



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 840-Sp.

F. C. 27-10-75

CLAS. COB F/11 D21D

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AGENTES DE ENCOLADO

ANIONICOS PARA PAPEL.-

422830

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

La invención se refiere al encolado de papel o materiales similares al papel mediante agentes de encolado aniónicos mejorados, a base de sales de copolímeros de semiésteres de ácidos carboxílicos α, β -insaturados, ácidos (met)acrílico y aromatos de monovinilo.

5.



Por la publicación alemana DOS 1.811.579 ya se conoce el emplear copolímeros de estireno-semiésteres de ácido maleico, en forma de sus soluciones de sales amónicas, en combinación con féculas, como agentes de encolado para el papel.

5. Se ha demostrado sin embargo que las sales amónicas de los copolímeros de ésteres parciales de ácidos carboxílicos α, β -insaturados y estireno tienen un efecto insuficiente sobre los papeles sin encolar.

10. El objeto de la presente invención era mejorar estos agentes de encolado convencionales. Asimismo se había de evitar el tener que mezclar éstos agentes de encolado con otras soluciones polímeras a preparar en forma independiente para obtener así un buen efecto de encolado en los papeles convencionales previamente encolados o sin encolar.

15. Simultáneamente era deseable poder preparar soluciones del polímero, eficaz como agente de encolado, con una fluidez lo más buena posible, con contenidos en materia sólida lo más elevados posible para mejorar la manipulación industrial, es decir, los agentes de encolado mejorados deben

20. aportar, con unos pesos moleculares lo más bajos posibles ya buenos efectos encoladores.

Este cometido se solucionó empleando como agente de encolado para el papel o materiales similares al papel soluciones de sales de copolímeros que han sido obtenidos

25. por copolimerización de semiésteres de ácidos dicarboxílicos C_4-C_5 α, β -monoolefínicamente insaturados, ácido (met)acrílico y un aromato de monovinilo.

El objeto de la presente invención son por lo tanto agentes de encolado aniónicos a base de sales alcalinas o

30. amónicas de copolímeros de semiésteres de ácidos dicarboxí-

422830



licos C_4-C_5 α, β -monoclefinicamente insaturados y estireno, caracterizado porque los copolímeros están constituidos de

5. A) 0,5 - 50% en peso de unidades copolimerizadas de semiésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -monoclefinicamente insaturados o de los correspondientes anhídridos dicarboxílicos que después de la copolimerización se transforman en los semiésteres.

B) 6 - 40% en peso de unidades copolimerizadas de ácido acrílico o ácido metacrílico y

10. C) 40 - 85% en peso de unidades copolimerizadas de un aroma- to de monovinilo, siendo la suma de los porcentos igual a 100.

15. Preferentemente los copolímeros estarán constitui- dos de un 5 - 30% en peso del componente A, 8 - 30% en peso del componente B y un 20 - 65% en peso del componente C.

20. Los agentes de encolado aniónicos de la presente invención se emplean como soluciones acuosas, orgánicas o acuoso-orgánicas. Aquí se entienden bajo soluciones las solu- ciones verdaderas o también coloides, que sin embargo también pueden contener partes de polímero en forma dispersada. Las soluciones pueden ser puramente acuosas, puramente alcoholi- cas o de naturaleza mixta acuoso-alcohólica, entrando en con- sideración como alcoholes el metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter, propanol, propilenglicol, espe- cialmente, sin embargo, el isopropanol. Las sales serán pre- ferentemente sales amónicas no sustituidas ($NH_4^{(+)}$), si bién en principio también se pueden emplear las sales de aminas o metales, por ejemplo, las sales sódicas o las sales etano- lamínicas.

30. Los copolímeros se obtienen preferentemente por

422830



5. copolimerización de ésteres parciales C_1 a C_{18} de ácidos dicarboxílicos α, β -monocolefínicamente insaturados con 4 - 5 átomos de carbono con ácido (met)acrílico así como un aroma- to de monovinilo. Sin embargo, también es posible polimerizar los correspondientes anhídridos dicarboxílicos, ácido (met)acrí- lico y el monómero de vinilo, y a continuación transformar los grupos anhídrido en los semiésteres.

10. Los copolímeros contenidos en los agentes de enco- lado de la presente invención pueden estar constituidos esta- dística o regularmente, o poseer el carácter de copolímeros de bloque. Los pesos moleculares se encuentran entre aproxi- madamente 5000 a 150000, preferentemente entre 8000 a 30000.

