

P.- 46.795

No. 15006 Keim: 37-38
ML 32540



28ENE 83

387555

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.08</u> <u>D.21</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>H</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 910 Market Street, Wilmington, Delaware,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA RESINA SOLUBLE EN
AGUA"

(Clase Internacional C08g)

18.1.71.

387555



Esta invención se relaciona con resinas de curación alcalinas solubles en agua y, más particularmente con los productos de reacción resinosos solubles en agua de un polímero de una dialilamina o una dialilamina-
5 -substituída y una epihalohidrina, y con su uso en la fabricación de papel que tiene buenas propiedades de resistencia en húmedo y buenas propiedades de resistencia en seco.

10 Se sabe que las sales de hidroháluro de las dialilaminas y las N-alquildialilaminas pueden homopolimerizarse o copolimerizarse usando catalizadores de radical libre para proporcionar sales de polímero lineal solubles en agua que rinden, durante la neutralización, las bases libres o los polímeros de amina libre.

15 Se sabe también de la patente Norteamericana de Keim Número 2.926.154 y de la patente Norteamericana de Earle Junior Número 3.240.664 que las resinas de curación alcalina solubles en agua pueden prepararse haciendo reaccionar epíclorohidrina con poliamidas de cadena
20 larga que contienen grupos de amino secundario o con poliaminoureileno que contienen grupos de amino terciario bajo condiciones alcalinas. Estas resinas cuando se usan para reforzar en húmedo el papel son de curación rápida en la máquina y no requieren un período de añejamiento o
25 un tratamiento a temperatura elevada a fin de obtener un desarrollo significativo de la resistencia en húmedo.

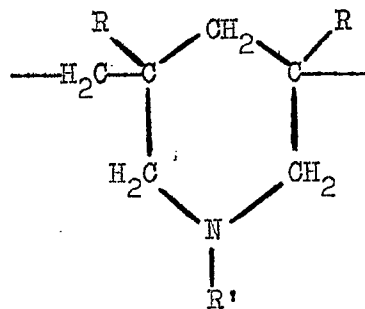
Ahora, de conformidad con esta invención, se ha encontrado que pueden prepararse resinas termoendurecibles catiónicas solubles en agua eficientes de curación rápida haciendo reaccionar una epihalohidrina y par-
30
18.4.71.

387555



5 particularmente epíclorohidrina con polímeros de ciertas aminas y que las resinas producidas de esta manera proporcionan todas las ventajas de las resinas del arte anterior y además proporcionan resistencia en húmedo superior al papel.

Consecuentemente, la presente invención se relaciona con el producto de reacción resinoso soluble en agua de (A) un polímero lineal que tiene unidades de la fórmula



en donde R es hidrógeno o alquilo inferior y R' es hidrógeno, un grupo de alquilo o un grupo de alquilo substituído y (B) una epihalohidrina y con su uso para elaborar papel de resistencia en húmedo.

20 En la fórmula anteriormente citada, cada R puede ser igual o diferente y, tal y como se ha manifestado puede ser hidrógeno o alquilo inferior. Los grupos de alquilo apropiados contienen de 1 a 6 átomos de carbono y de preferencia son metilo, etilo, isopropilo y n-butilo.

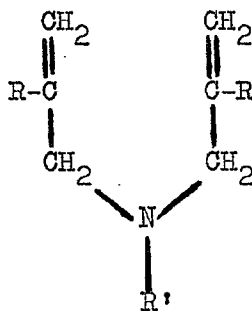
25 R' de la fórmula representa hidrógeno, grupos de alquilo o grupos de alquilo substituídos. Los grupos de alquilo típicos que pueden constituir R' contienen de 1 a 18 átomos de carbono y de preferencia de 1 a 6 átomos de carbono e incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, bu

30
18.1.71.



tilo terciario, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo y semejantes. La R' puede también ser un grupo de alquilo substituído. Los substituyentes apropiados incluyen por lo general cualquier grupo que no interfiera con la polimerización a través de un enlace doble de vinilo. Típicamente, los substituyentes pueden ser carboxilato, ciano, éter, amino (primario, secundario o terciario), amida, hidrazida, hidroxilo y semejantes.

Los polímeros que tienen unidades de la fórmula anteriormente citada pueden producirse polimerizando la sal de hidrohalaro de una dialilamina



en donde R y R' son como se ha indicado en lo que antecede ya sea sola o mezclada con otros ingredientes copolimerizables, en presencia de un catalizador de radical libre y neutralizando luego la sal para proporcionar la base libre del polímero.

Las sales de hidrohalaro específicas de dialilaminas que pueden polimerizarse para proporcionar las unidades poliméricas de la invención incluyen.

hidrocloruro de dialilamina

hidrobromuro de N-metildialilamina

hidrocloruro de 2,2'-dimetil-N-metildialilamina

hidrobromuro de N-etildialilamina

30
18.1.71.

387555



- 5 hidrocloruro de N-isopropildialilamina
hidrobromuro de N-n-butildialilamina
hidrocloruro de N-ter.-butildialilamina
hidrocloruro de N-nhexildialilamina
5 hidrocloruro de N-octadecildialilamina
hidrocloruro de N-acetamidodialilamina
hidrocloruro de N-cianometildialilamina
hidrobromuro de N-beta-propionamidodialilamina
hidrocloruro de dialilamina substituido con éster de
10 etilo N-acético
hidrobromuro de dialilamina substituido con N-etil-
metiléter
hidrocloruro de N-beta-etilamindialilamina
hidrobromuro de N-hidroxietildialilamina y
15 hidrocloruro de dialilamina substituido con N-aceto-
hidrazida.

