



415233

415233

F. E. 27-5-75

Int. Cl. ² : 086; D21 D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE PULPA DE PAPEL

Solicitante: RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, París 8e, Francia.

5. La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de la pulpa de papel, directamente sobre las máquinas de fabricar papel, por medio de emulsiones acuosas de polímeros organosilícicos, que contienen unos condensados orgánicos solubles en agua y en-



durecibles con el fin de pegar el papel y por consiguiente mejorar su resistencia al agua y sus características de anti-adherencia.

5. Diversos procedimientos ya antiguos que se refieren a la pegadura del papel y que ponen en práctica compuestos organosilícicos han sido descritos en las patentes americanas números 2.646.373 y 2.680.073, sin embargo estos procedimientos comprenden varias fases laboriosas de tratamiento y necesitan el empleo de compuestos organosilícicos poco accesibles industrialmente, por lo tanto son difícilmente adaptables sobre las máquinas modernas de fabricación del papel.

10. Otros procedimientos más recientes que figuran en las patentes francesas números 1.411.819 y 1.476.487 hacen intervenir compuestos organosilícicos fabricados a escala industrial y permiten efectivamente obtener una pegadura satisfactoria del papel; sin embargo, la totalidad de los compuestos organosilícicos utilizados no se fija sobre las fibras celulósicas y una parte no despreciable es arrastrada por aguas de escurrimiento que se deslizan de las telas de las máquinas, resultando por tanto unas pérdidas que varían según la proporción en compuestos organosilícicos de las suspensiones acuosas.

15. Era por tanto necesario paliar estos inconvenientes para promover la pegadura del papel por los compuestos organosilícicos sobre las máquinas de fabricación del papel.

20. De una manera inesperada se ha encontrado ahora que unos condensados orgánicos endurecibles, solubles en agua, del tipo descrito en la solicitud francesa nº 2.064.563 como constituyentes de emulsiones acuosas de mezclas de metilhidrogenopolisiloxanos y de metilpolisiloxanos, emulsiones

25.

30.



destinadas al tratamiento de los textiles, son eficaces para fijar completamente, en el seno de las suspensiones acuosas de la pulpa de papel, los polímeros organosilícicos más diversos sobre las fibras del papel.

5. Más precisamente la presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de la pulpa de papel, por medio de emulsiones acuosas de polímeros organosilícicos, caracterizado porque se añade a estos polímeros organosilícicos, a razón de 5 a 40 % del peso de los polímeros organosilícicos, unos condensados orgánicos obtenidos por reacción
10. de polímeros aminados que comprenden unos motivos de fórmula:
- $$(T) \quad \text{-NR-(C}_n\text{H}_{2n}\text{NR)}_x\text{-A-}$$
- en la que el símbolo R representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, el
15. símbolo n representa un número entero igual o superior a dos, el símbolo x representa un número entero que va de 1 a 7, pudiendo ser los diferentes símbolos R de los grupos $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NR}$ idénticos o diferentes cuando x es superior a 1, y el símbolo A representa un radical divalente elegido entre los radicales de fórmulas -CO-, -OS-, -CO-Q-, -CO-Q'-CO- en las que
20. el símbolo Q representa un radical alcohileno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y el símbolo Q' un radical orgánico divalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con unas epihalohidrininas o unos compuestos que comprenden al menos
25. una función halohidrina.

Los polímeros aminados pueden, según los significados de A ser unas poliamidas-poliaminas o poliamidas (en este caso A representa un radical -CO-Q- ó -CO-Q'-CO-), unos poli-aminoureileno (en este caso A representa un radical -CO-) o

415233

- 4 -



incluso unos poliaminotioureileno (A representa entonces un radical -CS-).

5. Los polímeros en los que A es un radical de fórmula -CO-Q'-CO- se obtienen en especial por reacción de diácidos orgánicos (o sus sales anhídridas o sus ésteres) con unos polialcoholes poliaminas que contienen dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario tales como la dietilenotriamina, la trietilenotetramina, la tetraetilenopentamina y la metilbis(amino-3 propil)amina. En cuanto
10. a los diácidos orgánicos pueden elegirse entre:
- los diácidos alifáticos saturados o no que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, como el ácido adípico, succínico, glutárico, azeláico, maléico, fumárico, citracónico, mesacónico e itacónico;
 - 15. - los diácidos orgánicos particulares como el ácido diglicólico y el procedente de la reacción del ácido itacónico con un alcoholeno o arilenodiamina;
 - las mezclas de diácidos alifáticos saturados con unos ácidos grasos dimerizados o con unos aminoácidos o unas lactamas.
20. Los polímeros en los que A es un radical de fórmula -CO-Q- se obtienen en especial por reacción de ácidos carboxílicos alifáticos α - β no saturados o sus ésteres con unos polialcoholes poliaminas.
25. Los polímeros en los que A es un radical de fórmula -CO- ó -CS- se obtienen por reacción de urea o de tiourea con unas poliaminas que contienen al menos tres grupos amino, siendo terciario al menos uno de estos grupos.
30. Los polímeros aminados citados son tratados en solución en agua con unas epihalohidrininas o unos compuestos que comprenden al menos una función halohidrina. Preferentemente,



