular por elección apropiada de variables tales como el catalizador, concentración de catalizador, temperatura de reacción y similares. Pueden tener cadenas polímeras lineales o reticuladas. Los copolímeros de particular valor en la práctica de la invención son los preparados con anhídrido maleico y etileno, éter metil vinílico o estireno, y que tienen viscosidades específicas comprendidas aproximadamente entre 0,1 y 3,5, determinadas en una solución al 1% del copolímero en metil etil cetona, a 25°C.

11.2.67.

335781



Solo es necesario que haya una pequeña cantidad de la sal de ácido policarboxílico polímero presente en el encolado a la resina, para perfeccionar las propiedades del papel tratado con el material de encolado. En la mayoría de los casos se usa en material de encolado aproximadamente de 0,1 a 15% de la sal de ácido policarboxílico polímero, basado en el peso de la sal de resina, obteniéndose resultados particularmente ventajosos cuando se usa de 0,5 a 10% de la sal de ácido policarboxílico polímero. Aunque se prefieren los terpolímeros de olefina, frente a las sales de ácido polímero antes mencionadas, se obtienen resultados excelentes con tales sales, y se pueden usar mezclas de una o más de tales sales con uno o más de los terpolímeros.

Los terpolímeros de olefina preferidos, que tienen grupos amida y carboxilato colgantes, y que se pueden usar en la práctica de la invención, son los que contienen por término medio aproximadamente de 2 a 20 unidades que tienen la estructura:

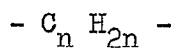


y aproximadamente de 2 a 20 unidades que tienen la estructura:



por cada 100 unidades que tienen la estructura:

30
11.2.67.



335781

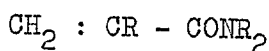


donde cada R representa hidrógeno o un grupo alcoholo que
 tiene de 1 a 4 átomos de carbono, M representa un metal
 alcalino o amonio, y n representa un número entero com-
 prendido entre 2 y 6. Preferiblemente, los terpolímeros
 5 no contienen más de un total de aproximadamente 25 unida-
 des de comonomero por 100 unidades $-C_nH_{2n}$.

Estos terpolímeros se pueden preparar por
 cualquier método adecuado y conveniente. Por ejemplo, se
 pueden preparar disolviendo cantidades apropiadas de los
 10 monómeros en un medio de reacción, tal como benceno, ci-
 clohexano o tetracloruro de carbono, introduciendo un ca-
 talizador de polimerización, y dejando que transcurra la
 reacción hasta una temperatura comprendida aproximadamen-
 te entre 50 y 280°C, y con una presión comprendida aproxi-
 15 madamente entre 0,2 y 100 atm. Luego se hacen reaccionar
 los polímeros resultantes con un hidróxido o carbonato
 de metal alcalino o amónico, para convertir los grupos car-
 boxílicos o carboxilato de alcoholo colgantes en los co-
 rrespondientes grupos carboxilato metálico o amónico. En-
 20 tre los monómeros que se usan en la preparación de los
 terpolímeros se incluyen las olefinas que tienen de 2 a 6
 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, butile-
 no o hexileno; monómeros acrílicos que tienen la estructu-
 ra:



donde R representa hidrógeno o un grupo alcoholo que tie-
 ne de 1 a 4 átomos de carbono, y R' representa hidrógeno
 o un grupo alcoholo que tiene de 1 a 16 átomos de carbo-
 no; y monómeros de acrilamida que tienen la estructura:



335781

30
 11.2.67.



donde R tiene el significado antes mencionado. Entre los monómeros acrílicos que se pueden usar son ilustrativos el ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de hexadecilo, ácido metacrílico, metacrilato de etilo, meta
5 crilato de decilo, ácido etacrílico, etacrilato de metilo, etacrilato de butilo, ácido 2-metilénhexanoico, 2-metilénhexanoato de metilo, 2-metilénhexanoato de propilo, y similares. Entre los monómeros de acrilamida útiles se
10 incluyen la acrilamida, N-metilacrilamida, N-butylacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dipropilacrilamida, meta
crilamida, N-metilmetacrilamida, N-propilmetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-metiletacrilamida, N,N-dime
15 tiletacrilamida, 2-metilénhexanamida, N,N-dimetil-2-metilénhexanamida, y similares. La mezcla de polimerización
puede contener uno o más de cada uno de los monómeros de olefina, acrílico y de acrilamida antes mencionados. Como
alternativa, se puede preparar el terpolímero tratando un copolímero de una olefina y un éster acrílico, con amoní
20 co o una amida, para obtener un polímero que tenga grupos éster y amida, e hidrolizando luego este polímero para
obtener el terpolímero deseado.

