

427850

-2 AGO. 1974

P.- 57.897

Case 3202.29=BC

C09H, B01F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

Por VEINTE años

A nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook,

Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA EMULSION ACUOSA  
ADECUADA PARA ENCOLAR PAPEL"

(Clase Internacional C09h)

24-7-74

- 1 -



El presente invento se refiere a la fabricación de papel y, en particular a colas para papel y a la técnica de encolado de papel, y proporciona agentes de encolado de papel de un contenido elevado de un dímero de cetena y una estabilidad mejorada.

Los agentes de encolado que utilizan dímeros de cetena orgánicos son bien conocidos. Estos dímeros de cetena se forman usualmente en emulsiones acuosas con diversos agentes emulsificantes. El principal producto comercialmente disponible que contiene dímero de cetena contiene un almidón catiónico en calidad de emulsificante. Tal agente de encolado está descrito en la patente británica 903.416.

Los autores del presente invento, sin embargo, han encontrado que cuando tales agentes contienen más de aproximadamente 12% de sólidos (8% de dímero de cetena y 4% de almidón catiónico), los productos aumentan en viscosidad y llegan a ser pastas después de almacenamiento durante aproximadamente siete días a temperaturas ordinarias. Estas pastas son difíciles o imposibles de verter, bombear o dosificar. Además, hasta la fecha no se ha ofrecido comercialmente ningún producto con más de aproximadamente 6% de contenido activo de dímero de cetena. Tales emulsiones diluidas son costosas de transportar, debido a su elevado contenido de agua.



Se ha encontrado que pueden prepararse emulsiones de contenido elevado en dímero de cetena, y que tiene una estabilidad mejorada y viscosidad baja, sin el empleo de almidón catiónico emulsificando el dímero de ce  
5 tena con alcohol polivinílico junto con una proporción relativamente pequeña de un emulsificante secundario tal como lignosulfonato sódico. Preferiblemente, el alcohol polivinílico se disuelve en agua y el dímero de cetena se añade a esta solución y se forma una emulsión. Mediante  
10 el uso de alcohol polivinílico, puede obtenerse un contenido de dímero de cetena de hasta aproximadamente 25%. El contenido preferido de dímero de cetena es aproximadamente 15% en una emulsión de un contenido total de sólidos de aproximadamente 25%.

15 Los dímeros de cetena útiles en la práctica del presente invento tienen la fórmula general:



en donde R es un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido por hidroxilo. El grupo R puede ser un grupo  
20 alcoholo, alqueno, alcadieno o alquino lineal o ramificado que contiene al menos 8 átomos de carbono; un grupo alcoholo, alqueno, alcadieno o alquino lineal o ramificado sustituido por hidroxilo que contiene al menos 8 átomos  
25 de carbono; un grupo cicloalcoholo que contiene al menos 6 átomos de carbono; un grupo arilo; un grupo alcarilo; o un grupo aralcoholo. En la fórmula general



-2 AGO. 1974

anterior, los dos grupos R pueden ser iguales o pueden ser diferentes.

Los dímeros de cetenas son bien conocidos y pueden prepararse convenientemente por métodos conocidos. Uno de tales métodos es la deshidrohalogenación de cloruros de ácido por aminas terciarias alifáticas. tal como se describe en Journal of the American Chemical Society, Vol. 69, páginas 2444-8. En la denominación de los dímeros de cetena, el radical R se denomina seguido por "dímero de cetena".