- se utiliza la epíclorhidrina que puede eventualmente ser asociada a unos agentes de alcoholación (que transforman los agrupamientos amino terciarios en agrupamientos cuaternarios) tales como el sulfato de dimetilo, el yoduro de metilo o unos agentes estabilizantes tal como el formaldehído.
- 5.
- Como ejemplos de halohidrinias utilizables, se pueden citar las clorhidrinias o bromhidrinias de olefinas tales como las clorhidrinias y bromhidrinias de etileno, propileno, butileno.
- 10.
- Para preparar los condensados, es deseable utilizar una cantidad suficiente del agente de tratamiento descrito anteriormente para transformar todos los agrupamientos amino secundarios en agrupamientos amino terciarios y/o cuaternarios. Generalmente, se utiliza de 0,5 a 1,8 moles del agente de tratamiento por agrupamiento amino del polímero.
- 15.
- Preferentemente se utilizan unos condensados obtenidos por reacción de la epíclorhidrina con unos polímeros que contienen unos motivos de fórmula (T) en la que n está comprendido entre 2 y 10 y A representa un radical de fórmula $-CO-Q'-CO-$ en la que Q' se elige en el grupo constituido por los radicales alcohílenos que contienen 2 a 8 átomos de carbono, cicloalcohileno de 5 ó 6 átomos nucleares de carbono o fenileno.
- 20.
- Las soluciones acuosas de estos polímeros modificados son a continuación ventajosamente ajustadas a un pH ácido para estabilizarlas; son utilizadas tal cuales o diluidas si es necesario por adición de agua para contener las más de las veces de 5 a 25 % en peso de materias secas. La preparación de estas soluciones de condensados endurecibles figura en numerosas patentes tales como las patentes inglesas números
- 25.
- 30.



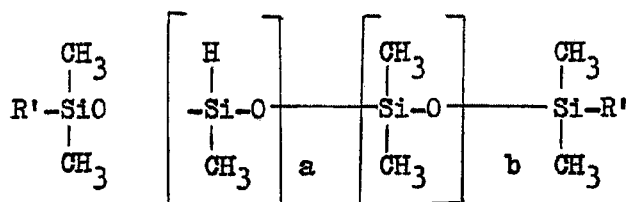
979.461 y 1.051.579, la patente francesa nº 1.407.935, las patentes americanas números 2.926.116, 2.926.154, 3.125.552, 3.144.380, 3.197.427, 3.227.671, 3.240.664, 3.240.761, 3.248.280, 3.250.664, 3.259.600, 3.311.594, 3.305.493 y 3.320.215, y la patente holandesa nº 68-13.708.

5.

Los polímeros organosilícicos utilizables según el procedimiento de la invención pueden presentar unas características físicas y químicas variadas, así pues pueden ser elegidos en el grupo constituido:

10.

- por los metilhidrogenopolisiloxanos de viscosidad que va de 2 cPo a 25°C a 5.000 cPo a 25°C, que responden a la fórmula general:

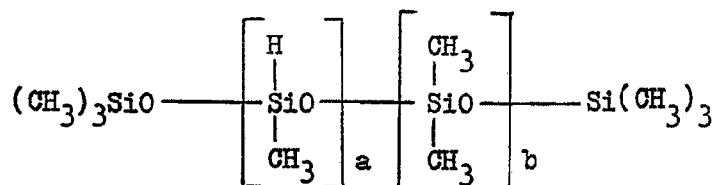
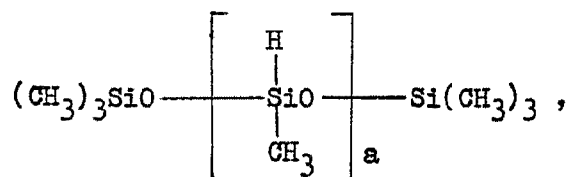


