

406142

406142
ESTADO DE INVENCIÓN
Le A 13 954-Sp.

Int. Cl.²: D21H



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN AGENTE ENCOLADOR
ANIONICO PARA PAPEL.

=====

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La invención se refiere a medios aniónicos para
encolar papel, a base de copolímeros de imida de ácido ma-
léico, que contienen grupos carboxialquilo en el nitrógeno
de la imida, en caso dado en combinación con ulteriores po-
límeros.

5.



5. Además de las colas de resina conocidas, a base de colofonia, se han acreditado las dispersiones o soluciones de material sintético para el encolado de papel. La ventaja de las dispersiones de material sintético consiste, entre otras, en que también se pueden aplicar sobre el papel ya terminado, mientras la cola de resina normal solo desarrolla su eficacia cuando se precipita mediante iones de aluminio en la masa de papel.

10. Las dispersiones o bien soluciones de material sintético, con buenos efectos de encolado con relación al agua, ácidos y álcalis, son sin embargo en la mayoría de los casos catiónicos, ya que los polímeros o condensados aniónicos conocidos casi no muestran ningún efecto encolador, especialmente ninguno contra líquidos acuosos alcalinos. Una desventaja de las dispersiones catiónicas consiste, sin embargo, en la frecuente incompatibilidad con los blanqueadores ópticos usuales a base de ácido diaminoestilbendisulfónico, un efecto que no era de esperar en los agentes de encolado aniónicos.

15. Ya se conoce el emplear como agentes de encolado aniónicos polímeros que contienen incorporadas agrupaciones de imida de ácido maléico. Si bien el efecto encolador de esta clase de polímeros es sin duda alguna aprovechable, tales imidas tienen, debido al átomo de hidrógeno de la imida relativamente debilmente ácido, la tendencia de formar solo, por ejemplo, en un medio fuertemente amoniacal, soluciones de buena elaboración, es decir, claras y de baja viscosidad. Por otra parte implica dificultades, con respecto a la almacenabilidad, la purificación de las aguas residuales o también de las molestias por olor (véase publicación de solicitud de patente alemana 1 621 693), el exceso relativamente alto

20.

25.

30.



de álcali o bién de amoniaco que se necesita para disolver las imidas polímeras en medio acuoso.

5. Debido al carácter ácido poco destacado de tales polímeros de imida resulta posiblemente difícil el volver a transformar el material, una vez precipitado y secado, por ejemplo, en forma de polvo, de nuevo en una solución útil para su uso sin un gasto indeseablemente alto, por ejemplo, por introducción en una solución acuosa debilmente amoniacal a temperatura ambiente y bajo ligera agitación. Por otra parte
10. frecuentemente se necesita una mercancía cien por cien transportable, por ejemplo, en forma de polvo.

15. El cometido de la invención es, por lo tanto, desarrollar agentes de encolado aniónicos que se pueden emplear eficazmente tanto en la masa del papel como también en la superficie del papel que, incluso en medio acuoso debilmente amoniacal, formen una solución facilmente manipulable o bién se puedan disolver o bién dispersar en uno de estos medios. El cometido se solucionó empleando como agentes de encolado copolímeros de imidas de ácido maléico que llevan en el nitrógeno de la imida grupos carboxialquilo, en caso dado en
20. combinación con otros polímeros.

25. Objeto de la invención son, por lo tanto, agentes de encolado de papel aniónico, solubles o dispersables en amoniaco acuoso o álcali acuoso, a base de imidas cíclicas de copolímeros de anhídrido de ácido maléico y, en caso dado otros polímeros, caracterizado porque los átomos de hidrógeno de imida de los copolímeros de imida del ácido maléico están sustituido por un resto carboxialquilo con 1 a 7 átomos de carbono en el resto alquilo.

30. Preferentemente el resto alquilo contiene 5 átomos

406142



de carbono y preferentemente se encuentra el grupo carboxi en forma carboxilato, actuando como cationes los iones de potasio, sodio, amonio o iones de amonio sustituidos, preferentemente los iones de amonio (NH_4^+). Naturalmente también solo una parte de los grupos carboxi pueden estar transformados en la forma carboxilato.