De los dímeros de cetena orgánicos, son preferidos los dímeros de alcohol-cetena, particularmente los preparados a partir de ácidos grasos de cadena larga. Los dímeros de cetena que se pueden emulsificar de acuerdo con el presente invento incluyen dímeros de octil-, nonil-, decil-, 2-etil-3-metilpentil-, dodecil-, tetradecil-, hexadecil-, octadecil-, eicosil-, docosil-, tetracosil-, fenil-, bencil-,  $\beta$ -naftil- y de ciclohexil-cetena, así como los dímeros de cetena preparados a partir de ácido montánico, ácido nafténico, ácido  $\Delta$ -9,10-decilénico, ácido  $\Delta$ -9,10-dodecilénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido petroselínico, ácido vacénico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido licánico, ácido parinárico, ácido tarárico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido cetoleico, ácido erúcico, y ácido selacholeico, así como dímeros de cetena



5 preparados a partir de mezclas de ácidos grasos, que existen en la naturaleza, tales como las mezclas encontradas en el aceite de coco, en el aceite de babasú, aceite de semilla de palma, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de rape, sebo de vaca, manteca de cerdo y grasa de ballena. Pueden también emplearse mezclas de cualquiera de los ácidos grasos anteriormente citados unos con otros. Además, pueden emplearse mezclas de dos o más diferentes dímeros de cetena.

10 La composición es de particular valor en calidad de agente de encolado interno para papel celulósico, aplicado en la pila desfibradora. También puede aplicarse en la superficie de la hoja de papel formada. La composición es preferida para encolado de superficies.

15 En una realización adicional del invento, la emulsión de dímero de cetena puede también comprender un condensado de diciandiamida y formaldehído. El condensado de diciandiamida/formaldehído favorece la retención del agente de encolado sobre las fibras empleadas para formar papel. Esta realización es preferida cuando el agente de encolado ha de ser añadido a una suspensión acuosa de una materia prima de papel celulósico antes de  
20 la formación de las hojas, en lugar de ser aplicado a la plana de papel previamente formada, pero también puede emplearse para encolado de superficie.  
25

-2 AGO. 1974



5 En otra realización adicional, la estabilidad al almacenamiento de las emulsiones de dímero de cetena que contienen un condensado de diciandiamina/formaldehído puede mejorarse mediante la adición de ácido clorhídrico a la composición.

10 El alcohol polivinílico útil en la práctica de este invento es soluble en agua a temperaturas ordinarias. Las calidades adecuadas son generalmente las conocidas como "parcialmente hidrolizado", que tienen un grado de hidrólisis que oscila entre aproximadamente 79 y aproximadamente 89% en moles. Las calidades completamente hidrolizado que tienen un grado de hidrólisis de 99% en moles o superior, también pueden emplearse a condición de que sean suficientemente bajas en peso molecular para ser solubles en agua a temperaturas ordinarias. La calidad preferida de alcohol polivinílico tiene un grado de hidrólisis en el intervalo de 87 a 89% en moles, y una viscosidad en el intervalo de 3 a 6 centipoises en forma de una solución acuosa al 4% a 25°C.

20 Los condensados de diciandiamida y formaldehído que pueden emplearse en la práctica de este invento son compuestos conocidos, y son conocidos en la técnica de fabricación de papel y de encolado de papel como útiles para fijar partículas de brea y cola de colofonia a las fibras. Dichos condensados pueden prepararse por métodos



conocidos, tales como los descritos por Sellet y Dawson en la Patente de EE.UU. nº 2.567.238, por ejemplo.

5 En calidad de emulsificantes secundarios para la preparación de las emulsiones de dímeros de cetena estables, de baja viscosidad del invento puede emplearse cualquier agente tensioactivo-dispersante aniónico adecuado. Se prefiere emplear lignosulfonato sódico para este fin.