Solo se necesita que haya una pequeña cantidad del terpolímero de olefina presente en el material de encolado a la resina, para perfeccionar las propiedades del
25 papel tratado con el material de encolado. En la mayoría de los casos se usa aproximadamente de 0,1 a 15% del terpolímero, basado en el peso de la sal de resina, obteniéndose resultados particularmente ventajosos cuando se usa
30 de 0,5 a 5% del terpolímero.

11.2.67.

335781



Las composiciones de encolado a la resina de la invención se pueden preparar por cualquier método adecuado y conveniente. Por ejemplo, unas soluciones diluídas que contienen la sal del ácido policarboxílico políme
5 ro o el terpolímero que tiene grupos amida y carboxilato colgantes, y la sal de resina, se pueden mezclar para formar una solución que se puede usar como tal para encolar el papel, o que se puede evaporar a sequedad, para formar una composición seca de encolado a la resina. Como alter-
10 nativa, unas mezclas de resina y del compuesto de ácido policarboxílico polímero, o del terpolímero que tiene gru-
pos amida y carboxilo colgantes, se puede neutralizar con un hidróxido o carbonato de metal alcalino, formando las nuevas composiciones de encolado. Si se desea, la sal de
15 resina y la sal de ácido policarboxílico polímero, o el terpolímero, se pueden añadir independientemente a la pasta en el momento de encolar, pero se ha hallado que ésto es menos eficaz.

Entre las resinas que se pueden usar en los nuevos materiales de encolado de la invención se inclu-
20 yen la resina de madera, resina de goma, resina de aceite tall, y similares. También se incluyen las resinas especialmente refinadas y tratadas, tales como resina tratada térmicamente, resina desproporcionada, resina hidrogena
25 da, resina deshidrogenada, y resina polimerizada. También se incluyen en el término "resina", tal como se usa aquí y en las reivindicaciones, las resinas modificadas obtenidas haciendo reaccionar cualquiera de los materiales de resina antes mencionados con un agente modificador, tal
30 como formaldehído, ácido acrílico, anhídrido maleico,

30
11.2.67.



5 ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, y si-
milares. Tienen particular valor, como componentes de las
nuevas composiciones de encolado a la resina, el producto
de reacción de resina con aproximadamente de 0,5 a 15% de
su peso de formaldehído o paraformaldehído; el producto
de reacción de resina con aproximadamente de 1 a 10% de
su peso de ácido fumárico o anhídrido maleico; y el pro-
ducto de reacción de resina con aproximadamente de 0,5 a
10% de su peso de formaldehído y aproximadamente de 2 a
10 6% de su peso de ácido fumárico o anhídrido maleico. Se
prefiere generalmente que la sal de resina componente
del apresto contenga hasta aproximadamente 30% de ácidos
libres de resina, basado en el peso de los ácidos original-
mente presentes en la resina.

15 El papel encolado de la invención se hace por
el procedimiento de adición en la batidora o molino para
pasta, en el que la composición de encolado a la resina,
o sus componentes, se añade a la suspensión acuosa de las
fibras celulósicas de fabricación de papel, antes de for-
mar hojas. La composición de encolado a la resina se aña-
de preferiblemente en forma de solución acuosa diluída
que contiene tanto una sal de resina como una sal de uno
de los ácidos policarboxílicos polímeros antes menciona-
dos, o uno de los terpolímeros antes mencionados, que tie-
nen grupos terminales amida y carboxilato colgantes. Se
25 puede incorporar en la suspensión de fibra en cualquier
punto conveniente más allá de la cinta sin fin de tela
metálica, dejando unos pocos minutos durante los cuales
el material de encolado es sustancialmente adsorbido por
las fibras. Luego se hace precipitar el material de enco-
30