- 5.
- El efecto encolador de las sales de los copolímeros de imida de ácido maléico ya era conocido pero, sin embargo, no se podía deducir que también las sales de copolímeros de imidas de ácido maléico carboxi-sustituidos mostrasen un excelente efecto encolador, pues éstas pueden tener - si se compara, por ejemplo, la imida del ácido maléico y la imida del ácido N-carboxipentilmaléico - un caracter totalmente diferente y variar, por ejemplo, en el peso molecular en aproximadamente un 100 %. Por otra parte es conocido que tanto el ácido abiético, pero no los otros ácidos comparables en peso molecular, tales como el ácido oléico o el ácido esteárico, muestran un buen efecto encolador, es decir, que evidentemente la constitución más exacta del compuesto encolador tiene un papel decisivo. Por esta razón se ha de considerar el hallazgo de los agentes encoladores mencionados como una cuestión sorprendente.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los agentes encoladores descritos se pueden obtener fácilmente en forma sólida o bien pulverulenta y entonces a su vez se disuelven bien en bases diluidas, por ejemplo, solución diluida de amoníaco, lo que se ha de considerar ventajoso en la técnica de aplicación. Los agentes de encolado se pueden obtener también directamente en forma de soluciones o dispersiones (aprox. 0,5 - 70 % en peso, preferentemente un 0,5 - 50 % en peso de contenido de materia sólida), llamando entonces
- 25.
- 30.

406142

- 5 -



ces la atención su reducida tendencia a la gelificación.

Los copolímeros de las imidas de ácido maléico que en el nitrógeno imida llevan grupos carboxialquilo con 1 a 7 átomos de carbono en el resto alquilo, se pueden obtener bien

5. por copolimerización directa de las imidas de ácido maléico correspondientes con monómeros adecuados tales como estireno, indeno, buteno, butadieno, isopreno, isobutileno, etileno, acrilonitrilo, ésteres o imidas o bien amidas sustituidas de ácido (met)acrílico, ésteres de vinilo, vinilamidas, haluros de vinilo, ésteres de alilo y otros.

10. Preferentemente se emplea, sin embargo, otro procedimiento que en principio conduce a los productos finales igualmente adecuados y que consiste en hacer reaccionar copolímeros previamente formados del anhídrido de ácido maléico o bien ácido maléico o semi- o bien di-ésteres de ácido itacóico, fumárico o maléico, por ejemplo, los correspondientes ésteres con alcoholes conteniendo 1 a 8 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, ulteriormente en medio acuoso o no acuoso,
15. con compuestos de nitrógeno adecuados, a los polímeros de imida a emplear según la presente invención.

- Tales compuestos de nitrógeno adecuados son, por ejemplo, los ácidos amino carboxílicos alifáticos, aralifáticos o aromáticos, tales como ácido aminoacético, ácido α -amino propiónico, ácido α -aminobutírico, ácido β -aminopropiónico, ácido γ -amino butírico, ácido ϵ -aminocapróico, ácido p-aminobenzóico, en caso
25. dado en forma de sus sales.

- El empleo de los ésteres de éstos ácidos es asimismo posible siempre que el grupo éster pueda eliminar por saponificación durante o después de la formación de la imida.
- 30.



En la realización de la formación de imida en medio acuoso, preferentemente a temperaturas superiores a 120°C, se pueden emplear también polipéptidos, que durante la reacción, por saponificación, liberan intermediariamente los ácidos amino-carboxílicos.

5.

Como compuestos de nitrógeno, especialmente preferentes, pueden mencionarse sin embargo las lactamas y de éstas la caprolactama de acceso especialmente sencillo, que, sin dificultades, puede reaccionar con copolímeros de anhídrido de ácido maléico o bien ácido maléico o bien del semiéster del ácido maléico o bien fumárico con 1 a 8 átomos de carbono del componente alcohólico, a los copolímeros de imida a emplear según la presente invención, formándose con abertura de anillo y formación de imida polímeros que se pueden interpretar como copolímeros de la imida del ácido N-(*ω*-carboxipentil-maléico.

10.

15.

Los copolímeros del anhídrido maléico o bien ácido maléico del éster del ácido fumárico o bien maléico, preferentemente el semiéster del ácido maléico a emplear aquí con los alcoholes arriba mencionados, se obtienen según procedimientos convencionales, por ejemplo, por polimerización radicalar en masa, solución o emulsión. Deberán contener como mínimo un 10 % en peso de anhídrido de ácido maléico o bien semiéster de ácido maléico, preferentemente un 20 a un 80 % en peso.

20.

25.