Las dialilaminas y N-alquildialilaminas que se usan para preparar los polímeros que se emplean en esta invención pueden prepararse mediante la reacción de
20 amoníaco o una amina primaria con un haluro de alilo empleando como un catalizador para la reacción un catalizador que acelere la ionización del haluro tal como por ejemplo yoduro de sodio, yoduro de zinc, yoduro de amonio, bromuro cúprico, cloruro férrico, bromuro férrico, cloruro de zinc, yoduro mercúrico, nitrato mercúrico, bromuro
25 mercúrico, cloruro mercúrico y mezclas de dos o más. De esta manera por ejemplo la N-metildialilamina, en buen rendimiento, puede prepararse mediante la reacción de dos moles del haluro de alilo tal como cloruro de alilo con
30 un mol de metilamina en presencia de un catalizador de

18.1.71.

387555



ionización tal como uno de aquellos anteriormente enumera
dos.

5 Al preparar los homopolímeros y copolíme-
ros para usarse en esta invención, la reacción puede ini-
ciarse mediante un sistema catalítico redox tal y como se
indica en el Ejemplo 5. En el sistema redox el cataliza-
dor se activa por medio de un agente reductor que produce
radicales libres sin el uso de calor. Los agentes reducto
res que se usan comúnmente son metabisulfito de sodio y
10 metabisulfito de potasio. Otros agentes reductores inclu-
yen tiosulfatos y bisulfitos solubles en agua, hidrosulfi-
tos y sales reductoras tales como sulfato de un metal que
es capaz de existir en más de un estado de valencia tal
como cobalto, hierro, manganeso y cobre. Un ejemplo espe-
cífico de dicho sulfato es el sulfato ferroso. El uso de
15 un sistema iniciador redox tiene varias ventajas siendo
la más importante la polimerización eficiente a temperatu-
ras más bajas. Los catalizadores de peróxido convenciona-
les tales como hidroperóxido de butilo terciario, persul-
fato de potasio, peróxido de hidrógeno y persulfato de
20 amonio que se usan junto con los agentes reductores ante-
riormente citados o los activadores de metal pueden emplear-
se.

25 Como se ha manifestado en lo que antecede
los polímeros lineales de las dialilaminas que se hacen
reaccionar con una epihalohidrina de conformidad con esta
invención pueden contener unidades diferentes de la fórmu-
la (I) y/o pueden contener unidades de uno o más de otros
monómeros copolimerizables. Típicamente, el comonómero es
30 una dialilamina diferente, un compuesto monoetilénicamen-
18.1.71.

387555

28



te no saturado que contiene un solo grupo de vinilideno o dióxido de azufre que está presente en una cantidad que varía de 0 a 95 por ciento molar del polímero. De esta manera los polímeros de dialilamina son polímeros lineales en donde de 5 a 100 por ciento de las unidades periódicas tienen la fórmula (I) y de 0 a 95 por ciento de las unidades periódicas son unidades de monómero derivadas de (1) un monómero de vinilideno y/o (2) dióxido de azufre. Los comonómeros preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos y metacrilatos de metilo y otros, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, éteres de vinilo tales como éteres de alquil vinilo, cetonas de vinilo tales como cetona de metil vinilo y cetona de etil vinilo, sulfonamida de vinilo, dióxido de azufre o una dialilamina diferente abarcada mediante la fórmula anterior (II).

Los copolímeros específicos que pueden hacerse reaccionar con la epihalohidrina incluyen copolímeros de N-metildialilamina y dióxido de azufre; copolímeros de N-metildialilamina y dialilamina; copolímeros de dialilamina y acrilamida; copolímeros de dialilamina y ácido acrílico; copolímeros de N-metildialilamina y acrilato de metilo; copolímeros de dialilamina y acrilonitrilo; copolímeros de N-metildialilamina y acetato de vinilo; copolímeros de dialilamina y éter de metil vinilo; copolímeros de N-metildialilamina y vinilsulfonamida; copolímeros de N-metildialilamina y cetona de metil vinilo; terpolímeros de dialilamina, dióxido de azufre y acrilamida; y terpolímeros de N-metildialilamina, ácido acrílico y acrilamida.

30
18.1.71.



La epihalohidrina que se hace reaccionar con el polímero de una dialilamina puede ser cualquier epihalohidrina, es decir epiclorohidrina, epibromohidrina, epifluorohidrina o epiyodohidrina y de preferencia es epiclorohidrina. Por lo general la epihalohidrina se usa en una cantidad que varía de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 1,5 moles y de preferencia de aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,5 moles por mol de la amina secundaria más la amina terciaria presente en el polímero.

Los productos de reacción resinosos de la invención pueden prepararse haciendo reaccionar un homopolímero o copolímero de una dialilamina tal y como se da a conocer en lo que antecede con una epihalohidrina a una temperatura de aproximadamente 30°C. a aproximadamente 80°C. y de preferencia de aproximadamente 40°C. a aproximadamente 60°C. hasta que la viscosidad medida en una solución que contiene 20 por ciento a 30 por ciento de sólidos a temperatura de 25°C. haya llegado a una escala de A a E y de preferencia de aproximadamente C a D en la escala de Gardner-Holdt. La reacción de preferencia se lleva a cabo en una solución acuosa para moderar la reacción y a un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 9,5.

Cuando se llega a la viscosidad descada, se añade una cantidad suficiente de agua para ajustar el contenido de sólidos de la solución de resina hasta aproximadamente 15 por ciento o menos y el producto se enfría a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C.). La solución de resina puede usarse tal y como está o si se desea puede ajustarse hasta un pH de por lo menos aproximadamente

30
18.1.71.

387555

23



6 y de preferencia hasta un pH de aproximadamente 5. Puede usarse para ajustar el pH cualquier ácido apropiado tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fórmico, fosfórico y acético.