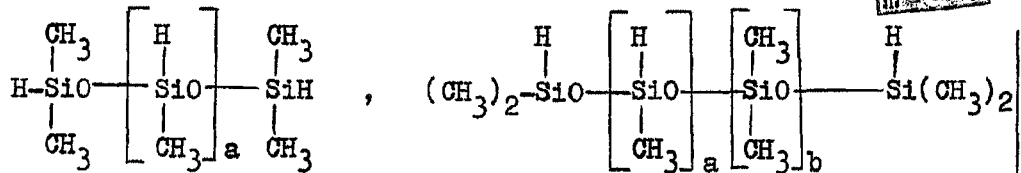
15.

en la que los símbolos R' idénticos o diferentes representan un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, el símbolo a representa un número entero que va de 3 a 600 y el símbolo b representa cero o un número entero que va de 1 a 200.

Como ejemplos concretos de tales polisiloxanos se pueden citar los de fórmula:

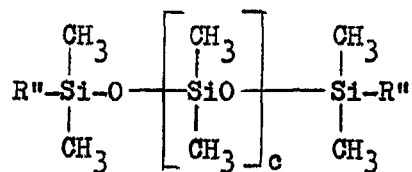
20.





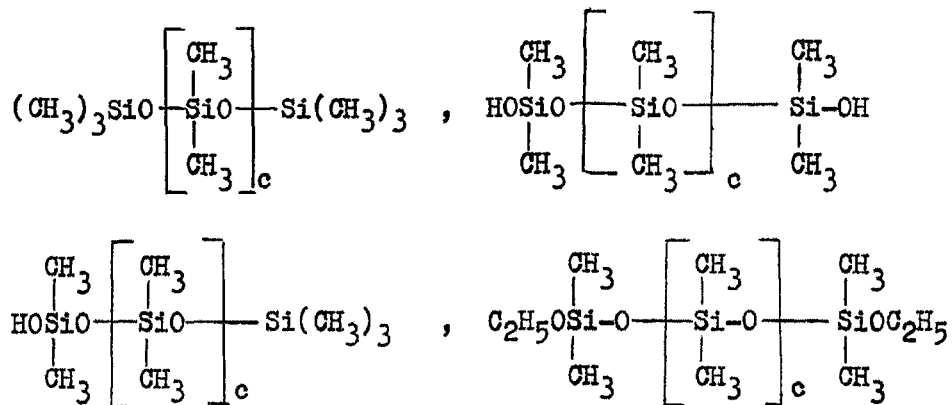
La preparación de estos polímeros es bien conocida, se describe en particular en las patentes francesas números 941.296, 943.752, 1.025.150, 1.125.886.

5. - por los aceites y por las gomas dimetilpolisiloxánicas de viscosidad que va de 2 cPo a 25°C a 100 millones de cPo a 25°C, que responden a la fórmula general:



10. en la que los símbolos R'', idénticos o diferentes, representan un grupo metilo, un radical hidroxilo, un radical alcoxilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono (tal como metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilos) y el símbolo c representa un número entero que va de 5 a 20.000.

15. Como ejemplos concretos de tales polímeros se pueden citar los de fórmula:



Su preparación se describe por ejemplo en las patentes francesas números 979.058, 1.025.150, 1.108.764, 1.134.005,



1.226.745, 1.370.884 y en la patente americana número 2.954.357.

- por las resinas metilpolisiloxánicas que tienen el aspecto de productos líquidos, sólidos, pastosos o en solución en
5. unos diluyentes orgánicos usuales tales como el tolueno, el xileno, el cumeno, el ciclohexano, el metilciclohexano, los alcanos de 5 a 20 átomos de carbono. Se forman de una sucesión de motivos elegidos en el grupo constituido por los de fórmula SiO_2 , $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$. Estos motivos
10. son repartidos de tal forma que estas resinas posean de 0,9 a 1,9 grupos metilo por átomo de silicio, además pueden contener hasta un 25 % en peso de grupos hidroxilos y/o alcoxilos inferiores ligados a los átomos de silicio; más precisamente como grupos alcoxilos inferiores pueden ser utilizados los
15. grupos metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo.

Su preparación se describe por ejemplo en las patentes francesas números 950.681, 1.028.502, 1.165.540, 1.174.855 y 1.500.882.

20. Las emulsiones acuosas utilizables según el procedimiento de la invención pueden contener unas cantidades cualesquiera de polímeros organosilícicos y de condensados endurecibles, quedando bien entendido, como ya se ha citado, que los condensados están presentes a razón de 5 a 40 % del peso
25. de los polímeros organosilícicos.