El valor porcentual aquí mencionado se ha de entender sin embargo como valor medio de la cantidad total del copolímero, no quedando excluido que el copolímero empleado contenga también proporciones moleculares que contengan incorporado una proporción superior o también inferior de anhídrido

30.

406142

- 7 -



de ácido maléico, o bien ácido maléico o bien éster de ácido maléico.

5. Como comonomeros para el anhídrido de ácido maléico o bien éster de ácido fumárico y/o maléico o bien semiéster entran en consideración tanto solos como también en mezcla entre sí: las olefinas tales como etileno, isobutileno, metilpenteno, butadieno, isopreno, estireno, estirenos sustituidos en el núcleo o cadenas laterales, ésteres de vinilo de ácidos con 1 a 18 átomos de carbono, tales como acetato, propionato, estearato, benzoato de vinilo, vinilamidas, vinilpiperidona con haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, (met)acrilonitrilo, nitrilos, amidas sustituidas o sin sustituir del ácido (met)acrílico o los ésteres de éstos ácidos con alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono, tal como metacrilato de metilo, etil-, oxipropil-, butil-, isooctilacrilato, semiamidas o imidas libres de grupo carboxílico del ácido maléico, tal como N-metilmaleinimida; compuestos alílicos, tales como acetato de alilo. De entre estos comonomeros se dan preferencia al estireno y acrilonitrilo o bien a las mezclas de estireno y acrilonitrilo, pudiendo ascender la proporción de acrilonitrilo en las mezclas de estireno y acrilonitrilo de un 0,5 a un 50 % en peso.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En los copolímeros maléicos deberán estar contenidos como máximo un 90 % en peso, preferentemente un 80 a un 20 % en peso de los comonomeros antes mencionados, en forma polimerizable.

30. La obtención de los copolímeros de anhídrido de ácido maléico o bien ácido maléico o del éster de ácido fumárico o bien ácido maléico destinados para la reacción con el compuesto de nitrógeno bajo formación de las imidas cíclicas, se-

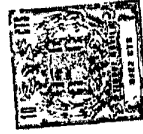


- gún la forma de ejecución preferente de la invención, se puede efectuar en ausencia o también preferentemente en presencia del compuesto de nitrógeno previsto para la formación de la imida. En este último de los casos se puede efectuar la reacción de polimerización directamente, en caso dado bajo separación por destilación de un disolvente o diluyente en caso dado existente, tal como cloruro de metileno, tri- o percloroetileno, clorobenceno, acetona, benceno, tolueno o xileno y efectuar a continuación la formación de imida que generalmente se efectúa a temperaturas superiores a 120°C.

5. Preferentemente se efectúa la formación de imida haciendo reaccionar el copolímero previamente formado con el compuesto de nitrógeno arriba descrito, preferentemente caprolactama en masa, en medio orgánico o acuoso a temperaturas superiores a 120°C, preferentemente a 130 - 190°C. Aquí deberán emplearse, referido a una unidad de ácido maléico incorporada en el copolímero, 0,6 a 2, preferentemente 0,8 a 1,2 equivalentes del compuesto nitrogenado.

10. El producto de reacción así obtenible deberá contener incorporado esencialmente el compuesto nitrogenado en forma de la imida cíclica. Sin embargo no se puede evitar que también ciertas proporciones de las unidades de ácido maléico contenidas en forma incorporada en el copolímero empleado no reaccionen o solo reaccionen a la forma amida o bien semi-amida. Los copolímeros que contienen grupos imida, obtenibles en la forma descrita, se pueden considerar como copolímeros de imidas de ácido maléico que en el nitrógeno de imida contienen grupos carboalquilo con 1 a 7 átomos de carbono en el resto alquilo. Se emplean en forma de soluciones acuosas o dispersiones acuosas de las sales del copolímero de imida de ácido maléico.

30.



Aquí entran en consideración las sales alcalinas o las sales de aminas tales como metilamina, etanolamina, tri-etanolamina, tributilamina, preferentemente las sales amónicas. Las soluciones o dispersiones acuosas pueden contener

5. también disolventes miscibles con agua, tales como etanol, acetona, isopropanol, etc.