5 Las soluciones de resina acuosas pueden aplicarse a papel u otros productos celulósicos afieldados mediante aplicación en tina o mediante rociadura, si se desea. De esta manera, por ejemplo el papel preformado y secado parcial o completamente puede impregnarse mediante inmersión en o rociadura con una solución acuosa de la resina, después de lo cual el papel puede calentarse durante aproximadamente 0,5 minutos a 30 minutos a temperaturas de 90°C. a 100°C. o más elevadas para secar el mismo y curar la resina hasta una condición insoluble en agua. El papel resultante tiene una resistencia en húmedo y en seco grandemente aumentada y por lo tanto este método es bien apropiado para la impregnación de papel tal como papel de envoltura, papel para bolsas y semejantes, para impartir características de resistencia en húmedo y en seco al mismo.

15 El método preferido para incorporar estas resinas en el papel, sin embargo es mediante adición interna antes de la formación en hojas mediante lo cual se aprovecha la ventaja de la substantividad de las resinas para las fibras celulósicas hidratadas. Al llevar a la práctica este método, una solución acuosa de la resina en su estado no curado e hidrofílico se añade a una suspensión acuosa de material de papel en el batidor, en la caja de existencias, el motor Jordan, la bomba de ventilador, la caja de cabeza o en cualquier otro punto apropiado.

30
18.1.71.



do antes de la formación en hojas. La hoja luego se forma y se seca de la manera usual.

La resistencia en húmedo "fuera de la máquina" que se obtiene con las resinas de la invención será satisfactoria para la mayoría de las aplicaciones. Puede obtenerse una resistencia en húmedo adicional sometiendo el papel a un tratamiento térmico. Las temperaturas satisfactorias serán dentro del orden de aproximadamente 105°C. a aproximadamente 150°C. durante un período de tiempo de aproximadamente 12 a 60 minutos variando el tiempo inversamente con la temperatura.

Aún cuando los productos de reacción descritos en la presente imparten resistencia en húmedo considerable al papel mejoran asimismo la resistencia en seco del papel tanto así como 40 por ciento o más cuando están presentes en el mismo en cantidades relativamente pequeñas, es decir de aproximadamente 0,01 por ciento o más basándose en el peso seco del papel. Por lo general será deseable usar de aproximadamente 0,1 a 3 por ciento en peso basado en el peso seco del papel. Sin embargo pueden usarse si se desea cantidades hasta de 5 por ciento o más en peso basándose en el peso seco del papel.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todos los porcentajes son en peso a no ser que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Parte 1 - Se prepara un poli(hidrocloruro de dialilamina) de la siguiente manera. Dentro de una botella equipada con una barra agitadora magnética que contiene 117 gramos (0,88 moles) de hidrocloruro de dialila-

30
18.1.71.

387555

23 EN



mina se inyectan 224 gramos de dimetil sulfóxido para proporcionar una solución al 35 por ciento. La botella y su contenido se enfrían en un baño de hielo y se introducen dentro de la botella 5,81 gramos de persulfato de amonio como una solución al 33 por ciento en dimetil sulfóxido. La botella se evacúa y se llena con nitrógeno cinco veces y luego el contenido de la botella se deja calentar a temperatura ambiente. La botella se evacúa y se llena con hidrógeno 5 veces y luego el contenido de la botella se deja calentar a temperatura ambiente. La botella luego se sumerge en un baño a temperatura de 30°C. y se mantiene dentro del mismo durante 96 horas después de cuyo período la botella se quita del baño y se desventa. El contenido se vacía en un gran volumen de acetona rindiendo un sólido higroscópico de color canela clara. El sólido se separa de la acetona mediante centrifugación se lava con acetona se filtra y se seca a temperatura de 50°C. al vacío. El producto (59 gramos) es soluble en agua, tiene una viscosidad específica reducida (VER) de 0,21 tal y como se determina en una solución al 0,1 por ciento en cloruro de sodio acuoso 1 molar a temperatura de 25°C. y contiene, según análisis, 16,05 por ciento de nitrógeno y 21,52 por ciento de iones de cloro.

Parte 2 - Una resina de poli(dialilamina)-epiclorohidrina se prepara de la siguiente manera: 14,45 gramos (equivalentes a 0,11 moles de la unidad de monómero) del poli(hidrocloruro de dialilamina) que se prepara en lo que antecede en la Parte 1, se disuelven en 20 gramos de agua para proporcionar una solución viscosa color pardo oscuro que tiene un pH de 0,9. Se añade a la solu-

18.1.71.

387555



5 ción hidróxido de sodio acuoso, 1 molar para ajustar el
pH hasta 8,5 y la solución se traslada a un matraz de reac-
ción equipado con un termómetro, agitador y manto de ca-
lentamiento. Luego se añaden al matraz 14,8 gramos (0,16
10 moles) de epíclorohidrina y se introduce una cantidad su-
ficiente de agua para proporcionar un medio de reacción
de 30 por ciento de sólidos de reacción. El contenido del
matraz se eleva hasta temperatura de 50°C. y se mantiene
a la misma durante 30 minutos después de cuyo período de
15 tiempo la solución se enfría y se diluye hasta 5 por cien-
to de sólidos. Las porciones de la solución se ajustan
hasta un pH de 7,0 y 5,0 usando ácido clorhídrico 1,0 mo-
lar y se evalúan en pulpa de papel kraft blanqueada Rayo-
nier para determinar las propiedades de resistencia en hú-
medo. El procedimiento utilizado en la evaluación es el
siguiente:

Una pulpa de papel kraft blanqueado Rayonier
se bate hasta una consistencia de 2,5 por ciento en un ba-
tidor de ciclo hasta un refinado de Schopper-Riegler de
20 840 centímetros cúbicos. La pulpa se diluye hasta una con-
sistencia de 0,28 por ciento en el dosificador de una má-
quina para hacer hojas de prueba de Nobel & Wood normal.
Los productos que van a evaluarse se añaden al dosifica-
dor como soluciones al 2 por ciento de sólidos para propor-
25 cionar 1,0 por ciento del producto basado en la pulpa. El
material de pulpa se forma luego en hojas de prueba que
tienen un peso básico de 18,160 kilogramos por resma y las
hojas se secan sobre un secador de tambor hasta un conte-
nido de humedad de aproximadamente 5 por ciento. Una por-
ción de las hojas de prueba resultantes se someten a una
30 18.1.71.

