

Case CNY/35

377922



C08G-33/08

SECCION TECNICA
CLASSIFICACION I. P. C.
CL. <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE POLIMERIZACION"
a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos productos de polimerización que son útiles en la fabricación de papel. Más precisamente, el invento se refiere a polimerizados de urea-epiclorohidrina-alquilenimina, a su preparación y a su empleo.

5.

En la fabricación de papel es costumbre añadir a la pasta de papel colorantes y editamentos sólidos, como dióxido de titanio, caolín o pigmentos, para que el papel se coloree, adquiera superficie uniforme y lisa y aumente en opacidad y grado de blancura, y para otros fines. Los ma-

10.

**POOR
QUALITY**

377922



teriales fibrosos que por lo general están contenidos en la carga de pasta de papel tienen normalmente poca afinidad natural con ciertos colorantes usuales y con los aditamentos sólidos usuales. Dado que la mayoría de estos colorantes y estos

5. aditamentos sólidos son relativamente caros, resulta importante que se retenga del producto final el mayor porcentaje posible de dichas materias. La buena capacidad de retención facilita además la elaboración de las aguas residuales de los tamices y reduce el peligro de ensuciamiento de los cursos de agua cuando se descarguen las aguas residuales de los tamices.

10.

En la fabricación de ciertas clases de papel, la carga de pasta de papel está sometida a bastante esfuerzo mecánico, por ejemplo por molturación o purificación. Estos tratamientos, tienen sin embargo la desventaja de que disminuyen también el grado de molturación, lo cual reduce a su vez la rapidez con que se forma el papel.

15.

Para aumentar el poder de retención de aditamentos sólidos y de colorantes y también para aumentar la rapidez de desagüe se han propuesto ya los más diversos aditamentos para la pasta de papel. Pero los aditamentos propuestos hasta ahora no han demostrado ser plenamente satisfactorios, pues o bien causan un incremento relativamente fuerte en los costes por kilogramo de papel fabricado o bien tienen otras influencias perniciosas sobre ciertas propiedades del papel.

20.

El invento que así se expone atañe a un agente empleable en la fabricación de papel para aumentar el poder de retención y a un agente de desagüe que es relativamente barato y que aún empleado en concentraciones relativamente pequeñas resulta muy eficaz. Este invento se refiere también a un procedimiento económico y eficiente para fabricar estos agentes de retención y de desagüe.

25.

30.



377922

Objeto del invento aquí expuesto es por lo tanto un producto de polimerización, soluble en agua, a base de:

5. a) un 2 a 30% en peso de un producto de condensación de 1 a 2 moles de urea y 1 a 2 moles de epíclorohidrina, y
- b) un 98 a 70% en peso de una alquilenimina con 2 a 4 átomos de carbono.

10. Estos productos de polimerización constan preferentemente de 10 a 15% en peso del producto de condensación a) y 90 a 85% en peso de la alquilenimina b).

15. Los condensados de urea-epíclorohidrina a) se obtienen condensando alrededor de 1 a 2 moles de urea con 1 a 2 moles, aproximadamente, de epíclorohidrina. La relación molar entre la urea y la epíclorohidrina puede variarse dentro de los límites indicados sin que se afecten fundamentalmente las propiedades del producto final. No obstante, se ha hallado que se obtienen productos con las propiedades óptimas si la relación molar de urea a epíclorohidrina es de 2:1 aproximadamente.

20. Los condensados de urea-epíclorohidrina pueden obtenerse por diversos procedimientos. Un método ventajoso consiste en hacer fundir primeramente la urea y añadir luego a gotas la epíclorohidrina a la fusión de urea. No obstante, el procedimiento preferido consiste en mezclar entre sí primeramente la urea y la epíclorohidrina, a la temperatura del ambiente, y luego calentar la mezcla despacio hasta unos 100°C. Se mantiene la mezcla a esta temperatura hasta que la fusión se ha vuelto límpida y la reacción exotérmica ha remitido.