15. Como ésteres parciales de ácidos dicarboxílicos C_4 - C_5 α, β -insaturados entran en consideración, por ejemplo, los ésteres parciales de ácido maléico, ácido fumárico o áci- do itacoico. Preferentemente se trata de ésteres parciales de ácido maléico o fumárico y alcoholes con grupos alcohóli- cos alifáticos o cicloalifáticos con 1 a 18, preferentemente 1 a 7 átomos de carbono, tal como alcohol bencílico, ciclo- hexanol, iso-, n-butanol, n- e iso-propanol, etanol, metanol, glicolmonometiléter.

20. En especial medida entra en consideración el semiés- ter de maleinato de propilo, por ejemplo el producto de reac- ción de anhídrido maléico e isopropanol en una proporción molar de 1:1.

25. Como aromatos de monovinilo entran en consideración el estireno, los alquilestirenos sustituidos en el núcleo con 1 - 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, los cloroestire- nos, los -alquilestirenos con 1 - 2 átomos de carbono en el grupo alquilo, el -metil-p-isopropilestireno, preferentemente

30.

422830



el estireno.

El ácido acrílico y metacrílico se emplean como ácidos monocarboxílicos insaturados. Tiene preferencia el ácido acrílico.

5. La obtención de los copolímeros se efectúa según métodos convencionales, haciendo reaccionar, por ejemplo, anhídrido maléico de los correspondientes alcoholes a temperaturas entre 50 y 150°C y haciendo reaccionar el ester parcial así obtenido del ácido dicarboxílico α, β -insaturado directamente por polimerización radical con ácido (met)acrílico y
10. el aromato de monovinilo a 60 a 180°C, preferentemente a 80 a 150°C, siendo sin más posible emplear al mismo tiempo disolventes, tales como por ejemplo, alcoholes, especialmente isopropanol, agentes de dispersión, tales como agua y los correspondientes agentes auxiliares, tales como emulsionantes, dispersantes o reguladores del peso molecular, por ejemplo, compuestos con grupos fenol, nitro o SH, tales como dodecilmercaptan o hidroxietilmercaptan, terc.-butilquinona, ó nitrotolueno.
15. Para la formación de las sales amónicas de los copolímeros se pueden emplear aminas primarias, secundarias o terciarias, tales como, por ejemplo, metilamina, etanolamina, dihidroabietilamina, oleilamina, diisooctilamina, dietanolamina o trietanolamina, tetraetanol-etilendiamina; preferentemente se emplea sin embargo el amoniaco para la obtención
20. de las sales amónicas.
25. Para la obtención de las sales amónicas se pueden emplear cantidades de amina o de amoniaco estequiométricas, en defecto o también en exceso, por ejemplo, un 30 - 350 % de la cantidad estequiométricamente necesaria, referido a los grupos
30. carboxilo. Preferentemente se emplea un 60 - 260 % de la

422830



5. cantidad de amina o de amoniaco estequiometricamente necesaria. La ventaja de emplear cantidades de amina o de amoniaco en defecto consiste en que los agentes de encolado, listos para su uso, no esparcen ningun olor a amoniaco y son fisiologicamente compatibles. Sin embargo se recomienda neutralizar como minimo un 50 % de los grupos carboxilo contenidos en el copolimero mediante aminas o amoniaco.

10. La transformacion de los copolimeros en las soluciones de las sales amonicas se efectua convenientemente por reaccion de los copolimeros presentes en sustancia, dispersion o en un disolvente, en caso dado miscible con agua, por ejemplo, isopropanol, con soluciones de amina o de amoniaco a temperaturas entre 30°C y 95°C, preferentemente 40°C a 80°C, obteniendose soluciones o dispersiones acuoso-alcoholicas al 5 al 50% en peso, preferentemente al 10 a 35 % en peso. Dentro del margen de esta descripcion se deberan entender como soluciones acuosas tambien aquellas soluciones en las cuales la proporcion en disolvente contenga como minimo un 50 % en peso de agua mientras la restante parte del disolvente se compone de medios miscibles con agua, tales como el isopropanol.

20. Es totalmente posible que los copolimeros de esterres parciales que se emplean, en una parte subordinada (hasta aproximadamente un 30% en peso) contengan tambien agrupaciones diester o, debido a reacciones de saponificacion o reacciones secundarias, presenten grupos de sal amonica de acido dicarboxilico, grupos imida, amida, amida-amonicos. Tales reacciones secundarias y sus productos subsiguientes no influyen por lo general, en forma digna de mencion, el modo de actuacion de los nuevos agentes de encolado.