La obtención de estas sales o bien de las soluciones o dispersiones acuosas de estas sales se puede efectuar directamente a continuación a la reacción de imidación, efectuada

10. en caso dado en medio acuoso por ejemplo, adicionando la cantidad de álcali o bien preferentemente amoniaco necesaria y en caso dado agua y/o un disolvente, tal como acetona, metanol, etanol, isopropanol una vez terminada la formación de imida a la mezcla de reacción y obteniendo ésta así ya en forma de su

15. solución, en caso dado acuosa. Sin embargo también es posible aislar primeramente el copolímero de imida como sustancia sólida, en caso dado molturarla finamente y después disolverla o bien dispersarla directamente antes de su empleo en solución acuosa alcalina o preferentemente solución de amoniaco diluida.

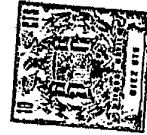
20.

El proceso de disolución se puede combinar, en caso dado, con otros preparados auxiliares, por ejemplo, para el desdoblamiento de preparados de féculas.

Los agentes de encolado obtenibles según la presente invención se pueden emplear solos o en mezcla o bien en

25. combinación con otros polímeros. En estos otros polímeros se puede tratar de polímeros hidrosolubles, preferentemente, sin embargo, de polímeros insolubles en agua. Estos polímeros se pueden obtener por polimerización en presencia de copolímeros

30. imida de ácido maléico que en el nitrógeno de la imida llevan



grupos carboxialquilo, estando dada la posibilidad para las reacciones de injerto.

Preferentemente se preparan estos otros polimeros sin embargo en forma independiente, especialmente en forma de latex y se mezclan con los copolimeros de imida, en caso dado presentes en solución o dispersión.

5.

Para la combinación o bien mezcla con los copolimeros de imida maléica se pueden emplear: los homo- y copolimeros de estireno, (met)acrilonitrilo, ácido (met)acrílico y sus derivados, por ejemplo, ésteres de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, tal como metilmetacrilato, butilacrilato, etilacrilato, cloruro de vinilo, etileno, ésteres de vinilo, tales como acetato, propionato o versato de vinilo, en caso dado en combinación con monómeros polifuncionales o que lleven grupos reticulados, tales como (met)acrilamidas que contienen grupos OH, metiloléster o -éter.

10.

15.

Preferentemente se adicionan estos otros polimeros en forma de sus latex no iónicos o aniónicos (5 a 60, preferentemente 15 a 35 % en peso de contenido de materia sólida) a los copolimeros de imida descritos presentes en solución o dispersión acuosa. Se da preferencia a los latex aniónicos (es decir, obtenidos en presencia de agentes de emulsión aniónicos) de homo- o copolimeros de butilacrilato, acrilonitrilo o estireno o sus mezclas. En especial se emplean para la mezcla de dispersiones de copolimero acuosa las siguientes combinaciones de monómeros.

20.

25.

a) 55 - 75 % en peso de acrilato de butilo y
25 - 45 % en peso de acrilonitrilo;

b) 35 - 75 % en peso de acrilato de butilo y
25 - 65 % en peso de estireno;

30.



- c) 30 - 75 % en peso de acrilato de butilo,
 0,5 - 45 % en peso de acrilonitrilo,
 0,5 - 65 % en peso de estireno

La suma de los porcentajes asciende a 100

- En caso de emplearse tales mezclas deberá ascender
5. la proporción del otro polímero adicionado a menos de un 90 % en peso, preferentemente entre un 10 y 66 % en peso (referido al contenido total de materia sólida) y del copolímero de imida de ácido maléico carboxi-sustituído a más de un 10 % en peso, preferentemente un 90 a un 34 % en peso.
10. Los agentes de encolado de la presente invención se pueden emplear como soluciones o dispersiones acuosas al 0,5 a 70 % en peso, preferentemente al 0,5 - 50 % en peso.
- Los agentes de encolado de la presente invención se pueden emplear en caso dado en combinación con otros agentes
15. auxiliares, por ejemplo, con otros agentes de encolado, con materiales de carga, con agentes de precipitación y clarificación, solificadores húmedos, agentes recubridores, colorantes, coacervatos, soluciones de féculas, soluciones salinas, agentes de impregnación.
20. Para la explicación sea descrita, como ejemplo, la obtención de agentes de encolado; las partes son partes en peso.
- Agente de encolado 1:
25. 200 partes de un copolímero aproximadamente equimolar de estireno y anhídrido de ácido maléico (valor μ - 0,25) se hacen reaccionar con 113 partes de caprolactama en un amasador cerrado durante 10 horas a 190°C bajo N₂. A continuación se enfría la masa de polímero formada y se moltura finamente. Un análisis espectrográfico al infrarrojo muestra las bandas
30. dobles de imida características para las imidas cíclicas en



unos 1770 cm^{-1} y unos 1705 cm^{-1} que demuestra la formación de imida producida. El producto finamente molturado se puede disolver con amoníaco acuoso diluido a una solución al 20 %, no gelificadora a temperatura ambiente, con un valor pH de 8 aproximadamente. Las viscosidades intrínsecas se midieron siempre en dimetilformamida a $t = 25^{\circ}\text{C}$.