25. Luego se mantiene la mezcla durante unos 20 a 40 minutos a temperatura de 115 a 120°C (preferentemente, alrededor de 117°C). La mezcla puede mantenerse también a esta temperatura

30.

377922



por más tiempo (por ejemplo, hasta 4 horas) sin que se afecten desfavorablemente las propiedades del producto final polimérico. Luego se enfría la mezcla por debajo de 100°C y, para mayor ventaja, se la diluye con agua hasta una concentración de 70 a 80 %, con el fin de que el condensado pueda manejarse mejor. A continuación se deja enfriar hasta la temperatura del ambiente.

5.

Alquileniminas b) que contienen de 2 a 4 átomos de carbono son, por ejemplo, la etilenimina, la propilonimina, la 1,2-butilenimina y la 2,3-butilonimina. De todas las alquileniminas se prefiere la etilenimina.

10.

El procedimiento para preparar los productos de polimerización de este invento se caracteriza por polimerizarse entre sí, a temperaturas de unos 50 a 75 °C y en medio acuoso:

15.

a) 2 a 30% en peso de un producto de condensación a base de 1 a 2 moles de urea y 1 a 2 moles de epíclorohidrina con

b) 98 a 70% en peso de una alquilenimina con 2 a 4 átomos de carbono.

20.

De preferencia se polimeriza hasta que una solución acuosa al 25% del producto de la polimerización presenta, a 25° C, una viscosidad Gardner Holdt entre B y H, y preferentemente entre B y C. De preferencia se emplea en la preparación 10 a 15 % en peso del condensado a) y 90 a 85% en peso de la alquilenimina b).

25.

El medio acuoso de polimerización puede contener todavía, complementariamente, 5 a 90% en peso de urea respecto a la alquilenimina.

30.

Normalmente, la polimerización del producto de condensación de urea-epíclorohidrina a) con la alquilonimina b)

377922



se efectúa así:

Primera-mente se disuelve la alquilonimina en agua, manteniendo la temperatura alrededor de 30° C durante la disolución. Como el proceso de disolución se desarrolla al principio en forma exotérmica, hay necesidad de enfriar. La cantidad de agua puede variarse dentro de amplios límites. No obstante, es ventajoso que la polimerización se efectúe en un medio de polimerización algo diluido. En la práctica se ha demostrado que con soluciones que contengan alrededor de 20 a 30% en peso de alquilonimina se logran las condiciones óptimas para el procedimiento. Como además resulta ventajoso obtener el producto final en una concentración de uso de 20 a 30% en peso, se logra así además que la concentración del producto final sólo tenga que modificarse un mínimo.

A continuación se añade lentamente, de preferencia a gotas, el condensado de urea-epiclorohidrina a la solución de alquilonimina. La temperatura de la mezcla que se origina con la adición se mantiene durante ésta por debajo de 50° C y preferentemente a unos 30° C. Luego se aumenta la temperatura hasta unos 50° C y se la mantiene a este nivel durante 1 hora a 1 1/2 horas. A continuación se calienta la mezcla hasta 75° C y se la mantiene a esta temperatura hasta que una solución acuosa al 25% del producto de la polimerización presenta, a 25° C, una viscosidad Gardner Holdt entre B y H y preferentemente entre B y C. El producto de polimerización así obtenido se enfría luego hasta la temperatura del ambiente y se ajusta a la concentración conveniente.

Se ha descubierto además que es ventajoso añadir urea a la solución de alquilonimina antes de la adición del condensado de urea-epiclorohidrina, pues esta urea suplementaria actúa de agente para impedir la gelificación del producto de polimerización. Como ya se ha dicho, puede añadirse de