11.2.67.



lado sobre las fibras, por adición de alumbre, u otro mordiente, se dá forma de hoja a las fibras, para formar una hoja continua, y se seca la hoja continua, formando pa
pel. La cantidad de material de encolado usada puede va-
5 riar mucho según los resultados deseados, pero, en gene-
ral, la cantidad de material de encolado está comprendida
aproximadamente entre 0,25 y 5%, y preferiblemente entre
1 y 4%, basado en el peso de las fibras en seco. La canti-
dad de alumbre añadido puede estar comprendida entre 0,5
10 y 5%, y usualmente es de 1 a 2% del peso de las fibras se
cas.

La invención se ilustra más mediante los ejem
plos siguientes. En estos ejemplos, todas las partes y
tantos por ciento son partes en peso y tantos por ciento
15 en peso.

Ejemplo 1

Una solución acuosa, al 1%, de la sal sódica
de un copolímero de éter metil vinílico y anhídrido ma-
20 leico, que tenía una viscosidad específica de 0,01 a 0,05
(Gantrez AN-119), se mezcló con la sal sódica de resina
de aceite tall, que se había modificado por reacción con
3% de formaldehído, calculado sobre su peso, formando una
composición de encolado a la resina que contenía 3% del
25 copolímero, basado en el peso de la sal de resina modifi-
cada con formaldehído.

Se prepararon y sometieron a evaluación por
métodos normales de laboratorio unas hojas de prueba de
papel, a las que se había dado apresto con esta composi-
ción de encolado a la resina, o con la sal sódica de la
30
11.2.67.



resina de aceite tall modificada con formaldehido, antes mencionada. Una pasta kraft semiblanqueada se batió hasta un grado de refinado canadiense normal igual a 600, con consistencia del 2,5%, con agua ajustada a un pH igual a 4,5 con ácido sulfúrico. A esta suspensión de pasta se añadió, por incrementos, una composición de encolado a la resina, y alumbre de fabricación de papel, proporcionando los niveles deseados de material de encolado y alumbre. La pasta final se ajustó a un pH igual a 4,5 con ácido sulfúrico. Las hojas de prueba se hicieron en una máquina Noble and Wood para hojas de prueba, usando agua de recirculación a un pH igual a 4,5, para dilución. Se comprimieron y secaron las hojas, y luego se acondicionaron a 32°C y humedad relativa del 40% durante al menos 2 horas. Se ensayó la absorción de agua en las hojas de prueba, por el ensayo de Cobb, método TAPPI T 444 M-60, y la penetración de tinta por los ensayos normales Penescope y Fotosize.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ejemplo nº	% de copolímero en el material de encolado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
1A	3	124	154	0,2425
1B	0	42	82	0,2497

Ejemplo 2

Se neutralizaron con hidróxido sódico unas muestras de copolímeros de éter metil vinílico y anhídrido maleico, de alto peso molecular y de bajo peso molecular. Unas soluciones acuosas al 1%, de las sales sódicas



resultantes, se mezclaron con soluciones al 1% de la sal
sódica de resina de aceite tall, que se había modificado
por reacción con 3% en peso de formaldehído y 4% en peso
de ácido fumárico, formando composiciones de encolado a
5 la resina que contenían cantidades variables del copolí-
mero. Se prepararon hojas de prueba de papel a partir de
pasta blanqueada, y se evaluaron estas composiciones de
encolado, por los métodos descritos en el Ejemplo 1. Los
resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente.

335781

11.2.67.

- 11 -

11.2.67.