- Sin embargo, para evitar la manipulación de grandes volúmenes de emulsiones es a menudo preferible que éstas tengan proporciones elevadas en productos activos, así pues pueden contener hasta un 60 % de su peso de polímeros organosilícicos.
- 30.



Emulsificantes clásicos pueden ser utilizados, para facilitar la puesta en emulsiones de los polímeros organosilícicos, en una proporción que puede representar a lo sumo el 20 % del peso de estos polímeros.

5. Sin embargo no son siempre indispensables y los condensados endurecibles son capaces, a menudo, de cumplir esta misión.

Estos emulsificantes se eligen preferentemente en el grupo constituido por:

10. - unos agentes no iónicos como los monoéteres alcohilfenílico de polialcohlenoglicol, los productos de reacción de alcoholes grasos o de amidas de ácidos grasos con el óxido de etileno y los diversos tipos de alcoholes polivinílicos,
15. - unos agentes catiónicos como las sales de aminas alifáticas y las sales de amonio cuaternario y de piridinio que poseen largas cadenas hidrocarbonadas y los productos de reacción de ácidos grasos con unos N,N-dialcoholaminoalcoholes.

20. Las emulsiones acuosas pueden comprender igualmente unos catalizadores usuales que tienen como finalidad acelerar el endurecimiento de los polímeros organosilícicos que poseen todavía unos grupos hidroxilos o alcoxilos por ende aptos para condensarse. Estos catalizadores pueden ser utilizados en la proporción de 0,1 % a 80 % del peso de los polímeros.

25. Como la estabilidad de las emulsiones acuosas que contienen los catalizadores es precaria, resulta deseable en la mayoría de los casos añadir a las suspensiones acuosas de pulpas y de papel, simultánea pero separadamente, por una parte las emulsiones acuosas que contienen los polímeros organosilícicos y los condensados endurecibles y, por otra
30. parte, los catalizadores.



Estos últimos pueden ser introducidos en estado puro o en forma de emulsiones o de soluciones acuosas según su aptitud para disolverse o para dispersarse en el agua.

5. Cuando los polímeros organosilícicos no contienen grupos condensables, por ejemplo aceites o gomas dimetilpolisiloxánicas bloqueadas en cada extremidad de su cadena por un motivo trimetilsiloxilo, es evidentemente inútil utilizar catalizadores.

10. Estos últimos pueden elegirse en el grupo constituido por:

- unas sales metálicas y organometálicas de ácidos carboxílicos tales como las sales de zinc, de plomo, de cobalto, de estaño, de hierro y de dialcohilestaño de ácidos carboxílicos.

15. Se pueden citar por ejemplo el acetato y el etil-2 hexanoato de zinc, de plomo, de cobalto, de estaño, de hierro, el dilaurato de dibutil o de dioctilestaño, el diacetato de dibutil o de dioctilestaño, el maleato de dibutilestaño;

20. - unos quelatos preparados a partir de beta-dicetonas o de beta-cetoésteres, y de derivados de metales tales como los acetilacetonatos de hierro y de titanio;

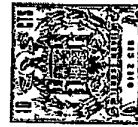
- unos titanatos de alcohol tales como los titanatos de propilo, de isopropilo, de butilo, de hexilo, de etil-2 hexilo, de octilo;

25. - los complejos obtenidos por reacción de titanatos de alcohol o del tetracloruro de titanio con unos anhídridos de ácidos carboxílicos o unas alcanolaminas tales como los titanatos del anhídrido acético y de la trietanolamina.

30. La preparación de las emulsiones acuosas no necesita de cuidados especiales, basta mezclas por simple agitación los polímeros organosilícicos con el emulsificante que puede



5. estar en solución acuosa, añadir a continuación agua si es necesario y transformar el conjunto en una emulsión fina y homogénea por paso en un triturador de coloides; para terminar se introduce bajo agitación la solución acuosa del condensado endurecible.
- Estas emulsiones son estables en el almacenamiento y diluibles por agua.
- Si no se utiliza emulsificante, la mezcla agitada de la solución acuosa, del condensado endurecible y de los polímeros organosilícicos, con adición o no de agua, es entonces enviada al triturador de coloides.
10. A estas emulsiones un catalizador puede ser añadido a expensas sin embargo de su estabilidad.
15. Cuando se incorporan unos polímeros organosilícicos resinosos es a veces ventajoso antes de su puesta en emulsión acuosa, disolverles en un disolvente usual tal como el tolueno, el xileno, el ciclohexano, el metilciclohexano.
20. Esta técnica puede igualmente aplicarse a los catalizadores sólidos, viscosos o incluso líquidos, insolubles en el agua.
25. La introducción de las emulsiones acuosas, en continuo o en discontinuo sobre las máquinas de fabricar papel, puede tener lugar en diversos puntos de éstas; es frecuente introducirlas en la cuba, recipiente en el que se puede añadir a la suspensión de pulpa unas cargas, pigmentos, o bien en las canalizaciones que alimentan los refinadores o el cajón de cabeza.
30. El procedimiento de la invención puede ser utilizado para tratar cualesquiera tipos de fibras celulósicas destinadas a la preparación de papel en particular las que provienen