377922



- 5 a 90% en peso de urea, en relación a la alquilaminina, los resultados óptimos se logran con cantidades de 30 a 40% en peso. Por lo demás, el procedimiento con la urea suplementaria se efectúa de la misma manera que se ha descrito antes. La eficacia de la urea suplementaria como agente antiglicificante es sorprendentemente buena y con ello no se afecta desfavorablemente el poder de retención del producto de polimerización. La presencia de urea libre en el producto de polimerización incrementa también la capacidad de almacenamiento de éste.
5. El invento aquí expuesto se refiere asimismo a un procedimiento para mejorar el poder de retención para los aditamentos sólidos y los colorantes en la suspensión de fibra de papel para la fabricación de papel, procedimiento que se caracteriza por añadirse a la suspensión de fibra de papel una cantidad eficaz del producto de polimerización aquí expuesto.
10. De preferencia se emplean, por 1000 kg de suspensión de pasta de papel, de 63 a 252 g de producto de polimerización. Los productos de polimerización aquí expuestos son solubles en agua y por lo tanto pueden añadirse directamente a la suspensión de pasta de papel. Estos productos de polimerización pueden normalmente ser eficaces como agentes de retención en cantidades tan pequeñas como 63 g por 1000 kg de pasta de papel. Cuando se emplean las cantidades usuales de aditamentos sólidos y colorantes, se logran con adiciones de polimerizado de 126 a 252 g por 1000 kg de suspensión de pasta de papel resultados óptimos. Siempre que se añadan a la pasta de papel mayores cantidades de aditamento sólidos, debe aumentarse también en proporción la cantidad de la adición de polimerizado, para que se incremente, como es lógico, el poder de retención.
15. En el caso de que el producto de polimerización se emplee para agente fijador del colorante, la cantidad de él añadida dependerá de la naturaleza y la cantidad del coloran-
- 20.
- 25.
- 30.

377922



te empleado. En la mayoría de los casos basta ya una adición de 63 g de polimerizado por 1000 kg de pasta de papel.

- Los polimerizados aquí expuestos se añaden de preferencia a la pasta de papel después de añadir los aditamentos sólidos o el colorante. Se logran sobre todo resultados favorables cuando el colorante o los aditamentos sólidos se dispersan de antemano finamente en la pasta de papel. Luego se agrega el producto de polimerización y se mezcla bien. La eficacia del polimerizado puede comprobarse sencillamente desaguando una muestra de la suspensión de pasta de papel. Siempre que el agua esté fundamentalmente limpia, el poder de retención es bueno. También resulta posible añadir el producto de polimerización a la pasta de papel antes de los aditamentos sólidos o del colorante o aún al mismo tiempo que ellos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Quando el producto de polimerización tenga que servir para mejorar el grado de molturación de la carga de papel, se le puede agregar en cualquier momento del proceso de fabricación del papel, inclusive en la caja de entrada de la máquina. La cantidad de adición de polimerizado depende aquí del nivel del grado de molturación del material de partida empleado y del grado de molturación que se desea. En general se ha demostrado satisfactoria una adición de 252 g por 1000 kg de pasta de papel.
- Los productos de polimerización aquí expuestos son eficaces ya en concentraciones bajas, lo cual, como es lógico, repercute directamente en los costos del papel fabricado con ellos. La adición de estos productos de polimerización como agentes para regular el poder de retención y para aumentar la rapidez de desagüe no merma las otras propiedades de la hoja de papel así fabricada.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes son porcentajes en peso.

377922



EJEMPLO 1

5. Se mezclan entre sí a la temperatura del ambiente 60 g de urea (1 mol) y 92,5 g (1 mol) de epoclorohidrina. Se calienta la mezcla despacio hasta 100°C y se la mantiene a esta temperatura hasta que la reacción exotérmica ha remitido y la mezcla fundida se ha vuelto límpida. Se aumenta entonces la temperatura hasta 117°C y se la mantiene a este nivel por 40 minutos. Después del enfriamiento hasta 75°C, se añaden al producto de condensación resultante 21 g de agua, agitando.

10. Por otra parte, se disuelven en 5060 g de agua 1520 g de etilonimina, a 30°C.

15. El producto de condensación de urea y etilonimina se introduce luego gradualmente y a 30°C en la solución acuosa de etilonimina. Se aumenta la temperatura hasta 50°C en el curso de 90 minutos y se la mantiene a dicho nivel por 30 minutos. Luego se hace subir la temperatura hasta 75°C y se la mantiene a este nivel hasta que una solución al 25 % del producto de la reacción presenta, a 25°C, una viscosidad Gardner Holdt de B. A continuación se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se ajusta a 25% el contenido de materia seca. El producto de la reacción constituye una solución flúida, límpida, incolora y tenue.