5.

Agente de encolado 2:

Se trabaja como en 1, pero en lugar del copolímero de estireno-anhídrido de ácido maléico se emplea un copolímero aproximadamente equimolar de etileno-ácido maléico con un valor μ de 0,2. La determinación en el espectro infrarrojo y el comportamiento en solución corresponden al agente de encolado 1.

10.

Agente de encolado 3:

Se trabaja como en 1, pero en lugar del copolímero de estireno-anhídrido de ácido maléico se emplea una cantidad aproximadamente equimolar de copolímero de isobutileno-ácido maléico del valor $\mu = 0,26$. También aquí corresponde el espectro infrarrojo y el comportamiento a la solución al agente de encolado 1.

15.

20.

Agente de encolado 4:

1000 partes de copolímero aproximadamente equimolar de estireno-anhídrido de ácido maléico (valor $\mu = 0,32$) se calientan con 570 partes de caprolactama, 3000 partes de agua y 50 partes de NaOH durante 10 horas a 170°C . Se agregan a 80°C aún 100 partes de solución acuosa concentrada de NH_3 y 4500 partes de agua y después de breve agitación se obtiene una solución del producto aproximadamente al 20 % algo enturbada.

25.

Agente de encolado 5:

30.

1000 partes de copolímero aproximadamente equimolar

406142

- 13 -



de estireno-anhidrido de ácido maléico con valor $\mu = 0,32$ con 600 partes de caprolactama y 3000 partes de agua durante 10 horas a 170°C, después se enfría a 80°C y se impulsan 500 partes de solución acuosa al 20 % de NH_3 y se agita hasta que se haya formado una solución clara.

Agente de encolado 6:

Se trabaja de modo análogo al del ejemplo 5, pero en lugar de caprolactama se emplea una cantidad de 730 partes de ácido p-aminobenzóico. Se obtiene una solución clara del agente de encolado.

Agente de encolado 7:

Se trabaja de modo análogo al del ejemplo 5, pero en lugar de caprolactama se emplea una cantidad de 510 partes de ácido γ -aminobutírico. Se obtiene una solución clara del agente de encolado.

Agente de encolado 8:

Se trabaja de modo análogo al del ejemplo 5, pero en lugar de caprolactama se emplean 390 partes de glicina (ácido aminoacético). Se obtiene una solución clara del agente de encolado.

Agente de encolado 9:

Se trabaja de modo análogo al del ejemplo 5, pero en lugar de caprolactama se emplean 680 partes de ácido ξ -aminocapróico. Se obtiene una solución clara del agente de encolado.

Aquí, como en todos los casos anteriores y también descritos a continuación, se pueden comprobar en el agente de encolado obtenido las bandas dobles de la imida cíclica.

Agente de encolado 10:

En un autoclave se presentan 1990 partes de anhídri-



- do de ácido maléico y 1400 partes de isopropanol. Se calienta durante 30 minutos a 120°C con formación de semiéster y después se bombea una solución de 2190 partes de estireno, 490 partes de isopropanol, 22 partes de peróxido de benzilo y 15 partes de hidroperóxido de t-butilo en el transcurso de 2 horas, manteniéndose la temperatura en 120°C. Para terminar la polimerización se calienta entonces durante 2 horas a 150°C y se agregan 2300 partes de caprolactama. A esta temperatura se agita durante 10 horas y el producto formado se extrae en caliente con lo que se evapora aproximadamente un 70 % del isopropanol obtenido y se solidifica el producto restante en forma de una resina sólida que se moltura finamente y en esta forma se puede disolver fácilmente en solución acuosa diluida de NH_3 .
5. 10. 15. Agente de encolado 11:
- Se trabaja de modo análogo al del ejemplo 10, pero a la solución de estireno se agregan además otras 1000 partes de estireno así como 350 partes de acrilonitrilo. La resina finamente molturada obtenida se disuelve entonces con formación de una solución lechosa o bien dispersión en amoniaco acuoso diluido.
20. Agente de encolado 12:
- Se disuelven en 770 partes de acetona: 165 partes de estireno, 100 partes de anhídrido de ácido maléico, 120 partes de caprolactama así como 1,5 partes de azodiisobutironitrilo. Después se calienta para la polimerización durante 10 horas a 70°C. A continuación se calienta con expulsión de la acetona bajo agitación durante 10 horas a 150°C. Se extrae la fusión de polímero y se moltura después de enfriar. El polvo fino se disuelve en amoniaco acuoso diluido a una solución estable de-
25. 30.