5. de maderas de árboles frondosos o de coníferos, de trapos viejos, de paja, habiendo sido triturados estos materiales, regenerados o no, blanqueados o no. Igualmente puede ser utilizado para tratar mezclas de estas fibras celulósicas con unas fibras sintéticas, mezclas que constituyen materias primas para la preparación de materiales no tejidos según la técnica papelera.

10. Como ya se ha mencionado, es preferible añadir los catalizadores aparte de las emulsiones acuosas que contienen los polímeros organosilícicos y los condensados endurecibles.

15. Las cantidades añadidas son reguladas de modo a obtener preferentemente unas hojas de papel que contienen de 0,1 a 3 % en peso de polímeros organosilícicos, en cuanto a las hojas de papel fabricadas pesan en general de 10 a 150 g/m².

20. Las hojas así tratadas pueden ser empleadas en unas aplicaciones muy diversas. Tienen características hidrófobas y anti-adherentes marcadas y pueden servir para fabricar embalajes para materias pringosas, viscosas, pegajosas, húmedas, bandas intercalares y soportes para productos adhesivos, papeles de transferencia. Igualmente presentan buenas propiedades aislantes y pueden servir para el encintado de conductores eléctricos, de hilos telefónicos; por lo demás, unas hojas o láminas muy delgadas y ligeras son utilizables para la limpieza del mobiliario, de los bibelots, o figuritas de adorno.

25. Los ejemplos siguientes ilustran la invención.
(Las partes que figuran allí están dadas en peso).

EJEMPLO 1

30. Se prepara en una cuba una suspensión acuosa de pulpa de papel a razón de 4 g/l a partir de una pasta constituf-



- da de una mezcla, en la relación ponderal 50/50, de Kraft blanqueado y de haya al bisulfito blanqueado y se envía en continuo esta suspensión a los refinadores de una máquina que fabrica papel a la velocidad de 80 m/mn. Justo antes de la entrada en los refinadores se introduce igualmente en continuo, simultánea y separadamente, una emulsión Z de polímeros organosilícicos y una emulsión B catalizante a un caudal tal que se vierte al mismo tiempo 100 partes de la emulsión Z para 20 partes de la emulsión B.
- 5.
10. A la salida de los refinadores la suspensión pasa entonces a un cajón de cabeza donde se diluye de modo a contener 0,1 g/l de pulpa de papel y después se deposita por mediación de un distribuidor sobre una tela para formar unas láminas de papel.
15. Después del escurrimiento sobre la tela y secado sobre unos cilindros llevados a 105°C el papel, refinado a 35° Shopper, es calandrado desde su salida de la máquina para mejorar su aspecto superficial, pesa 90 g/m² y contiene en su masa 0,4 % en peso de polímeros organosilícicos. El análisis
20. de las aguas blancas que se deslizan de la tela no permite descubrir la presencia de polímeros organosilícicos.
- Se examinan las propiedades de absorción de agua del papel según los ensayos previstos por la norma NF.Q.03-018 y se halla 40 g/m². Después de dos semanas de almacenamiento
25. este valor desciende a 30 g/m².
- Este papel es a continuación hecho antiadherente de una manera permanente a las materias adhesivas usuales por aplicación sobre una de sus caras, a la dosificación de 5 g/m², de una composición organosilícica C, seguida de un paso durante
30. 5 segundos en un horno llevado a 150°C para secar y endu-



recer la composición G.

A título comparativo se trata directamente por la composición G un papel que no ha sido puesto, durante su fabricación, en contacto con el sistema emulsión Z-catalizador B.

5. Se comprueba para este papel que el carácter antiadherente frente a materias adhesivas no se mantiene al transcurso del tiempo debido a que una parte de las siliconas depositadas y endurecidas, emigra a la vez al papel y a las materias adhesivas.