EJEMPLO 2

25. Se repite el procedimiento de preparación del Ejemplo 1, con la salvedad de prepararse el producto de condensación a partir de 90 g de urea (1,5 moles) y 92,5 g de epoclorohidrina (1 mol) y de hacerse reaccionar este producto de la condensación con una solución acuosa al 30% de 1820 g de etilonimina.

30.

377922



EJEMPLO 3

5. Se repite el procedimiento de preparación del Ejemplo 1, con la salvedad de prepararse el producto de condensación a partir de 120 g de urea (2 moles) y 92,5 g de opiclorohidrina (1 mol) y hacerse reaccionar el producto a continuación con una solución al 30% de etilenimina.

EJEMPLO 4

10. Se repite el procedimiento de preparación del Ejemplo 1, con la salvedad de prepararse los productos de polimerización con diferentes proporciones de producto de condensación respecto a la etilenimina. Los diversos productos presentan el contenido siguiente de producto de condensación:

	4.1	2%
	4.2	5%
15.	4.3	10%
	4.4	15%
	4.5	20%
	4.6	30%

EJEMPLO 5

20. Se mezclan entre sí 540,9 g de urea y 832,5 g de opiclorohidrina y se calienta la mezcla a 100°C durante 30 minutos. Se la mantiene a esta temperatura hasta que la reacción exotérmica ha remitido y la mezcla se ha vuelto líquida. Entonces se aumenta la temperatura hasta 117°C y se la mantiene a este nivel por 30 minutos. Después del enfriamiento hasta 100°C, se añaden 343,4 g de agua.

30. Por otra parte, se disuelven en 3934 g de agua 756,3 g de urea. Mientras se mantiene la temperatura a 30°C con un baño de hielo, se añaden a esta solución, en el curso de 10 minutos, 1892 g de etilenimina (44 moles). Se mezclan 236,5 g del condensado de urea y opiclorohidrina y 2640 g

377922



- de agua y se añaden, en el curso de 2 horas a 30°C, a la mezcla reaccional. Terminada la adición, se aumenta la temperatura de la reacción hasta 50°C en el curso de 75 minutos. Luego se la mantiene a 50°C por 30 minutos y a continuación se la aumenta hasta 75°C. Se la mantiene a 75°C hasta que una solución al 25% del producto de la reacción presenta, a 25°C, una viscosidad Gardner Holdt de B a C y entonces se enfría. El producto final de la reacción pesa 9460 g y constituye una solución límpida, incolora y tenue, con pH de 10,9 y un contenido de materia sólida del 27,7 %.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6

- Se repite el procedimiento de preparación del Ejemplo 5 empleando 15 % del producto de condensación de urca y epíclorohidrina y las cantidades siguientes de urca, en relación a la etilonimina:
- 15.

6.1	30 %
6.2	50 %
6.3	70 %
6.4	100 %

20. Esta segunda adición de urca, facultativa, impide que se gelifique el producto de la reacción.

EJEMPLO 7

- Se mezclan entre sí 60 g de urca y 46 g de epíclorohidrina. Se calienta la mezcla a 100°C y se la mantiene a este nivel por 30 minutos. Luego se aumenta la temperatura hasta 120°C y se la mantiene a este nivel por 61 minutos. Se enfría el producto de condensación que así se ha formado y se le diluye con 25 g de agua. Se prepara una solución acuosa al 30% de 1000 g de propilonimina, manteniendo la temperatura de la solución por debajo de 30°C. Luego se añade en el curso de tres horas y a 30°C el producto de la condensación a la solución acuosa.
- 25.
- 30.