bilmente turbia.

Agente de encolado 13:

5. Se trabaja de modo análogo al del ejemplo 12, solo bajo empleo adicional de 50 partes de estireno y 30 partes de acrilonitrilo. El polvo de polímero obtenido se disuelve bajo enturbiamiento lechoso en amoniaco acuoso. De la solución no se produce ningún precipitado.

Agente de encolado 14:

10. Se prepara una mezcla de los siguientes componentes bajo nitrógeno en el autoclave de agitación: 10.500 partes de agua, 60 partes de un sulfonato de parafina usual en el mercado (longitud media de cadena C₁₄-C₁₅), 25 partes de trietanolamina, 1.350 partes de acrilonitrilo, 3.150 partes de acrilato de butilo, 25 partes de persulfato amónico. Se polimeriza durante 10 horas a 45°C, formándose un Latex de partícula fina con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 30 % en peso.

15. Mediante disolución del agente de encolado 12 en solución acuosa diluida de NH₃ se prepara una solución al 20 % ligeramente turbia (valor pH aprox. 8).

20. Se mezclan 100 partes de esta solución al 20 % y 100 partes del Latex bien con lo que el agente de encolado está listo para su uso.

Agente de encolado 15:

25. Se hacen reaccionar 15.000 partes de una solución acuosa amoniacal al 30 % del agente de encolado 10 (valor pH aprox. 8), 10.500 partes de agua, 25 partes de trietanolamina, 700 partes de acrilonitrilo, 700 partes de estireno, 3.100 partes de butilacrilato y 25 partes de persulfato amónico, bajo N₂ en un autoclave a 45°C bajo agitación para dar
- 30.



un Latex de polímero. Este Latex está entonces listo para su uso como agente de encolado.

Agente de encolado 16:

5. Se introducen en un autoclave: 620 partes de acetona, 330 partes de estireno, 100 partes de anhídrido de ácido maléico, 70 partes de acrilonitrilo, 120 partes de caprolactama, 2 partes de azodiisobutironitrilo y 1 parte de n-dodecilmercaptano. Después se polimeriza durante 10 horas a 70°C, se agregan 18 partes de agua, se calienta entonces a 150°C y se agita entonces durante 6 horas a esta temperatura. Después de enfriar se extrae la solución de polímero obtenido. Su contenido en materia sólida es de un 50 %. Esta solución se puede introducir y agitar en solución acuosa diluida de amoníaco formándose una dispersión estable turbia en forma lechosa.
10. Si por ejemplo una parte de la solución acetónica se agita en 99 partes de solución acuosa amoniacal al 0,5 %, en caso dado a 70°C, se obtiene directamente una dispersión de agente de encolado al 0,5 %.

Agente de encolado 17:

20. Se agitan 200 partes de anhídrido de ácido maléico y 130 partes de isopropanol durante 1 hora a 80°C. Se agregan entonces 230 partes de caprolactama y en el transcurso de 1 hora se gotean 300 partes de estireno en las cuales se han disuelto 3 partes de azodiisobutironitrilo así como 2 partes de peróxido de dicumilo a 80°C. Después de 2 horas a 80°C se aumenta la temperatura a 150°C. Después de 4 horas a 150°C se abre el recipiente de reacción y bajo ulterior agitación a 150°C se expulsa el isopropanol en corriente de nitrógeno lenta.
25. Después de otras 3 horas se extrae la fusión de polímero, se enfría y se moltura finamente. El polvo obtenido se puede
- 30.