387555

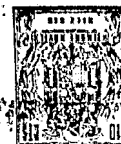


5 cura adicional calentándose durante una hora a temperatura de 105°C. Las hojas probadas para determinar su resistencia en húmedo se remojan durante 2 horas a temperatura de 25°C. en agua destilada antes de probarse. El papel de la pulpa tratada con la solución producida ajustada hasta un pH de 7,0 tiene una resistencia a la tensión en húmedo de 38,39 kilogramos por metro de ancho, no curado y de 71,36 kilogramos por metro de ancho, curado. Papel de la pulpa tratada con la solución del producto ajustado a un
10 pH de 5,0 tiene una resistencia a la tensión en húmedo de 34,75 kilogramos por metro de ancho, no curado y de 63,95 kilogramos por metro de ancho, curado.

Ejemplo 2

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que en este ejemplo el polímero que se ha hecho reaccionar con la epiclorohidrina es poli(hidrocloruro de N-metildialilamina). El poli(hidrocloruro de N-metildialilamina) se prepara de la manera dada a conocer en la Parte 1, con la excepción de que se substituyen
20 54,5 gramos de hidrocloruro de N-metildialilamina por 117 gramos de hidrocloruro de dialilamina y se usan 101,5 gramos de dimetilsulfóxido y 3,53 gramos de persulfato de amonio. El polímero (18 gramos) es soluble en agua, y tiene una viscosidad específica reducida de 0,31 tal y como
25 se mide en una solución al 0,1 por ciento en cloruro de sodio acuoso, 1 molar, a temperatura de 25°C. y contiene, según análisis, 9,21 por ciento de nitrógeno. Este polímero (14,05 gramos; equivalente a 0,094 moles de la unidad de monómero) se disuelve en 22 gramos de agua para proporcionar una solución viscosa de color anaranjado de un pH

30
18.1.71.



de 1,0 y la solución, después del ajuste del pH hasta 8,5, se hace reaccionar con 12,95 gramos (0,14 moles) de epiclorohidrina seguido por el procedimiento de la Parte 2 con la excepción de que la temperatura de reacción es de 50^o a 53^oC. y la solución diluida (5 por ciento de sólidos) se ajusta hasta un pH de 7,0. La evaluación del producto de este ejemplo en la pulpa de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 1 proporciona una resistencia a la tensión en húmedo de 78,51 kilogramos por metro de ancho, no curado y de 121,44 kilogramos por metro de ancho, curado.

Si el producto resinoso contiene grupos de epóxido tal como en el caso de los homopolímeros o copolímeros en las dialilaminas N-substituídas, es deseable estabilizar la solución de resina acuosa mediante la adición a la misma de un ácido soluble en agua, de preferencia un ácido de haluro de hidrógeno, tal como ácido clorhídrico en una cantidad suficiente para convertir los grupos de amino secundario o terciario en las sales de amina correspondientes y para ocasionar que los iones de haluro reaccionen con los grupos de epóxido para formar mitades de halohidrina. Los ácidos solubles en agua, que no sean los ácidos de haluro de hidrógeno pueden usarse si la concentración del ión de haluro de la mezcla de reacción es lo suficientemente elevada, v. gr. por lo menos de 0,1N y la reactividad o nucleofilicidad del anión del ácido es lo suficientemente baja de manera que los grupos de epóxido se convierten casi completamente en la halohidrina. Los ejemplos de los ácidos de haluro de hidrógeno apropiados son ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluchídri

30
18.1.71.

387555 23/1/71



co, y ácido yodhídrico. Los ejemplos de otros ácidos solubles en agua que pueden emplearse incluyen el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fórmico y ácido acético. Todo el ácido puede añadirse a la vez o puede añadirse en incrementos o continuamente a través de un cierto período de tiempo v. gr. de 5 a 120 minutos mientras que se calienta a temperaturas de aproximadamente 40°C. a aproximadamente 80°C. o a través de un período de varios días hasta varias semanas a temperatura ambiente. Una vez que se haya estabilizado la resina efectivamente, el pH puede ajustarse hasta dentro de la escala de aproximadamente 2,0 a 7,0 con una base para impedir la hidrólisis reversible de la estructura polimérica. Se añade luego una cantidad suficiente de agua para ajustar el contenido de sólidos de la solución acuosa de resina a la cantidad deseada.

La cantidad del ácido requerida se aproximará inusitadamente desde la equivalencia estequiométrica hasta la cantidad de halohidrina que se use para preparar la resina. Sin embargo se obtiene resultados satisfactorios sin la relación de equivalentes de ácido a equivalentes (moles) de la epihalohidrina es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,2.

Las resinas estabilizadas con ácido que se preparan a partir de polímeros de las dialilaminas N-sustituídas son únicos ya que pueden secarse de la manera convencional, tal como por ejemplo mediante técnicas de secado por rociadura, secado por congelación, secado en rodillos, secado al horno o secado al vacío.

Las resinas estabilizadas antes de usarse,

30
18.1.71.



si están en forma seca, se redisuelven en agua y la solución se ajusta al contenido de sólidos deseado. Las soluciones luego se activan para usarse añadiendo una cantidad de una base ya sea como un sólido o una solución que es suficiente para reconvertir los grupos de halohidrina en epóxidos. Esto usualmente requerirá una cantidad de la base que es aproximadamente equivalente químicamente a la cantidad del ácido de estabilización presente. Sin embargo pueden usarse de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,5 veces esta cantidad. Pueden usarse para la activación tanto bases orgánicas como inorgánicas. Las bases típicas que pueden usarse son los hidróxidos de metal alcalino, carbonatos y bicarbonatos, hidróxido de calcio, piridina, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio y mezclas de los mismos.