377922



- Terminada la adición, se aumenta despacio, en el curso de 80 minutos, la temperatura hasta 50°C y se la mantiene a este nivel por 30 minutos. Luego se la aumenta hasta 75°C y se la mantiene a este nivel hasta que una solución al 25% del producto de la reacción presenta, a 25°C, una viscosidad Gardner Holdt de B a C.
- 5.

EJEMPLO 8

- Se repite el procedimiento de preparación del Ejemplo 7, con la salvedad de emplear 2,3-butilcnimina en lugar de propilcnimina.
- 10.

EJEMPLO 9

- Se calienta despacio a 135°C 120,2 g de urea (2 moles), de modo que se origine una fusión. Luego se añaden a temperatura de 135°C y en el curso de 3 horas 370 g de epíclorohidrina (4 moles); para mantener la temperatura de la reacción exotérmica es necesario enfriar de cuando en cuando. Luego se agita la mezcla a 135°C durante 30 minutos todavía y se la enfría hasta 70°C.
- 15.

- Se disuelven 34,4 g de urea en 181 g de agua y a esta solución se añaden rápidamente 86 g de etilcnimina (2 moles), mientras se mantiene la temperatura a 30°C por refrigeración con un baño de hielo.
- 20.

- Se mezclan con 120 g de agua 8,6 g del producto de condensación de urea y epíclorohidrina y se añade esta mezcla, en el curso de 2 horas y a temperatura de 30°C, a la mezcla reaccional. Terminada la adición, se aumenta la temperatura hasta 75°C y se la mantiene a este nivel hasta que una solución al 25% del producto de la reacción presenta, a 25°C, una viscosidad Gardner Holdt de B a C. Después del enfriamiento, se obtienen 430 g de una solución límpida, incolora y tenue, que presenta un pH de 10,7 y un contenido de materia sólida del
- 25.
- 30.



377922

28,2 %.

EJEMPLO 10

Se mezclan entre sí 120,2 g de urca (2 moles) y 370 g de epíclorohidrina (4 moles) y se calienta la mezcla a 95°C. Durante dos horas se mantiene la temperatura de 95°C y luego se la aumenta despacio hasta 100°C en el curso de dos horas. Se mantiene la mezcla reaccional a 100°C hasta que se ha vuelto límpida y la reacción exotérmica está terminada. Se eleva entonces la temperatura hasta 117°C, se la mantiene a este nivel por 30 minutos y a continuación se enfría hasta 95°C.

La polimerización de etilénimina con este producto de condensación y urca suplementaria se efectúa tal como se ha descrito en el Ejemplo 9, con empleo de las mismas cantidades de material. El producto final pesa 430 g y es una solución límpida, incolora y tenue, con un pH de 10,8 y un contenido de materia sólida de 28,2%. Una solución al 25% de este producto presenta, a 25°C, una viscosidad Gardner Holdt de C.

EJEMPLO 11

La influencia sobre las propiedades del producto final que tiene la proporción de urca, respecto a epíclorohidrina en el producto de condensación puede advertirse comparando el poder de retención de los productos según los Ejemplos 1, 2 y 3. Los productos de estos ejemplos difieren únicamente por la proporción de urca a epíclorohidrina, pues se han hecho reaccionar en todos los casos cantidades equivalentes (10 %) de cada producto de condensación con la etilénimina. La comparación se lleva a cabo mezclando cantidades iguales de los productos de reacción con cantidades iguales de dióxido de titanio y de una suspensión de pasta de papel y determinando el porcentaje de dióxido de titanio retenido.

377922

5.	Produc- to según el ejem- plo	Relación de urea: epiclorohidrina	Poder de retención, % de dióxido de titanio por 1000 kg la carga contiene		
			63 g de produc- to	126 g de produc- to	252 g de produc- to
	1	1 : 1	49,1	59,1	88,5
	2	1,5 : 1	49,8	70,8	88,0
	3	2 : 1	47,8	80,4	88,4

10. Con carga más elevada (252 g/1000 kg), los tres productos tienen todos más o menos la misma buena eficacia. Con una carga mediana (126 g/1000 kg), en cambio, el producto del Ejemplo 3 resulta manifiestamente mejor.