30. Los agentes de encolado del procedimiento tienen un

422830



- excelente efecto encolador, se pueden emplear sobre papel sin encolar, convencionalmente previamente encolado, o también en combinación con latex de polímero, por ejemplo, en forma de mezclas, preferentemente en la superficie pero también en el encolado de masa. Tienen la ventaja de actuar como encoladores también en papeles con poco o ningún contenido de iones metal polivalentes, por ejemplo, aluminio y no perturban la eficacia de los blanqueadores. Se pueden emplear, junto con materiales de carga ácidos, neutros o también básicos, con caséina, creta, caolina, o especialmente féculas.
- 5.
- 10.

Otro efecto sorprendente de los nuevos agentes de encolado es su insensibilidad a las oscilación del pH de la flota de encolado, es decir, su amplio margen de aplicación. Los nuevos agentes de encolado se caracterizan, por lo tanto, por un sorprendente margen de aplicación, tanto con respecto al carácter de la clase de papel a encolar como también con respecto a las condiciones de aplicación.

15.

Los nuevos agentes de encolado se emplean preferentemente en forma de soluciones puramente acuosas o acuoso-alcohólicas de sales amónicas con un contenido en materia sólida de un 5 a 50 % en peso; al proceso de la fabricación de papel se agregan frecuentemente en forma muy diluida con contenidos en materia sólida de un 0,05 a un 10 % en peso.

20.

La aplicación se puede efectuar por mezcla con la masa del papel, por ulterior impregnación o pulverización sobre la hoja y demás modos de procedimiento usuales.

25.

A continuación, se explica, por ejemplo, la obtención y el modo de actuación de los nuevos agentes de encolado. Las partes indicadas y los porcentos se refieren al peso, siempre que no se indique otra cosa. La obtención de los agentes de en-

30.



422830

colado se describe a continuación en forma de ejemplo. La determinación de los contenidos de materia sólida se efectúan mediante muestras de evaporación a 130°C.

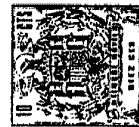
Agente de encolado A.

5. En un autoclave se presentan 2000 partes de isopropanol y 1200 partes de anhídrido maléico. A continuación se calienta a 120°C con lo que se forma el semiéster, se dosifican en el transcurso de 3 horas a esta temperatura una mezcla de 2700 partes de estireno, 500 partes de ácido acrílico, 20 partes de hidroporóxido de terc.butilo y 25 partes de peroctoato de terc.butilo. El copolímero obtenido se compone de unidades copolimerizadas de un 37,8% en peso de semiéster de isopropilo de ácido maléico, 4,5% en peso de ácido acrílico y 52,7% en peso de estireno. Se calienta durante 2 horas a 25°C y después durante 3 horas a 150°C.
- 10.
- 15.

20. A continuación se agregan, a presión, en pocos minutos, bajo buena agitación, una mezcla de 2000 partes de solución acuosa al 25% de amoníaco y 11500 partes de agua, con lo que se enfría el contenido del autoclave y se agita aún durante 3 horas a 70°C. Se obtiene una solución clara, aproximadamente al 27% de solución de polímero que, después de diluir en forma correspondiente, se puede emplear como agente encolador.

Agente de encolado B

25. En un autoclave se presentan: 3000 partes de isopropanol, 1200 partes de anhídrido maléico y 30 partes de o-nitrotolueno. Después se calienta a 120°C, con lo que se forma el semiéster y entonces se dosifican a una velocidad de 3000 partes/hora una mezcla de 3000 partes de estireno, 500 partes de ácido acrílico, 20 partes de hidroporóxido de terc.butilo,
- 30.



- 30 partes de peroctoato de terc.butilo. Seguidamente se agita durante 2 horas a 125°C y durante 3 horas a 150°C. Una muestra del polímero precipitada en agua, que se lavó con metanol y se secó a 60°C en el armario secador bajo vacío a la trompa
5. de agua, tiene en dimetilformamida con un aditivo de un 0,3% en peso de NaNO_3 una viscosidad límite de 0,117 $\frac{\text{ml}}{\text{g}}$ en dimetilformamida a $t = 25^\circ\text{C}$, lo que corresponde a un peso molecular de unos 23.000. El copolímero contiene unidades copolimerizadas de un 35,9% en peso de semiéster de iso-propilo de
10. ácido maléico, 55,1 % en peso de estireno y 9 % en peso de ácido acrílico.