Los siguientes ejemplos ilustran las modalidades adicionales de la invención.

Ejemplo 3

Parte 1 - Un copolímero de hidrocloreuro de N-metildialilamina y dióxido de azufre se prepara de la siguiente manera. Dentro de un matraz de reacción equipado con un dispositivo de enfriamiento se introduce una solución de 30,3 gramos de N-metildialilamina en 156 gramos de acetona y una solución preenfriada de 13,5 gramos de dióxido de azufre en 90 gramos de acetona. La mezcla del monómero se enfría a temperatura de aproximadamente 20°C. después de lo cual se añaden por gotas 0,85 gramos de un catalizador de hidroperóxido de butilo terciario como una solución al 5 por ciento en acetona a la mezcla del monó-

18.1.71.

387555

23 FEB 1954



mero a través de un período de 2 horas, enfriándose el en-
friamiento para mantener la temperatura a aproximadamente
20 a 25°C. El precipitado blanco que se forma se separa
del medio de reacción, se lava completamente con acetona
5 y luego se seca en un horno al vacío a temperatura de
50°C. durante la noche. El producto (46 gramos) es solu-
ble en agua y tiene una viscosidad específica reducida de
0,47 (que se determina en una solución al 0,1 por ciento
en cloruro de sodio acuoso, 0,1 molar, a temperatura de
10 25°C.). El análisis elemental indicó que el copolímero es
un copolímero de 1:1 molar.

Parte 2 - Se prepara un copolímero de
N-metildialilamina y dióxido de azufre y una epiclorohi-
drina de la siguiente manera: 22,45 gramos (equivalentes
15 a 1,05 moles de las unidades de monómero de dialilamina)
del copolímero preparado en la Parte 1 de este ejemplo se
disuelven en 50 gramos de agua en un matraz de reacción
para proporcionar una solución de color amarillo claro
que tiene un pH de 1,2. Después del ajuste del pH de la
20 solución hasta 7,1 con hidróxido de sodio acuoso, uno mo-
lar, se añaden a la solución 14,6 gramos (1,58 moles) de
epiclorohidrina y luego 32 gramos de agua proporcionando
25 por ciento de sólidos de reacción. El contenido del
matraz se calienta a temperatura de 40°C. y la reacción
se supervisa determinando la viscosidad de una solución
al 25 por ciento de sólidos a temperatura de 25°C. usando
tubos de viscosidad de Gardner-Holdt. Dentro de un perío-
do de 15 minutos la viscosidad ha llegado a aproximadamen-
te D en la escala de Gardner-Holdt y la reacción se da
por terminada esencialmente añadiendo 4 gramos de ácido
30

18.1.71.

387555



5 clorhídrico, uno molar y 412 gramos de agua y mediante enfriamiento. La solución de resina contiene 5,2 por ciento de sólidos totales y tienen un pH de 3,7. Se agrega una cantidad adicional de ácido clorhídrico, uno molar para ajustar el pH a 3,0.

Ejemplo 4

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que en este ejemplo el polímero que se hace reaccionar con la epiclorohidrina es un copolímero de 1:1 molar de N-metildialilamina y cloruro de dimetildialilamonio. El copolímero se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1, Parte 1, con la excepción de que se sustituye una mezcla de 35 gramos de hidrocioruro de N-metildialilamina y 35 gramos de cloruro de dimetildialilamonio por los 117 gramos de hidrocioruro de dialilamina y se usan 125 gramos de dimetilsulfóxido. El copolímero (30 gramos) es soluble en agua, tiene una viscosidad específica reducida de 0,21 (que se determina en una solución al 0,1 por ciento en cloruro de sodio acuoso, 0,1 molar a temperatura de 25°C.) y contiene, según análisis, 50 por ciento molar de grupos de amina cuaternaria y 50 por ciento molar de grupos de amina terciaria. Este copolímero (26,65 gramos; equivalente a 0,086 moles de las unidades de monómero de dialilamina) se disuelve en 50 gramos de agua para proporcionar una solución viscosa de color canela de un pH de 1,2. El pH de la solución se ajusta hasta 8,5 con hidróxido de sodio acuoso, uno molar y luego se añaden a la solución 11,8 gramos de epiclorohidrina y 19,6 gramos de agua para proporcionar 30 por ciento de sólidos de la reacción. El contenido del matraz se calien

30
18.1.71.

387555

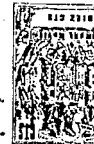


ta a temperatura de 45°C. y la reacción se continua hasta un valor de viscosidad de Gardner-Holdt mayor de B, en cuyo momento la reacción se da por terminada añadiendo 5 gramos de ácido clorhídrico, uno molar 520 gramos de agua. La solución de resina contiene 3,9 por ciento total de sólidos y tiene un pH de 2,7.

Ejemplo 5

Parte 1 - Un copolímero de acrilamida y de hidrocioruro de dialilamina se prepara de la siguiente manera: Un recipiente de reacción abierto equipado con un agitador mecánico se carga con 62,5 gramos de dialilamina, 125 gramos de agua y 62,5 gramos de ácido clorhídrico concentrado siendo el pH aproximadamente de 4,5. Al recipiente se añaden luego 62,5 gramos de acrilamida disueltos en 112 gramos de agua. El contenido del recipiente se mezcla completamente y se añaden al recipiente con agitación, 1,5 gramos de una solución acuosa al 1 por ciento de sulfato de amonio ferroso seguido por 0,25 gramos de una solución acuosa al uno por ciento de metabisulfito de sodio y 0,25 gramos de una solución acuosa al uno por ciento de persulfato de amonio, añadiéndose las últimas 2 soluciones simultáneamente y por gotas. La reacción avanza exotérmicamente iniciándose a temperatura ambiente (27°C.) y se eleva hasta 61°C. a cuya temperatura cesa la evolución del calor. La solución de copolímero resultante se enfría diluyéndose hasta aproximadamente 6 por ciento de sólidos de copolímero. Una porción de la solución se dializa contra agua destilada y luego se seca por congelación a temperatura de 40° a 45°C. al vacío, durante la noche. El sólido aislado es soluble en agua,

18.1.71.