- emplear como agente encolador disolviéndole directamente a una solución al 0,1 - 30 % en peso en amoniaco acuoso diluido o preparando primeramente una solución previa hasta un 60 % en peso en un disolvente tal como acetona o etanol o isopropanol o también mezclas de estos disolventes en amoniaco acuoso:
5. por ejemplo se disuelven 5 partes del polvo en 5 partes de una mezcla de 2,5 partes de solución acuosa al 12 % en peso de NH_3 y 2,5 partes de isopropanol, formándose una solución previa de agente de encolado fluida que se puede diluir arbitrariamente con agua caliente.
- 10.

- La comprobación de la eficacia de los diferentes agentes de encolado se puede efectuar mediante un simple ensayo que se refiere a la capacidad de absorción de un papel filtrante para la tinta. Para esta finalidad se sumerge una tira de papel filtrante de 1 cm x 2 cm (tira blanca de la firma Schleicher y Schüll) en una solución o bien dispersión acuosa al 1 % del agente de encolado, después se exprime con una presión de 1 kg/cm^2 entre papel de igual clase y a continuación se seca durante 10 minutos a 105°C .
- 15.
20. Después de un periodo de almacenamiento de unas 3 horas a clima ambiente se coloca la tira de papel filtrante sobre la superficie de la tinta de una bandeja llena con tinta (tinta Pelikan 4001, de la firma Günther Wagner) y se determina el tiempo que transcurre hasta que se aprecien pasos individuales de la tinta hacia la superficie de papel sin humectar, (tiempo A) y después el tiempo que transcurre hasta que la tinta haya pasado hacia toda la superficie primeramente sin humectar del papel (tiempo B). De los tiempos medidos A y B se pueden sacar conclusiones sobre el efecto de encolado. Este será mejor cuanto mayor sea
- 25.
30. el tiempo A o bien el tiempo B.



A continuación se han resumido en una tabla los valores determinados para los distintos agentes de encolado

Ejemplo Nr.	Agente de encolado Nr.	tiempo (min) A	tiempo (min) B
5.	Ensayo ciego	<0,1	<0,1
	1	15	30
	2	8	12
	3	12	19
	4	9	23
10.	5	13	30
	6	14	26
	7	11	21
	8	12	28
	9	16	31
15.	10	4	9
	11	11	25
	12	17	30
	13	10	30
	14	16	30
20.	15	13	28
	16	18	45
	17	4	>180

De los valores de medición se desprende que todos los productos muestran un efecto encolador suficiente hasta excelente. Es interesante que el efecto encolador del agente de encolamiento 10 se mejora considerablemente mediante combinación con otra mezcla de Latex polímera (que en sí casi no muestra efecto encolador) en el ejemplo 15. La "dilución" del agente de encolado 12 mediante Latex en más del doble no da según el ejemplo 14 casi ninguna pérdida de valor.

406142

- 19 -



N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 42 968.5 de 27 de agosto de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN AGENTE ENCOLADOR ANIONICO PARA PAPEL; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1.- Procedimiento para la obtención de un agente encolador aniónico para papel, soluble o dispersable en amoniacal acuoso o álcali-acuoso, caracterizado porque comprende formar una solución o dispersión acuoso-amoniaca, con una concentración de un 0,5 a un 50 % en peso de productos de condensación de copolímeros que contienen 20 a 80 % en peso de anhídrido de ácido maléico, ácido maléico o semiésteres de ácido maléico con 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo del éster, y 80 a 20 % en peso de estireno o mezclas de estireno-acrilonitrilo, ascendiendo la proporción del acrilonitrilo en la mezcla a un 0,5 a 50 % en peso con caprolactama, correspondiendo por unidad de ácido maléico incorporada, 0,6 a 2 equivalentes de la caprolactama, y sustituir los átomos de hidrógeno de la imida del copolímero de imida del ácido maléico por restos carboxialquilo que contengan de 1 a 7 átomos de carbono
- 20.
- 25.
30. en el resto alquilo.

MM

28 ABO 1972



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros de imida del ácido maléico se presentan como sales amónicas.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a los copolímeros del imida del ácido maléico se adicionan dispersiones acuosas de copolímeros de al menos dos monómeros del grupo formado por el acrilato de butilo, el acrilonitrilo y el estireno, ascendiendo la proporción de los copolímeros de un 10 a un 66 % en peso, referido al contenido en materia sólida de copolímero más copolímero de imida del ácido maléico.

10. 4.- Procedimiento para la obtención de un agente encolador aniónico para papel, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ABO. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBU Y MOJER
Papeles Firmados L. García Fernández