10. La emulsión Z comprende:

- 220 partes de un aceite metilhidrogenopolisiloxánico bloqueado por unos motivos trimetilsiloxi de viscosidad 20 cPo a 20°C,

15. - 180 partes de un aceite dimetilpolisiloxánico bloqueado por motivos trimetilsiloxi de viscosidad 1000 cPo a 20°C,
- 13,5 partes de un monoéter n-octilfenílico de polietilenglicol de peso molecular medio 650, obtenido a partir del producto de reacción de un mol de n-octilfenol con 10 moles de óxido de etileno,

20. - 186,5 partes de agua,
- 400 partes de la solución al 9 % en peso de materias secas, regulada a un pH 5, preparada según el ejemplo 1 de la patente americana 2.926.154, que contiene una poliamida preparada por reacción de dietilenotriamina con el ácido adípico y después modificada por la epiclорhidrina.

25. La emulsión catalizante B comprende:

- 65 partes de titanato de trietanolamina el cual es preparado por calentamiento a reflujo de 2 moles de trietanolamina con un mol de titanato de isopropilo, siendo eliminado el isopropanol a medida de su formación,

30.



- 13 partes de acetato de zinc dihidratado,
- 22 partes de agua.

La composición C comprende:

- 5. - 130 partes de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 1 millón de cPo a 25°C,
- 160 partes de una goma dimetilpolisiloxánica terminada en cada extremidad de su cadena por un motivo $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, de viscosidad 50 millones de cPo a 25°C,
- 10. - 29 partes de silicato de (beta-metoxi)etilo de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$,
- 4 partes de dilaurato de dibutilestaño,
- 5 partes de metiltriacetoxisilano,
- 3660 partes de tolueno,
- 15. - 12 partes de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 50 cPo a 25°C, que titula 13 % en peso de grupos hidroxilos.

EJEMPLO 2

- Se opera según el proceso del ejemplo 1 pero se utiliza una máquina que fabrica 350 m/mn de papel. Se trata una
- 20. suspensión de pulpa de papel a razón de 4 g/l, preparada a partir de una pasta del tipo Kraft crudo, con la emulsión Z de polímeros organosilícicos y la emulsión B catalizante descritas en el ejemplo 1 y se fabrica, modificando el caudal de la suspensión en las canalizaciones de la máquina, 2 tipos de
 - 25. papel cuyos pesos difieren así como la proporción en polímeros organosilícicos. Los valores de absorción de agua (N F Q 03-018) son a continuación determinados. Los resultados de estos ensayos son consignados a continuación:

Peso en g/m ² del papel fa- bricado	Peso en % de los polímeros organo- silícicos conte- nidos en el papel	Valor de absorción de agua en g/m ²	
		después de la salida de la máquina	tras 2 semanas de almacena- miento
50 (1)	0,4	40	30
40 (2)	0,8	30	16

5. (1) este papel es utilizado como aislante eléctrico para el revestimiento de hilos telefónicos. Se mide su reactividad transversal y se comprueba que tiene como valor $2,2 \times 10^{12}$ ohms x cm; si se mide la de un papel análogo pero tratado en la masa con un sistema de pegadura tradicional colofonia-sulfa-
to de aluminio, se encuentra 5×10^{11} ohms x cm.

10. (2) este papel es utilizado para el embalaje de confitería, de pastelería y de betún, se observa que estos últimos se desunen fácilmente de las paredes del papel con las cuales están en contacto.

EJEMPLO 3

15. Se fabrica papel Kraft que pesa 70 g/m^2 , refinado a 30^o Shopper y que contiene 0,6 % en peso de compuestos organo-
silícicos con ayuda de la máquina descrita en el ejemplo 2.

20. El producto de partida es una pasta de papel del tipo Kraft crudo y la suspensión acuosa de pulpa de papel a 4 g/l es tratada en continuo, antes de su entrada en los refinadores, con ayuda de una emulsión acuosa D de polímeros organosilícicos y de un catalizador E dispersado en el agua, a razón, para un mismo lapso de tiempo de introducción, de 100 partes de la emulsión D para 30 partes de catalizador E. Las aguas blancas no contienen polímeros organosilícicos y el valor de absorción de



agua (N F Q 03-018) del papel así preparado es de 15 g/m^2 , y no evoluciona prácticamente durante el almacenamiento del papel.

5. Este papel es utilizado para el embalaje de un caucho butilo crudo que contiene unas trazas de agua; se observa que conserva correctamente su poder antiadherente a hidrófugo durante el transporte y el almacenamiento de este caucho.