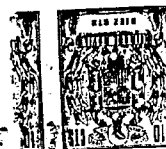
5 tiene una viscosidad específica reducida de 0,91 tal y como se determina en una solución al 0,1 por ciento en sulfato de sodio acuoso, 0,1 molar a temperatura de 25°C, y contiene, según análisis, 16,2 por ciento de hidrógeno, 19,32 por ciento de oxígeno y 5,24 por ciento de ión de cloruro indicando que el copolímero contiene 19,6 por ciento en peso de unidades de hidrocioruro de dialilamina.

10 Parte 2 - Una resina del copolímero anterior y epiclorohidrina se preparó de la siguiente manera: 5 gramos (equivalentes a 7,5 milimoles de las unidades de monómero de dialilamina) del polímero sólido de hidrocioruro de dialilamina y acrilamida aislada anteriormente en la Parte 1, se disuelven en 40 gramos de agua y se añae
15 de a la solución hidróxido de sodio acuoso, uno molar para ajustar el pH hasta 8,5. La solución se traslada a un matraz de reacción equipado con un termómetro, agitador y manto de calentamiento y se añade 1,0 gramo (11 milimoles) de epiclorohidrina al matraz junto con una cantidad
20 suficiente de agua para proporcionar un medio de reacción de 12,5 por ciento de sólidos. El contenido del matraz luego se calienta a temperatura de 55°C a 56°C. y la reacción se supervisa determinando la viscosidad de una solución de 12,5 por ciento de sólidos a temperatura de 25°C.
25 usando tubos de viscosidad de Gardner-Holdt. Después de 70 minutos, la viscosidad ha llegado a J⁻ en la escala de Gardner-Holdt y la reacción se da por terminada añadiendo 3 gramos de ácido clorhídrico, uno molar y 65 gramos de agua y con enfriamiento. La solución de resina tiene un
30 pH de 1,8.

18.1.71.

387555

28FNT



Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 con la excepción de que en este ejemplo el copolímero que se hace reaccionar con la epíclorohidrina es un copolímero de acrilamida e hidrocioruro de N-metildialilamina. El copolímero se prepara de acuerdo con el Ejemplo 5, Parte 1 con la excepción de que se substituyen 62,5 gramos de N-metildialilamina por los 62,5 gramos de dialilamina. El copolímero soluble en agua teniendo una viscosidad específica reducida de 0,78 (que se determina en una solución al 0,1 por ciento en sulfato de sodio acuoso, 0,1 molar a temperatura de 25°C.) y contiene según análisis, 15,1 por ciento de nitrógeno, 20,21 por ciento de oxígeno y 4,56 por ciento de ión de cloruro indicando que el copolímero contiene 19 por ciento en peso de unidades de hidrocioruro de N-metildialilamina. Este copolímero (7 gramos; equivalentes a 8 milimoles de las unidades de monómero de N-metildialilamina) se disuelve en 50 gramos de agua y se añaden hidróxido de sodio acuoso, uno molar para ajustar el pH hasta 8,6. Luego se añaden 1,11 gramos (12 milimoles) de epíclorohidrina y 5,5 gramos de agua a la solución para proporcionar 12,5 por ciento de los sólidos de la reacción. El contenido del matraz se calienta a temperatura de 55° a 56°C. y la reacción se continua hasta un valor de viscosidad de Gardner-Holdt de J en cuyo momento (30 minutos) la reacción se da por terminada añadiendo 1,5 gramos de ácido clorhídrico, uno molar, y 87 gramos de agua. La solución de resina tiene un pH de 2,2.

Ejemplos 7 a 14

Unas porciones de los productos de reacción

30
13.1.71.

387555



5 de epiclorohidrina y el copolímero de los Ejemplos 3 a 6 se activa mediante la adición de hidróxido de sodio para proporcionar un pH de 10 y luego se evalúan en hojas de prueba de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1. Los resultados de estos ejemplos se resumen a continuación en el Cuadro I.

18.1.71.

CUADRO I

Ejem- plo	Resina Ac- tivada del Ejemplo	% de Resina Añadida Basán- dose en la Pul- pa	Peso Básico	Tensión en Húmedo		Tensión en Seco		Resistencia al Reventamiento (kg/cm ²)
				kg/metro de ancho No Cu- rado	Curado	kg/metro de ancho No Cu- rado	Curado	
7	3	1,0	41,8	159,35	148,61	-	486,74	3,97
8	4	1,0	41,7	104,67	122,68	-	445,76	53,34
9	5	0,5	39,8	37,86	50,24	425,67	410,73	-
10	5	1,0	39,2	45	58,60	450,48	454,14	-
11	5	2,0	39,1	47,79	57,51	454,14	458,16	-
12	6	0,5	39,2	58,59	63,67	461,39	477,88	-
13	6	1,0	40,0	61,17	72,79	454,14	474,31	-
14	6	2,0	39,8	62,50	75,39	444,53	461,39	-

387555

23 FEB 1971



387555



Ejemplo 15

Parte 1 - Un poli(hidrocloreuro de beta-propionamidodialilamina) se prepara de la siguiente manera.