10 Las nuevas composiciones de este invento pueden prepararse por el empleo de técnicas y aparatos de emulsificación convencionales. El alcohol polivinílico y el emulsificador secundario se disuelven en agua, se mantiene la temperatura de la solución a un punto igual o superior al punto de fusión del dímero de cetena, y se añade el dímero de cetena fundido con agitación  
15 vigorosa hasta formar una emulsión cruda. Puede emplearse cualquier tipo conveniente de agitador. Luego se refina u homogeneiza la emulsión cruda, sometiéndola a una elevada acción de cizallamiento en un molino coloidal o un homogeneizador. Aunque se ha encontrado como particularmente adecuado un homogeneizador del tipo de pistón, puede emplearse cualquier aparato que proporcione  
20 una elevada acción de cizallamiento equivalente. Después de que ha sido homogeneizada la emulsión, se enfría rápidamente hasta la temperatura ambiente.  
25

SECRET  
-2 AGO. 1974

Cuando ha de incluirse un condensado de di  
ciandiamida/formaldehido en la composición de encolado,  
se disuelve en la solución de emulsificante acuoso antes  
de la adición del dímero de cetena.

5                    Cuando también ha de incluirse ácido clorhí  
drico, es esencial que se añada a la solución de emul-  
sificante acuosa antes de la adición del condensado de  
diciandiamida/formaldehido.

10                   Aunque este invento proporciona agentes de  
encolado de alto contenido en dímero de cetena y alto  
contenido total de sólidos, que son económicos de trans-  
portar y almacenar, ha de entenderse que pueden también  
prepararse, si se desea, agentes de encolado de concen-  
traciones inferiores, y que tales agentes de encolado  
15                   diluidos se encuentran también dentro del alcance del  
invento.

20                   Para la aplicación de un agente de encolado  
a un papel o una pasta de papel, es usual diluir la  
emulsión concentrada con agua. Generalmente es desea-  
ble que la cantidad de dímero de cetena absorbido por  
las fibras celulósicas esté en el intervalo de 0,01%  
a 1% referido al peso seco de las fibras. Suponiendo  
que se retendrá en las fibras aproximadamente el 50% del  
dímero de cetena de la emulsión, la cantidad de emul-  
25                   sión añadida a la hoja de papel o a la suspensión de



-2 AGO. 1974

pasta de papel contendrá aproximadamente 0,02% a 2% basado en el peso de fibra seca.

5 Los agentes de encolado de este invento contienen desde aproximadamente 1% a 25%, preferiblemente aproximadamente 15%, de dímero de cetena referido al peso total de emulsión. La concentración de alcohol polivinílico variará entre aproximadamente 0,5% y 15%, y la concentración de lignosulfonato sódico variará desde aproximadamente 0,01% a 1,5%, basados ambos en el peso total de la emulsión.

10 Cuando se desee incluir un condensado de diciandiamida y formaldehído en la emulsión, pueden emplearse cantidades que varían entre aproximadamente 0,8% y 20% referido al peso total de la emulsión.

15 Cuando también se desee incluir ácido clorhídrico, pueden emplearse cantidades que varían desde aproximadamente 0,01% a 0,5% referido al peso total de la emulsión.

20 Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente el invento. En estos ejemplos, las cantidades mostradas están en partes en peso a no ser que se especifique lo contrario.

EJEMPLO I

25 Dímero de alcohol-cetena (C18) 80

32 ABO



Alcohol polivinílico	40
Lignosulfonato sódico	.3,5
Agua	494.

5 El alcohol polivinílico se disolvió en  
agua y se llevó a una temperatura de 60-70°C y se  
añadió el lignosulfonato con agitación. El dímero de  
alcohol-cetena se fundió y su temperatura se ajustó a  
60-70°C. Se añadió el dímero de alcohol-cetena a la  
solución acuosa anterior con agitación vigorosa. La  
10 emulsión relativamente cruda así formada fue luego  
homogeneizada a través de un homogeneizador de eleva  
da presión del tipo Manton-Gaulin u Ormerod a 105-210  
kg/cm<sup>2</sup>. La emulsión formada fue luego enfriada rápi  
damente (enfriada bruscamente) a una temperatura de  
15 25-30°C.