Ejemplo nº	Copolímero	% de copolíme- ro en el mate- rial de enco- lado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb 2 (g/100 cm ²)
2A	éter metil vinílico y anhídrido maleico; viscosidad intrínseca, 0,1 a 0,5	1,0	225	257	0,2500
2B	éter metil vinílico y anhídrido maleico; viscosidad intrínseca, 0,1 a 0,5	5,0	226	285	0,2512
2C	éter metil vinílico y anhídrido maleico; viscosidad intrínseca, 2,6 a 3,5	1,0	187	258	0,2441
2D	éter metil vinílico y anhídrido maleico; viscosidad intrínseca, 2,6 a 3,5	5,0	167	245	0,2552
2E	ninguno	-	157	230	0,2570



335781



Ejemplo 3

Una solución al 1% de la sal amónica de un copolímero de éter metil vinílico, que tenía una viscosidad específica de 0,01 a 0,05, se mezcló con la sal sódica de una resina de aceite tall que se había modificado por reacción con 3% en peso de formaldehído y 4% de ácido fumárico, formando composiciones de encolado a la resina que tenían cantidades variables del copolímero. Se prepararon hojas de prueba de papel a partir de pasta blanqueada, y se evaluaron estas composiciones de encolado por los métodos descritos en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

Ejemplo nº	% de copolímero en el material de encolado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
15 3A	7	259	307	0,2388
3B	1	242	275	0,2453
3C	0	209	255	0,2563

Ejemplo 4

Se neutralizaron con hidróxido sódico unas muestras de copolímeros de etileno y anhídrido maleico, de diversos pesos moleculares. Se mezclaron soluciones acuosas de las sales sódicas resultantes, al 1%, con soluciones acuosas al 1% de la sal sódica de resina de aceite tall, que se había modificado por reacción con 2% en peso de formaldehído, primero, y luego con 6% en peso de ácido fumárico, formando composiciones de encolado a la resina que contenían cantidades variables de los copolímeros. Se prepararon hojas de prueba de papel a partir de

30
11.2.67.



pasta semiblanqueada, y estas composiciones de resina se evaluaron por los métodos descritos en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente.

11.2.67.

335781

Ejemplo nº	Copolímero	% de copolímero en el material de encolado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
4A	copolímero de etileno y anhídrido malei- co; viscosidad de solución al 2%, 2 cp	5	258	300	0,2383
4B	copolímero de etileno y anhídrido malei- co; viscosidad de solución al 2%, 2 cp	1	260	308	0,2413
4C	copolímero de etileno y anhídrido malei- co; viscosidad de solución al 2%, 5 cp	7	243	299	0,2468
4D	copolímero de etileno y anhídrido malei- co; viscosidad de solución al 2%, 5 cp	1	241	259	0,2442
4E	copolímero de etileno y anhídrido malei- co; viscosidad de solución al 2%, 960 cp	10	211	281	0,2478
4F	copolímero de etileno y anhídrido malei- co; viscosidad de solución al 2%, 960 cp	1	272	273	0,2495
4G	ninguno	-	209	250	0,2434



335781



Ejemplo 5

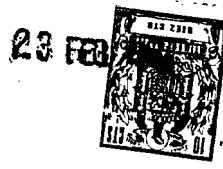
5 Una solución al 1% de la sal sódica de un co-
polímero reticulado de etileno y anhídrido maleico (vis-
cosidad de solución al 2%, 960 cp) se mezcló con una so-
lución al 1% de un encolado oscuro, que comprendía la
sal sódica de pez de aceite tall, o las sales sódicas de
una mezcla de 70 partes de pez de aceite tall y 30 par-
tes de resina B. Se prepararon hojas de prueba de papel,
que se evaluaron por los métodos descritos en el Ejemplo
10 1. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla si-
guiente.

335781

11.2.67.

Ejemplo nº	Encolado a la resina	% de copolímero en el apresto	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
5A	sal sódica de pez de aceite tall	1	182	97	0,2860
5B	sal sódica de pez de aceite tall	0	177	69	0,2904
5C	sales sódicas de pez de aceite tall y resina B	1	728	558	0,2688
5D	sales sódicas de pez de aceite tall y resina B	0	688	545	0,2733

335781





Ejemplo 6

Una solución acuosa al 1% de la sal sódica de un copolímero de estireno y anhídrido maleico, que tenía un peso molecular de 400 a 600, un índice de ácido igual a 390, y un intervalo de fusión de 80 a 90°C (SMA 4000-A) se mezcló con soluciones al 1% de las sales sódicas de diversos tipos de resina, formando composiciones de encolado a la resina que contenían cantidades variables del copolímero. Se prepararon hojas de prueba de papel a partir de pasta blanqueada, y estas composiciones de encolado se evaluaron por los métodos descritos en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente.