15. EJEMPLO 12

Se comparan entre sí respecto a su poder de retención para el dióxido de titanio en una suspensión de pasta de papel, igual como en el ejemplo 11, los productos según el Ejemplo 4, que se diferencian por diversas proporciones de producto de condensación.

25.	Producto según el ejemplo	Poder de retención, % de dióxido de titanio Por 1000 kg la carga contiene		
		63 g de producto	126 g de producto	252 g de producto
	4.1	36,2	49,0	79,5
	4.2	38,1	52,0	85,1
	4.3	49,1	59,6	88,5
	4.4	43,0	59,9	88,0
	4.5	36,0	70,0	85,3
30.	4.6	41,0	66,0	84,0

377922

EJEMPLO 13

Se comparan entre sí respecto a su poder de retención para el dióxido de titanio en una suspensión de pasta de papcl, igual que en el Ejemplo 1, los productos según el Ejemplo 6, que se diferencian unos de otros por diversas proporciones de urca suplementaria.

5.

Producto del Ejemplo	Poder de retención, % de dióxido de titanio Por 1000 kg la carga contiene		
	63 g de producto	126 g de producto	252 g de producto
10. 6.1	23,0	48,0	82,0
6.2	21,0	47,0	77,0
6.3	17,0	38,0	71,0
6.4	14,0	31,0	65,0

10.

Una adición más alta, facultativa, de urca reduce algo la acción del producto de polimerización.

15.

EJEMPLO 14

Se comparan entre sí respecto a su poder de retención para el dióxido de titanio en una suspensión de papcl, igual que se ha descrito en el Ejemplo 11, los productos según los Ejemplos 1, 7 y 8, que se han preparado a partir de iminas distintas.

20.

Producto del Ejemplo	Imina	Poder de retención, % de dióxido de titanio Por 1000 kg la carga contiene		
		63 g de producto	126 g de producto	252 g de producto
25. 1	Etilonimina	49,1	59,1	88,5
7	propilomimina	36,4	42,0	71,0
8	2,3-butilonimina	29,8	38,7	61,2

25.

377922

EJEMPLO 15

Se comparan entre sí respecto al poder de retención del dióxido de titanio en una suspensión de pasta de papel, igual que se ha descrito en el Ejemplo 11, los productos según los ejemplos 9 y 10.

Producto según el Ejemplo	Poder de retención, % de dióxido de titanio Por 1000 kg la carga tiene		
	63 g de producto	126 g de producto	252 g de producto
10. 9	63,0	76,0	81,0
10	56,0	72,0	75,0

= . =

REIVINDICACIONES

15.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 810.837 del 26.3.69.

20.

1.- Procedimiento para preparar productos de polimerización a base de urea, epíclorohidrina y una alquilenimina, caracterizado por polimerizarse entre sí, en medio acuoso y a temperatura de 50 a 75°C:

25.

a) 2 a 30 % en peso de un producto de condensación a base de 1 a 2 moles de urea y 1 a 2 moles de epíclorohidrina

con

b) 98 a 70 % en peso de una alquilenimina con 2 a 4 átomos de carbono.

30.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el medio de polimerización acuoso contiene su-

377922

plementariamente 5 a 90 % en peso de urea respecto a la alquil-
lenimina.

5. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 y 2, caracterizado por polimerizarse hasta que una solución
acuosa al 25 % del producto de polimerización presenta, a 25°C,
una viscosidad Gardner Holdt entre B y H y preferentemente en-
tre B y C.

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 3, caracterizado por polimerizarse 10 a 15 % en peso del
producto de condensación a) con 90 a 85% en peso de la alqui-
lenimina b).

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 4, caracterizado por emplearse un producto de condensación
a) a base de 2 moles de urea y 1 mol de epíclorohidrina.

15. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
1 a 5, caracterizado por emplearse, en calidad de alquiloni-
mina b), la etilenimina.

7.- Procedimiento para preparar productos de polimo-
rización.

20. Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Marzo de 1970.

p.a.

JAIME ISERN

R. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.