El dímero de alcohol-cetena sólido de este  
ejemplo fue preparado a partir de un producto de ácido  
graso comercial denominado "Pristerene 59" (Prices Li  
20 mited), teniendo las características siguientes:

20	Punto de fusión °C	54.5-59.5
	Indice de yodo (de Wij)	6 Max.
	Indice de ácido	200/208
	Indice de saponificación	202/210
25	Color (Lovibond, celda de 13,3 cm	

24-7-74



	Amarillo Max	5,0
	Rojo Max	1,0
	Acidos saturados (%)	
	C 14	3
5	C 16	35
	C 18	55
	C 20	1
	Acido insaturado (C 18 - 2H)	6

10 El alcohol polivinílico utilizado en este ejemplo tenía las características siguientes:

	Viscosidad (disolución acuosa al 4%)	3-5,8 cps;
	Grado de hidrólisis (% en moles)	87-89;
15	Volátiles (máximo)	5%

La composición es de baja viscosidad y es estable durante varios meses.

20 Cuando la composición del Ejemplo 1 se aplicó superficialmente a una absorción de dímero de cetena de 0,15%, se obtuvo un valor Cobb en un minuto de 12. Cuando la composición se empleó en una materia prima de sólidos de alcohol-cetena al 0,1% sobre las fibras, se obtuvo un valor de Cobb en un minuto de 35.

25 El comportamiento de la composición en la adición a la materia prima puede ser mejorado mediante el empleo



-2 AGO. 1974

en la composición de un coadyuvante de retención o un agente de curado tal como los condensados de diciani<sub>d</sub>amina/formaldehído vendidos bajo los nombres "Fixing Agente FP" por Badische Anilin und Soda Fabrik GmbH, o "Perminal FC-P" por Imperial Chemical Industries Limited. El siguiente ejemplo ilustra tal composición.

5

EJEMPLO II

	Dímero de alcohol-cetena (C 18)	10
10	Alcohol polivinílico	5
	Agente de fijación FP	18,3
	Lignosulfonato sódico	0,44
15	Agua	hasta 20-25% de sólidos totales

El alcohol polivinílico, "el agente de fijación FP" y el lignosulfonato se disolvieron en agua llevada a una temperatura de 60-70°C y se añadió el dímero de cetena como en el Ejemplo 1. La emulsión cruda fue homogeneizada como en el Ejemplo 1 y se enfrió rápidamente a una temperatura de 25-30°C.

20

El agente de encolado de este ejemplo, cuando se emplea en materias primas de papel con dímero de alcohol-cetena al 0,12% sobre las fibras, proporcionaba

25



-2

cifras de Cobb en un minuto de 12-13.

Una realización adicional del invento da una estabilidad grandemente mejorada en el almacenamiento de la emulsión. En esta realización, se añade una proporción de ácido clorhídrico al sistema emulsificante antes de la adición del condensado de diciandiamida/formaldehido. El siguiente ejemplo ilustra dicha composición.

EJEMPLO III

10	Alcohol polivinílico	20
	Agua	400
	Lignosulfonato sódico	1,75
	Acido clorhídrico 2N	25
15	Perminal FC-P (solución acuosa al 50%)	130
	Dímero de alcohol-cetena (C 18)	40
	Agua	hasta 20%-25% de sólidos totales

El alcohol polivinílico y el lignosulfonato sódico se disolvieron en agua y se calentó a 50-90°C, preferiblemente 80°C, dando una solución transparente. Se añadió un mínimo de 25 partes de ácido clorhídrico 2N, seguido por el condensado de diciandiamida/formaldehido. El orden de adición del ácido clorhídrico 2N es de una importancia principal en la consecución de la estabilidad mejorada de

24-7-74

  
-2 AGO 1974

la emulsión de este ejemplo. El dímero de cetena fundido se añadió luego a la mezcla preparada, como en el ejemplo I, y la emulsión cruda se homogeneizó y enfrió rápidamente hasta una temperatura de 25-30°C.