335781

11.2.67.

Ejemplo nº	Tipo de resina	% de copolímero en el material de en- colado	Fotosize (seg)
6A	resina de madera tratada térmicamente	10	161,8
6B		5	95,1
6C		3	74,6
6D		1	72,0
6E		0	64,1
6F	gomorresina	10	73,0
6G		5	72,5
6H		3	98,0
6I		1	87,5
6J		0	76,2
6K	resina de madera modificada con 5% de ácido fumárico	10	180
6L		5	103
6M		3	87
6N		1	99
6O		0	95
6P	Resina de madera tratada térmicamente, modificada con 4% de anhídrido maleico	10	68
6Q		8	83
6R		6	80
6S		4	75
6T		0	66

335781





Por los datos de los Ejemplos 1 a 6 se verá que en todos los casos la incorporación de una sal de un ácido policarboxílico polímero, a un encolado a la resina, produjo un perfeccionamiento sustancial de las propiedades del papel al que se aplicó el encolado.

Ejemplo 7

A 302 g de resina de aceite tall, que había sido fortificada por reacción con 3% de formaldehído y 6% de ácido fumárico, y que se había calentado a de 125 a 130°C, se añadió primero una solución de 3 g de cloruro sódico y 28,1 g de hidróxido potásico en 32 g de agua, y luego 41 g de una solución de hidróxido sódico acuoso al 50%. Cuando la solución de sal de resina resultante se había agitado durante 30 min, se añadieron, durante un período de 10 min, 13,6 g de una emulsión que contenía 22,2% de un terpolímero de etileno que tenía grupos amida y carboxilato sódico colgantes, que tenía un pH de 9 a 11 y una viscosidad Brookfield (vástago nº 3, a 30 rpm), a 25°C, menor que 3000 cp (Poly-Em 500) y 4,3 g de agua. Se añadieron a la solución resultante 4 g de hidróxido potásico y 7 g de agua, formando una composición de encolado a la resina que tenía un índice de ácido igual a 15,5 y que contenía 79% de sólidos. Esta composición se diluyó con agua, formando una composición de encolado a la resina que contenía 1% de sólidos.

Se prepararon y evaluaron por métodos normales de laboratorio unas hojas de prueba de papel encoladas con esta composición de encolado a la resina, o con una composición que era una solución, con 1% de sólidos,

11.2.67.

23 FEB 1961

de la sal sódica de la resina de aceite tall fortificada con formaldehído y ácido fumárico, antes mencionada.

Una pasta kraft semiblanqueada se batió hasta un grado de refinado canadiense normal igual a 600, con consistencia del 2,5%, con agua ajustada a un pH igual a 4,5 con ácido sulfúrico. A esta suspensión de pasta se añadió, por incrementos, una composición de encolado a la resina y alumbre de fabricación de papel, proporcionando los niveles deseados de encolado y alumbre. La pasta final se ajustó a un pH igual a 4,5, con ácido sulfúrico. Las hojas de prueba se hicieron en una máquina Noble and Wood para, hojas de prueba, usando agua de recirculación a un pH de 4,5, para dilución. Se comprimieron y secaron las hojas, y luego se acondicionaron a 32°C y humedad relativa del 40%, durante al menos 2 horas. Se ensayó la absorción de agua en las hojas de prueba por el ensayo Cobb, método TAPPI T 444 M-60, y la penetración de tinta por los ensayos normales Penescope y Fotosize.

Se obtuvieron los siguientes resultados.

Ejemplo nº	% de terpolímero en el material de encolado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
7A	1	280	317	0,2341
7B	0	209	255	0,2563

Ejemplo 8

Se preparó una solución al 1% de un terpolímero de etileno que tenía grupos amida y carboxilato sódico colgantes (Poly-Em 500), añadiendo 45 g de una emulsión que contenía 22,2% del terpolímero a 1000 g de agua, a 95°C. Se añadieron diversas cantidades de esta solución a 11.2.67.



la sal sódica de pez de aceite tall, o a las sales sódicas de una mezcla de 80 partes de resina que se había hecho reaccionar con 3% de formaldehído y 20 partes de resina B, formando aprestos de resina oscura. Se prepararon hojas de prueba de papel, que contenían 1% de apresto, y que se sometieron a ensayo por los métodos descritos en el Ejemplo 7. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente.