Se agregan entonces, en el plazo de pocos minutos, una mezcla de 2000 partes de amoniaco acuoso al 25 %, 8000 partes de agua y 3000 partes de isopropanol.

15. El contenido del autoclave se agita hasta la disolución (aproximadamente una hora) a 50°C. Se obtiene una solución líquida al 25% de polímero que se puede utilizar como agente de encolado directamente o después de diluir ulteriormente.

20. Agente de encolado C

Se trabaja análogo al ejemplo del agente de encolado A, pero en lugar del peroctoato de terc.butilo se emplea la misma cantidad de azodiisobutironitrilo.

Agente de encolado D

25. Se trabaja análogo al agente de encolado A, pero la dosificación y la terminación de la polimerización se efectúa a 150°C. El agente de encolado obtenido es considerablemente más líquido.

Agente de encolado E

30. En un autoclave se introducen: 3000 partes de isopro-



5. panol, 30 partes de o-nitrotolueno y 500 partes de hidrido maléico. Se calienta a 120°C con lo que se inicia la formación del semiéster y en el transcurso de 1,5 horas se dosifican: una mezcla de 3750 partes de estireno, 750 partes de ácido acrílico, 1000 partes de isopropanol, 20 partes de hidropéroxido de terc.butilo y 30 partes de peroctoato de terc.butilo. Después se mantiene durante otras 2 horas a 120°C, se agita entonces aún durante 3 horas a 150°C.

10. A continuación se agrega una mezcla de 2000 partes de una solución acuosa aproximadamente al 20 % de amoniaco, 9000 partes de agua y 1000 partes de isopropanol y se agita a 70°C durante una hora. Se obtiene una solución de agente de encolado líquida aproximadamente al 26 %.

15. El copolímero se compone de unidades copolimerizadas de un 14,9 % en peso de semiéster de isopropilo de ácido maleico, 70,5% en peso de estireno y 14,6% en peso de ácido acrílico.

Agente de encolado F

20. En un autoclave se introducen 3000 partes de isopropanol. Se calienta a 120°C y en el transcurso de 1,5 horas se dosifican: una mezcla enfirada de 800 partes de semiéster de isopropilo de ácido maléico, 2000 partes de isopropanol, 750 partes de ácido acrílico, 3750 partes de estireno, 20 partes de hidropéroxido terc.butílico y 30 partes de peroctoato de terc. butilo. Se agita entonces durante 5 horas a 150°C, y a continuación se agrega: una mezcla de 1.500 partes de solución acuosa, aproximadamente al 25% de amoniaco y 9.500 partes de agua. Se agita a 60°C hasta la disolución y se obtiene una solución de agente de encolado líquida aproximadamente al 25%.

30. El copolímero está constituido de unidades copoli-

422830



merizadas de aproximadamente un 15,1 % en peso semiéster de isopropilo de ácido maléico, 70,9 % en peso de estireno y 14,1 % en peso de ácido acrílico.

Agente de encolado G

5. Se elabora análogo al agente de encolado F, pero en lugar de semiéster isopropílico de ácido maléico se emplea el cofrespondiente semiéster de etilo.

Agente de encolado H

10. En un autoclave se presentan 2000 partes de etanol y 15 partes de mercaptano hidroxietílico. En el transcurso de 3 horas se dosifican entonces a 150°C una mezcla de 1800 partes de semiéster isopropílico de ácido maléico, 15 partes de peróxido benzoílico, 40 partes de hidróperóxido de terc.butilo, 3700 partes de estireno y 500 partes de ácido acrílico. A continuación se agita durante 5 horas a 150°C, se enfría a 120°C, se agrega una mezcla de 200 partes de solución acuosa al 25% de amoníaco y 14.500 partes de agua, se agita hasta la disolución a 70°C y se obtiene así una solución de agente de encolado ligeramente turbio con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 26%.
- 15.
- 20.

El copolímero se compone de unidades copolimerizadas de aproximadamente un 29,8% de semiéster isopropílico del ácido maléico, 61,9% en peso de estireno y un 8,3% en peso de ácido acrílico.

25. A continuación se describe, como ejemplo, el empleo de los agentes de encolado.

El papel sin encolar empleado en los ejemplos se ha obtenido sin la adición de alumbre de celulosa sulfítica blanqueada y tiene un peso por m² de 80 g.

30. El papel previamente encolado empleado es un papel de igual composición que se encoló previamente en masa con

422830



0,4 % de cola de resina convencional a base de abienato y con aproximadamente un 2 % de alumbre, siempre referido a la masa de celulosa, y que asimismo tiene un peso por m² de 80 g.