5 A un recipiente de reacción cargado con 213 gramos (3 moles) de acrilamida disueltos en 213 gramos de agua destilada se añaden con agitación, a través de un período de una hora, 291 gramos (3 moles) de dialilamina. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva hasta 60°C. y se mantiene a la misma durante 6 horas adicionales después de cuyo período de tiempo la mezcla se enfría y se recuperan un total de 715 gramos de beta-propionamidodialilamina como una solución de color amarillo. Una mezcla de 10 47,7 gramos (0,2 moles) de la solución anterior y 19,4 gramos (0,2 moles) de ácido clorhídrico concentrado se introduce en una botella equipada con una barra de agitación magnética y el contenido de la botella se rocía con 15 nitrógeno durante una hora. Luego se añaden 0,5 gramos de hidroperóxido de butilo terciario al 90 por ciento y la botella se sumerge en un baño a temperatura de 60°C. y se 20 mantiene en el mismo durante 24 horas después de lo cual la botella se quita del baño se enfría y se desventa. El producto es una solución de color anaranjado a rojo extremadamente viscosa que contiene 60,7 por ciento de sólidos y según análisis 8,33 por ciento de nitrógeno y 10,5 por 25 ciento de ión de cloruro y tiene una viscosidad específica reducida de 0,23 tal y como se determina en una solución al uno por ciento en cloruro de sodio acuoso, uno molar a temperatura de 25°C.

Parte 2 - Se prepara una resina de poli(beta-propionamidodialilamina)-epiclorohidrina de la siguiente

30
18.1.71.

387555



23 ENE 34

te manera: 43 gramos (equivalentes a 0,128 moles de unidades de monómero de hidrocioruro de beta-propionamido-dialilamina) de la solución de poli(hidrocioruro de beta-propionamidodialilamina) que se prepara anteriormente en la Parte 1 se ajusta a un pH de 8,5 con hidróxido de sodio acuoso, uno molar (aproximadamente 59 gramos). La solución se traslada a un matraz de reacción y se añaden al matraz 26,5 gramos de agua y luego 17,8 gramos (0,192 moles) de epoclorohidrina. El contenido del matraz se calienta luego a temperatura de 40°C. y la reacción se supervisa determinando la viscosidad usando tubos de viscosidad de Gardner-Holdt. Después de una hora la viscosidad ha llegado a C en la escala de Gardner-Holdt y la reacción se da por terminada añadiendo 125 gramos de agua y 20 gramos de ácido clorhídrico acuoso, uno molar. La mezcla se calienta luego a temperatura de 60°C. y se agrega ácido clorhídrico adicional tal y como sea necesario para mantener el pH a 2,0. La solución del producto resultante contiene 10,4 por ciento de sólidos y tiene una viscosidad de Brookfield de 11 centipoises.

Ejemplo 16

Parte 1 - Se prepara un terpolímero de hidrocioruro de N-metildialilamina, acrilamida y dióxido de azufre de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 3, Parte 1 con la excepción de que el matraz de reacción contiene una solución de 26,4 gramos de hidrocioruro de N-metildialilamina, 12,4 gramos de acrilamida y 11,2 gramos de dióxido de azufre en 440 gramos de acetona, 0,6 gramos de un catalizador de hidroperóxido de butilo terciario como una solución al 5 por ciento en acetona se usan luego y

18.1.71.

387555



28 PM

5 la temperatura de reacción se mantiene a 23° a 28°C. du-
rante la adición del catalizador y la mezcla de reacción
se agita durante una hora adicional a temperatura de 25°
a 26°C. El producto (45 gramos) es soluble en agua y tie-
ne una viscosidad específica reducida de 0,35 (que se de-
termina en una solución al 0,1 por ciento en cloruro de
sodio acuoso, 0,1 molar a temperatura de 25°C.). La mez-
cla de reacción se filtra y el producto sólido se lava
completamente con metanol. El producto polimérico pulveri-
10 zado blanco luego se seca durante la noche a temperatura
de 45°C. a 50°C. en un horno de vacío y asciende a 45 gra-
mos. El terpolímero obtenido de esta manera contiene 43,6
por ciento de las unidades de hidrocioruro de N-metildia-
lilamina.

15 Parte 2 - Se prepara una resina de epicloro-
hidrina y el terpolímero de hidrocioruro de N-metildia-
lilamina, acrilamida y dióxido de azufre, de la siguien-
te manera: 20 gramos del terpolímero preparado en la Par-
te 1 de este ejemplo se disuelven en 50 gramos de agua en
20 un matraz de reacción para proporcionar una solución que
tiene un pH de 1,3. Después del ajuste del pH de la solu-
ción hasta 7,7 con hidróxido de sodio acuoso 10 molar y
luego uno molar, se añaden a la solución 8,2 gramos de
epiclorohidrina y 21 gramos de agua proporcionando 25 por
25 ciento de sólidos de reacción. El contenido del matraz se
calienta a temperatura de 35° a 37°C. y la reacción se su-
pervisa determinando la viscosidad usando tubos de visco-
sidad de Gardner-Holdt. La reacción se da por terminada
cuando la viscosidad ha llegado a H en la escala de Gardner-
30 Holdt añadiendo 3 gramos de ácido clorhídrico, uno molar

18.1.71.

387555

28 FIVE



y 470 gramos de agua y con enfriamiento. La solución de resina contiene 4,42 por ciento de sólidos. Se agregan cantidades adicionales de ácido clorhídrico, uno molar, de manera periódica a fin de mantener el pH a 2,5.

5

Ejemplos 17 a 23

Las porciones de los productos de reacción de los Ejemplos 15 y 16 se activan mediante la adición de hidróxido de sodio para proporcionar un pH de aproximadamente 10, se añejan durante media hora y luego se evalúan en hojas de prueba de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1. Los resultados de estos ejemplos se resumen a continuación en el Cuadro II.