11.2.67.

335781

11.2.67.

Ejem- plo nº	Encolado a la resina	% de terpolí- mero en el ma- terial de en- colado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
8A	sal sódica de pez de aceite tall	0	89	64	0,2995
8B	sal sódica de pez de aceite tall	1	117	75	0,2956
8C	sal sódica de pez de aceite tall	3	117	83	0,2940
8D	sal sódica de pez de aceite tall	7	123	74	0,3021
8E	sal sódica de pez de aceite tall	10	90	67	0,2995
8F	sales sódicas de resina modificada con CH ₂ O y resina B	0	695	626	0,2606
8G	sales sódicas de resina modificada con CH ₂ O y resina B	1	768	621	0,2620
8H	sales sódicas de resina modificada con CH ₂ O y resina B	3	828	684	0,2577
8I	sales sódicas de resina modificada con CH ₂ O y resina B	5	859	741	0,2586
8J	sales sódicas de resina modificada con CH ₂ O y resina B	7	809	739	0,2586
8K	sales sódicas de resina modificada con CH ₂ O y resina B	10	876	766	0,2624



RS 75

23 - 355781



Ejemplo 9

Se evaluó por los métodos descritos en el Ejemplo 7 un material de encolado a la resina de aceite tall no fortificada, que contenía 3% en peso de un terpolímero de etileno que tenía grupos amida y carboxilato sódico colgantes. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente.

Ejemplo nº	% de terpolímero en el material de encolado	Fotosize (seg)	Penescope (seg)	Cobb (g/100 cm ²)
9A	3	149	241	0,2409
9B	0	112	187	0,2437

Por los datos de los Ejemplos 7 a 9 se verá que en todos los casos la incorporación de un terpolímero de olefina que tenía grupos amida y carboxilato colgantes, a un encolado a la resina, produjo un perfeccionamiento sustancial de las propiedades del papel al que se aplicó el encolado.

Además del componente de sal de resina, y del terpolímero, o sal de ácido policarboxílico, las composiciones de encolado a la resina de la invención pueden con tener otros materiales tales como almidón, caseína, arcilla, resinas de acetato de vinilo, pez, dispersantes, y similares, que se usan corrientemente en composiciones de encolado.

Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos descriptivos y no limitativos, y en el uso de tales términos y expresiones no existe la in tención de excluir ningún equivalente de las característi cas que se muestran y describen, o de parte de ellas, si-

11.2.67.



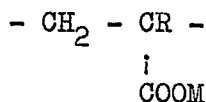
de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arilo, y cada M representa un metal alcalino o amonio, y la mezcla se neutraliza con un hidróxido o carbonato de metal alcalino.

5

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el aditivo es un terpolímero de etileno.

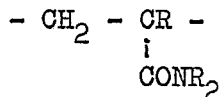
10

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el terpolímero contiene por término medio aproximadamente de 2 a 20 unidades que tienen la estructura:

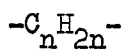


15

y aproximadamente de 2 a 20 unidades que tienen la estructura:



por cada 100 unidades que tienen la estructura:



20

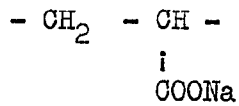
donde cada R representa un miembro elegido del grupo que consta de hidrógeno y grupos alcoholo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, M representa un miembro elegido del grupo que consta de metal alcalino y amonio, y n representa un número entero comprendido entre 2 y 6.

25

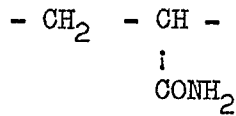
4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado además porque el terpolímero contiene por término medio aproximadamente de 2 a 20 unidades que tienen



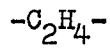
la estructura:



y aproximadamente de 2 a 20 unidades que tienen la estructura:



por cada 100 unidades que tienen la estructura:



10

5.- Un procedimiento para producir composiciones de encolado a la resina.

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

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

15

15 DIC. 1934

Madrid,

P.A.

Alberto de Echeburu

335781