5. Como flota de encolado para el encolado superficial se empleó una distribución de un 5 % en peso de fécula (Perfektamyl (R) A 46 92 de la forma AVEBE) y 0,1 a 0,3 % en peso del agente de encolar a comprobar, calculado como materia sólida en un 94,9 % en peso de agua. Para el encolado se empleó una prensa de encolado de laboratorio, con guías verticales, de la firma Werner Mathis, Zürich/Suiza, tipo HF. La flota de encolado tenía en la prensa de encolado unos 20^o y un nivel de líquido de 3 cm de altura, el papel se pasó a una velocidad de 4 m/min bajo una fuerza de presión media.

10. El secado de los papeles encolados se efectuó en un cilindro secador durante 1 minutos a 100^oC.

15. Las probetas secadas se aclimatizaron durante 2 horas a las condiciones del ambiente.

20. Las probetas se pesaron previamente, a continuación se condujeron a un baño de agua de 20^oC y se dejaron allí durante 1 minuto. La probeta se exprimió una vez entre paquetes de papel filtrante mediante un peso rodado de 10 kg y se volvió a pesar.

25. El valor de la recepción de agua en ambos lados, que se midió en probetas de 1 dm² de tamaño, se ha calculado para la relación tabular a continuación en g de recepción de agua por m². Contra menor es la recepción de agua mejor es el efecto de encolado del agente de encolado comprobado. Un buen encolado existe cuando se alcanza una recepción de agua de aproximadamente 40 g/m² y menos.

30. Las indicaciones de porcentos en las tablas se re-



fieren a la proporción de agente de encolado contenido en la flota, calculado como sustancia activa al 100 %.

Ejemplos 1 - 7

5. La tabla 1 a continuación indica que con los agentes de encolado descritos, sobre papeles sin encolar, se pueden lograr buenos efectos encoladores:

Tabla 1: Encolado superficial sobre papel sin encolar

Recepción de agua del papel en bruto: 70 g/m²

Agente de encolado: Recepción de agua en g/m² bajo adición de agente de encolado a la flota

10.

0,1 0,2 0,3%

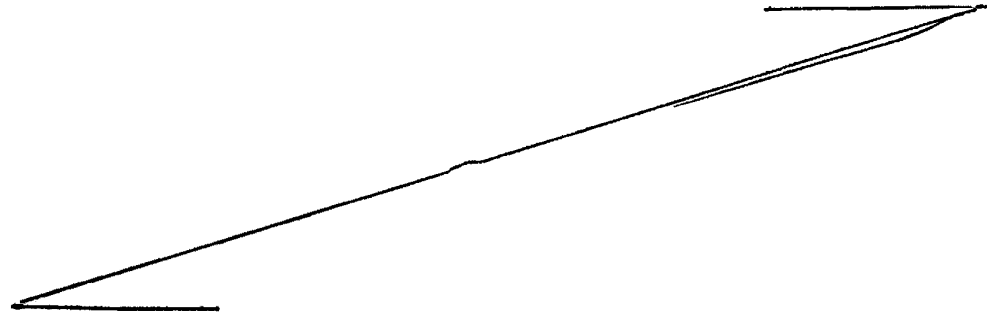
A	50	41	37
D	-	50	41
H	-	50	39
B	-	47	39
15. E	60	43	36
F	39	37	37
G	50	44	36

20.

Ejemplos 8 - 14

La tabla 2 indica la recepción de agua de papel previamente encolado que en la prensa de laboratorio se trató con una solución de un 5 % de fécula y en cada caso un 0,1 % de los distintos agentes de encolado.

25.



422830



50% en peso de semiésteres de ácidos dicarboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados; B) 6 - 40 % en peso de ácido acrílico o metacrílico; y C) 40 - 85 % en peso de un aromato de monovinilo; y hacer reaccionar el copolímero resultante con aminas o amoniaco o compuestos alcalinos, para obtener, respectivamente, las sales amónicas o alcalinas de dichos copolímeros.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como comonomero A) se copolimerizan los anhídridos de dichos ácidos dicarboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados, los cuales, y después de la copolimerización, se transforman en los semiésteres.

10.

3.- Procedimiento de obtención de agentes de encolado anionicos para papel, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid, 31 ENE 1974
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMER AZEVEDO Y LODET
P. p. Firmado: L. Góala Fernández
[Handwritten signature]