La emulsión acuosa D comprende:

10. - 240 partes de un aceite metilhidrogenopolisiloxánico bloqueado en cada extremidad de su cadena por unos motivos trimetilsiloxi, de viscosidad 25 cPo a 25°C ,
- 160 partes de un aceite metilpolisiloxánico de relación CH_3/Si 1,76, de viscosidad 50 cPo a 25°C , constituido de motivos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ distribuidos respectivamente en la relación numérica 2,5/72,5/25, y que tienen 1 % en peso de grupos hidroxilos,
15. - 100 partes de agua,
- 500 partes de la solución acuosa al 9 % en peso de materias secas, regulada a un pH 5, descrita en el ejemplo 1 como constituyente de la emulsión Z.
- 20.

El catalizador E responde a la fórmula

$\left[(\text{CH}_3)_2\text{CHO} \right]_2\text{Ti} \left[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COCH}_3 \right]_2$. Se prepara por calentamiento a reflujo de 284 partes de titanato de isopropilo con 200 partes de acetilacetona, siendo eliminado el isopropanol a medida de su formación.

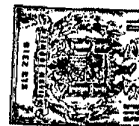
25.

EJEMPLO 4

30. En la máquina descrita en el ejemplo 2, a excepción de que los refinadores no funcionan, una suspensión de pulpa de papel a razón de 4 g/l, obtenida a partir de una pasta de papel del tipo bisulfito, es tratada en continuo por una



- emulsión acuosa F de compuestos organosilícicos y una emulsión G catalizante a razón, para un mismo lapso de tiempo de introducción en la suspensión, de 100 partes de emulsión F para 4 partes de la emulsión G. El análisis de las aguas blancas no permite descubrir trazas de compuestos organosilícicos y el papel fabricado, no refinado, pesa 50 g/m^2 y contiene 0,5 % en peso de compuestos organosilícicos. Su valor de absorción de agua (N F Q 03-018) es de 30 g/m^2 , y después de 2 semanas de almacenamiento desciende a 20 g/m^2 .
- 5.
10. Este papel es utilizado como papel filtro para separar una capa petrolífera (constituida de hidrocarburos alifáticos que hierven entre 120° y 200°C) mezclada en forma de una emulsión poco estable con agua respectivamente en la relación ponderal 10/90. Se comprueba que los hidrocarburos atraviesan el papel y que el agua es retenida en este último.
15. El papel hecho hidrófugo y oleófilo por el tratamiento citado tiene por tanto la propiedad de dejar pasar los hidrocarburos y retener el agua.
- La emulsión acuosa F comprende:
20. - 400 partes de un aceite metilpolisiloxánico de relación CH_3/Si 1,76, de viscosidad 50 cPo a 25°C , constituido de motivos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ tomados respectivamente en la relación numérica 2,5/72,5/25, y que tienen 1 % en peso de grupos hidroxilos,
25. - 100 partes de agua,
- 500 partes de una solución acuosa al 10 % en peso de materias secas obtenida por dilución, por medio de agua, de la solución acuosa estabilizada por adición de formaldehído, regulada a un pH 4, descrita en el ejemplo 1 de la Patente americana 3.227.671 y que contiene una poliamida preparada por
- 30.



reacción de dietilenotriamina con el ácido adípico y después modificada por la epíclorhidrina.

La emulsión catalizante G comprende:

- 5. - 300 partes de dilaurato de dibutilestano,
- 80 partes de metilciclohexano,
- 20 partes de un alcohol polivinílico de índice de saponificación 105 cuya viscosidad en solución al 4 % es aproximadamente de 25 cPo a 25°C,
- 600 partes de agua.

10. EJEMPLO 5

En la máquina descrita en el ejemplo 2, una suspensión de papel a razón de 4 g/l, obtenida a partir de una pasta del tipo Kraft blanqueado, es tratada en continuo por una emulsión acuosa H y la emulsión G catalizante descrita en el ejemplo 4 a razón, para un mismo lapso de tiempo de introducción en la suspensión, de 100 partes de la emulsión H para 4 partes de la emulsión G.

20. Las aguas blanqueadas no contienen compuestos organosilícicos, y el papel obtenido, refinado a 50° Shopper, pesa 80 g/m² y contiene 1,5 % en peso de compuestos organosilícicos. Presenta un valor de absorción de agua (N F Q 03-018) de 50 g/m².