10

13.1.71.

387555



CUADRO II

Ejem- plo	Resina Activada del Ejemplo	% de Resina Añadida Basada en la Pulpa	Peso Básico	Tensión en Húmedo		Tensión en Seco	
				kg/metro de ancho No Cu- rado	Curado	kg/metro de ancho No Cu- rado	Curado
17	15	0,25	40,2	37,50	65,29	429,59	429,59
18	15	0,5	39,4	47,43	77,79	417,98	436,83
19	15	1,0	40,4	58,93	96,53	450,48	481,55
20	15	2,0	40,3	68,06	118,93	446,45	481,55
21	16	0,5	40,0	57,15	69,75	479,66	477,88
22	16	1,0	39,5	81,36	89,29	474,31	454,14
23	16	2,0	40,7	94,65	105,46	490,48	486,74

18.1.71.

387555



28 ENE

Ejemplo 24

Se prepara un poli(hidrocloruro de N-me-
tildialilamina) que tiene una viscosidad específica redu-
cida de 0,16 (que se mide en una solución al 0,1 por cien-
to en cloruro de sodio acuoso, uno molar a temperatura
5 de 25°C.) de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2
a una escala de 10 veces superior y el polímero (518 gra-
mos) se disuelve en 1200 gramos de agua en un recipiente
de reacción para proporcionar una solución que tiene un
10 pH de 0,7. Después del ajuste del pH de la solución has-
ta 3,5 se añaden a la solución hidróxido de sodio acuoso,
uno molar, 481 gramos de epíclorohidrina y luego 307 gra-
mos de agua proporcionando 30 por ciento de sólidos de
reacción. El contenido del recipiente se calienta a tem-
15 peratura de 54°C a 55°C. y la reacción se supervisa median-
te los tubos de viscosidad de Gardner-Holdt. Cuando la vis-
cosidad ha llegado a C+ en la escala de Gardner-Holdt (90
minutos) el medio de reacción se diluye para proporci-
onar una solución de resina de 5,4 por ciento de sólidos
20 en total y la solución de resina se ajusta hasta un pH
de 3,0 con ácido clorhídrico, uno molar. Una porción de
la solución de resina anteriormente citada (190,5 gramos)
se seca al horno a temperatura de 150°C. durante 3 horas
proporcionando 5,4 gramos de un sólido quebradizo de color
25 anaranjado a amarillo que es sensible a la humedad y fá-
cilmente soluble en agua.

El producto de este ejemplo se evalúa en
hojas de prueba de acuerdo con el procedimiento del Ejem-
plo 1 usando (A) una porción de la solución de resina
30 (que se designa como solución (A) y (B) una solución

18.1.71.

387555



23-67
acuosa al 4,45 por ciento del producto de resina soñado
(que se designa como solución B) activándose ambas solu-
ciones para usarse ajustando el pH hasta de 10 a 11 con
hidróxido de sodio. Los resultados se resumen a continua-
ción en el Cuadro III.

5

18.1.71.

CUADRO III

Solución de Resina	% de Resina añadida Basada en la Fulpa	Peso Básico	Tensión en Seco		Tensión en Húmedo		Resistencia al Revenimiento kg/cm ²
			Después de la Curación	de la Curación	kg/metro de ancho	kg/metro de ancho	
A	1,0	39,4	673,46	146,65	163,51	4,26	
B	1,0	39,2	535,74	161,04	168,96	4,30	

387555

28 FNE 1971





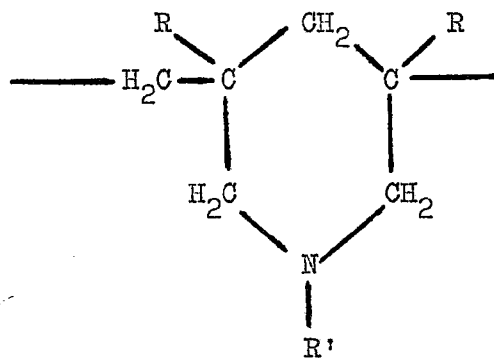
La presente solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 26 de Enero de 1970, bajo el Nº 5.956 y 22 de Abril de 1970, Nº. 30.986, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para preparar una resina soluble en agua caracterizado por hacer reaccionar (A) un polímero lineal que tiene las unidades de la fórmula



en donde R es hidrógeno o alquilo inferior, y R' es hidrógeno, y R' es hidrógeno, un grupo de alquilo o un grupo

15

18.1.71.

387555

15



de alquilo substituído y (B) una epihalohidrina, v. gr. epiclorohidrina.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que (A) es un homopolímero que tiene unidades de la fórmula citada, v. gr. un homopolímero de dialilamina, un homopolímero de N-metildialilamina o un homopolímero de beta-propionamidodialilamina.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que (A) es un copolímero que tiene unidades de la fórmula y por lo menos un monómero diferente que puede ser tal como un monómero de vinilideno o dióxido de azufre, v. gr. un copolímero de N-metildialilamina y dióxido de azufre, un copolímero de N-metildialilamina y cloruro de dimetildialilamonio, un copolímero de dialilamina y acrilamida, un copolímero de N-metildialilamina y acrilamida o un terpolímero de dialilamina, acrilamida y dióxido de azufre.

4.- Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por llevar a cabo la reacción en una solución acuosa a temperatura de aproximadamente 30° a 80°C. aproximadamente y un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 9,5, a fin de formar una solución acuosa de la

387555

15 JUN.



resina soluble en agua.

5.-Un procedimiento para preparar una resina soluble en agua.

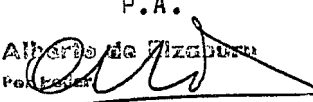
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 15 JUN. 1973

15

P.A.
Alberto de Vizcarra


20

25

13.6.73