5                    El agente de encolado de este ejemplo cuando se emplea en materia prima de papel da resultados similares a los obtenidos con la composición del Ejemplo II.

EJEMPLO IV

10	Dímero mixto de tetradecil/hexadecil-cetena	25,0
	Alcohol polivinílico	15,0
	Lignosulfonato sódico	1,5
	Agua	58,5

15                    En este ejemplo se utilizó un dímero de cetena preparado a partir de una mezcla de pesos iguales de ácidos mirístico y palmítico. Se siguió el procedimiento del Ejemplo I, para formar una emulsión que contenía 25% en peso de dímero de alcohol-cetena mixto. Una parte de  
20                    la emulsión homogeneizada fue diluida con agua adicional para reducir la concentración de dímero de cetena al 15% en peso. Tanto las emulsiones sin diluir como las diluidas permanecieron estables.

24-7-74



-2

EJEMPLO V

5                   Se repitieron la formulación y el método del Ejemplo I excepto que, en las preparaciones individuales, el dímero de alcohol-cetena (C 18) fue reemplazado por un peso igual de dímero de octil-cetena, dímero de tetracosil-cetena, dímero de fenil-cetena, dímero de bencil-cetena, dímero de ciclohexil-cetena, y un dímero de cetena preparado a partir de ácido ricinoleico.

10                   En cada caso, se obtuvo una emulsión de baja viscosidad estable durante varios meses. Cada una de estas composiciones se encontró que era una cola eficaz cuando se aplicaba a la superficie de una hoja de papel.

15                   Aunque en los ejemplos anteriores los nuevos agentes de encolado fueron utilizados en calidad de único aditivo para el papel o pasta de papel, esto fue hecho solamente con fines de ilustración y no ha de entenderse como limitación del invento. Se comprenderá  
20                   que los nuevos agentes de encolado pueden emplearse, si se desea, en unión con otros aditivos frecuentemente utilizados en la fabricación de papel, encolado de papel, y técnicas de acabado de papel. Tales aditivos pueden incluir a modo de ejemplo: colorantes, pigmentos,  
25                   cargas, coadyuvantes de absorción, microbicidas, retar-



15 0

dadores de llama, resinas de resistencia en húmedo, otros agentes de encolado, recubrimientos, y adhesivos.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el día 2 de Julio de 1973, bajo el nº 31525/73 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para preparar una emulsión acuosa adecuada para encolar papel, que comprende: formar una solución acuosa de alcohol polivinílico y lignosulfonato sódico; agitar dicha solución mientras que se añade a la misma al menos un dímero de cetena

25

7-10-74

- 16 -

fundido para formar una emulsión bruta, teniendo dicho dímero de cetena la fórmula  $(R - CH = C = O)_2$  en donde R es un grupo alcoholo, alquenoilo, alcadienoilo, o alquinoilo que contiene al menos 8 átomos de carbono; un grupo alcoholo, alquenoilo, alcadienoilo, o alquinoilo sustituidos por hidroxilo que contiene al menos 8 átomos de carbono; un grupo cicloalcoholo que contiene al menos 6 átomos de carbono; un grupo ariilo; un grupo alcarilo; o un grupo aralcoholo; y en donde los grupos R pueden ser iguales o diferentes; homogeneizar la emulsión sometiéndola a una acción de cizallamiento elevado; y luego enfriar rápidamente la emulsión homogeneizada hasta una temperatura inferior a 30°C.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se añade ácido clorhídrico a la solución acuosa de alcohol polivinílico y lignosulfonato sódico, y luego se disuelve en dicha solución, antes de la adición del dímero de cetena, un condensado de dicianidamida y formaldehído.

3ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA EMULSION ACUOSA ADECUADA PARA ENCOLAR PAPEL.

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

15 OCT 1974

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

5

Madrid,

15 OCT. 1974

P.A.

Oscar de Elzabur  
Por Poder

7-10-74  
jui

- 18 -