25. Desde su salida de la máquina el papel es calandrado para modificar su aspecto superficial y después es utilizado como soporte de adhesivo. Su antiadherencia es al menos tan buena como la de un papel usual tratado superficialmente por una solución de compuestos organosilícicos; en efecto, mediante aplicación sobre una de sus caras de una tira del tipo espadrapo y después desprendimiento con ayuda de un dinamómetro

30. a una velocidad de 25 cm/minuto se encuentra una fuerza de



adherencia de 3 g/cm.

La emulsión H comprende:

- 5. - 130 partes de un aceite α - ω dihidroxidimetilpolisiloxánico de viscosidad 5.000 cPo a 25°C, que título 0,15 % en peso de grupos hidroxilos,
- 32 partes de una resina metilpolisiloxánica constituida de motivos $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ y $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ tomados respectivamente en la relación numérica 71/29, y que tienen 4 % en peso de grupos hidroxilos,
- 10. - 60 partes de tolueno,
- 26 partes de alcohol polivinílico de índice de saponificación 105 cuya viscosidad en solución acuosa al 4 % es aproximadamente de 25 cPo a 25°C,
- 252 partes de agua,
- 15. - 500 partes de la solución al 10 % en peso de materias secas que figuran en el ejemplo 4 como constituyente de la emulsión F.

EJEMPLO 6

20. En la máquina descrita en el ejemplo 2, a excepción de los refinadores que no funcionan, una suspensión de pulpa de papel a razón de 4 g/l obtenida a partir de una pasta de papel del tipo guata de celulosa es tratada en continuo por una emulsión acuosa K.

25. Las aguas blancas no contienen compuestos organosilícicos, y el papel fabricado, no refinado, pesa 20 g/m² y contiene 1 % en peso de compuestos organosilícicos.

30. Presenta un tacto suave y deslizante que resulta perfectamente conveniente para el entretenimiento y la limpieza de los muebles, cristales, bibelots o figurillas de adorno y el limpiado de los libros. En particular la materia



en polvo queda fijada sobre las fibras del papel.

La emulsión K comprende:

- 400 partes de un aceite dimetilpolisiloxánico bloqueado en cada extremidad de su cadena por un motivo de fórmula
- 5. $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$, de viscosidad 100 cPo a 25°C,
- 100 partes de agua,
- 500 partes de la solución acuosa al 10 % en peso de materias secas que figuran en el ejemplo 4 como constituyente de la emulsión F.

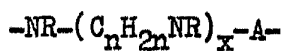
10.

N O T A
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse 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 Francia con el nº 72 18 896 de 26 de mayo de 1.972, 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 EL TRATAMIENTO DE PULPA DE PAPEL; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.

- 1.- Procedimiento para el tratamiento de pulpa de papel, por medio de emulsiones acuosas de polímeros organosilícicos, caracterizado porque se añade a estos polímeros organosilícicos a razón de 5 a 40 % del peso de los polímeros organosilícicos, unos condensados orgánicos obtenidos por reacción de polímeros aminados que comprenden unos motivos de fórmula:
- 25.

30.





- en la que el símbolo R representa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, el símbolo n representa un número entero igual o superior a dos, el símbolo x representa un número entero que va de 1 a 7, pudiendo ser los diferentes símbolos R de los grupos $C_nH_{2n}NR$ idénticos o diferentes cuando x es superior a 1, y el símbolo A representa un radical divalente elegido entre los radicales de fórmulas -CO-, -CS-, -CO-Q-, -CO-Q'-CO- en las que el símbolo Q representa un radical alcohileno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y el símbolo Q' un radical orgánico divalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, con unas epihalohidrininas o unos compuestos que comprenden al menos una función halohidrina.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque n representa un número entero que va de 2 a 10 y A representa un radical de fórmula -CO-Q'-CO- en la que Q' se elige en el grupo constituido por los radicales alcohileno que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, cicloalcohileno de 5 o 6 átomos nucleares de carbono o fenileno.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros organosilícicos se eligen en el grupo constituido por los metilhidrogenopolisiloxanos de viscosidad que va de 2 cPo a 25°C a 5000 cPo a 25°C, por los aceites y las gomas dimetilpolisiloxánicas de viscosidad que va de 2 cPo a 25°C a 100 millones de cPo a 25°C y por las resinas metilpolisiloxánicas que tienen de 0,9 a 1,9 grupos metilo por átomo de silicio.
15. 4.- Procedimiento para el tratamiento de pulpa de papel, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
20. 25. 30.

Rey

415233

- 23 -

26



Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 26 Mayo 1973

RHONE-POULENC S.A.

J. GOMEZ ACESSO Y MOBET
c. p. Firmador: L. Gasta Ferrández