



-5

P - 57.929

Aldrich
Case No. 23
U.S.Ser.No.
386.135

428964

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

Int. Cl. C09j

a nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad norteamericana

con domicilio en 910 Market Street, Wilmington,
Delaware, 19899, Estados Unidos
de América.

por: "METODO MEJORADO DE ENCOLADO DE PAPEL"
(Clase Internacional C09h)

Prioridad reivindicada: Estados Unidos de América,
6 de Agosto de 1.973, Nº 386.135



P.-57929⁻⁵

Esta invención se refiere a nuevas dispersiones acuosas de colofonia reforzada. En particular, esta invención se refiere a dispersiones acuosas que se componen esencialmente de partículas de colofonia reforzada finamente divididas, un agente dispersante catióni-
5 co soluble en agua para las partículas de colofonia finamente divididas, y agua. El agente dispersante se detallará de un modo más completo más adelante en esta memoria. Las nuevas dispersiones de colofonia reforzada
10 de esta invención se utilizan para el encolado del papel.

El encolado interno del papel con colofonia ha sido expuesto por Casey, en Pulp and Paper, 2ª edición, Vol. II: Papermaking, Capit. XIII, págs.
15 1043-1066, que se cita aquí como referencia.

En la página 1048, Casey considera la cola de colofonia reforzada y afirma que se obtienen colas de colofonia reforzada haciendo reaccionar anhídrido maleico u otros dienófilos con colofonia para
20 aumentar el número de grupos de ácido carboxílico. Casey afirma también que una colofonia reforzada típica puede contener aproximadamente de 1% a 30% de anhídrido del ácido maleopimárico.

Casey, en la pág. 1047, bajo el encabezamiento "Free Rosin Size", indica que los méritos rela-
25
19-7-74.



tivos de la cola de alto contenido en colofonia libre y la cola de bajo contenido en colofonia libre han sido objeto de controversias durante muchos años, pero que en la actualidad está reconocido de un modo general que la cola de alto contenido en colofonia libre da como resultado un mejor encolado y consume una cantidad menor de alumbre.

En la pág. 1050, bajo el encabezamiento "Protected Rosin Size", Casey afirma que, mediante el empleo de un coloide protector, es posible preparar una cola muy estable que contiene una proporción tan alta de colofonia libre como 90%. En la página 1051, Casey considera el procedimiento Bewoid para la preparación de una cola de alto contenido en colofonia libre y afirma que la cola Bewoid, tal como se prepara usualmente, contiene aproximadamente 90% de colofonia libre dispersada en una pequeña cantidad de jabón de colofonia y estabilizada por la presencia de aproximadamente 2% de caseína u otra proteína. La caseína se utiliza como coloide protector para impedir el crecimiento de las partículas de colofonia, manteniéndolas así en un estado de subdivisión fina.

Casey, en las págs. 1051 y 1052, considera el procedimiento Prosize para la producción de una cola protegida que contiene una alta proporción de

colofonia libre. Las partículas de colofonia se ven impedidas de crecer y convertirse en agregados de tamaño mayor por la presencia de una proteína tensioactiva tal como proteína de semilla de soja.

5 La patente de Alemania Núm. 1.131.348 establece que las colas que contienen colofonia libre son dispersiones de ácidos resínicos no saponificados con un cierto porcentaje de jabón de colofonia. Se establece también que las dispersiones se preparan por un procedimiento especial, que aquéllas se utilizan en su mayor parte con un contenido de colofonia libre de 60% a 95% y que contienen, además de la colofonia, emulsificantes y estabilizadores auxiliares tales como estearatos, trietanolamina, caseína, y ceras.

15 La patente de Alemania 1.131.348 establece adicionalmente que, hasta ahora, las colofonias reforzadas no han sido adecuadas para la preparación de dispersiones, dado que aquéllas tienen en su mayoría puntos de fusión demasiado altos, presentan cierta tendencia a la cristalización, o forman, durante su dispersión, costras finas que conducen a fenómenos de sedimentación. La patente de Alemania 1.131.348 describe y reivindica una cola para papel y un procedimiento para la preparación de una cola para papel en la forma de una dispersión acuosa con un contenido elevado de colo-

25
19-7-74.

-5 AGO



5 fonia libre a partir de colofonia reforzada, caracterizado por el hecho de que la colofonia reforzada se mezcla con ácidos grasos, mezclas de ácidos grasos, y/o ácidos nafténicos a temperaturas elevadas, y por el hecho de que la dispersión se lleva a cabo de un modo conocido.

10 La patente de EE. UU. Nº 3.565.755 describe una suspensión acuosa estable y sustancialmente homogénea de un material basado en colofonia en un estado de subdivisión fina. El material basado en colofonia puede estar constituido por colofonia reforzada en su totalidad, o bien puede ser una mezcla de colofonia con colofonia reforzada. Una cantidad muy pequeña del material basado en colofonia está saponificada y se comporta como agente dispersante para las partículas basadas en colofonia. Esta composición, que se compone en esencia del material basado en colofonia, el material basado en colofonia saponificada, y agua, se utiliza en el encolado del papel. La cola utilizada en la patente 20 3.565.755 es una cola de alto contenido en colofonia libre, dado que contiene sólo una cantidad muy pequeña de material basado en colofonia saponificada. Adicionalmente, dicha cola posee una estabilidad satisfactoria (vida útil de almacenamiento satisfactoria) durante 25 períodos de tiempo prolongados, y no requiere el em

19-7-74.



pleo de los estabilizadores utilizados hasta ahora en la preparación de colas de alto contenido en colofonia libre estables tales como, por ejemplo, la caseína y la proteína de semilla de soja.

5 De acuerdo con esta invención, se proporcionan dispersiones acuosas de colofonia reforzada para uso en el encolado del papel. Las dispersiones acuosas de esta invención tienen una estabilidad satisfactoria y no requieren la presencia de jabón de colofonia o jabón de colofonia reforzada. Además, las dispersiones acuosas de esta invención no requieren el uso de los estabilizadores utilizados hasta ahora en la preparación de colas de alto contenido en colofonia libre.

15 Las dispersiones acuosas de colofonia reforzada de esta invención están constituidas en esencia por una proporción, en peso, de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% de colofonia reforzada, preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 40% de colofonia reforzada, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% de agente dispersante (a detallar de modo más completo más adelante en esta memoria), preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 8%; siendo el resto hasta 100% agua.

25 La colofonia reforzada puede extenderse, si se desea, por medio de extendedores conocidos para

19-7-74.



- 5 ABO, 1974

la misma tales como ceras (en particular cera de parafina y cera microcristalina); resinas de hidrocarburos que incluyen las derivadas de hidrocarburos del petróleo y terpenos; etcétera. Esto se lleva a cabo mezclando con la colofonia reforzada desde aproximadamente 10% a aproximadamente 100% en peso, basado en el peso de la colofonia reforzada, del extendedor de la colofonia reforzada.

Pueden utilizarse también mezclas de colofonia reforzada y colofonia; y mezclas de colofonia reforzada, colofonia y extendedor de la colofonia.

Las mezclas colofonia reforzada--colofonia contendrán aproximadamente de 25% a 95% de colofonia reforzada y aproximadamente de 75% a 5% de colofonia. Las mezclas de colofonia reforzada, colofonia, y extendedor de la colofonia, comprenderán aproximadamente de 25% a 45% de colofonia reforzada, aproximadamente de 5% a 50% de colofonia, y aproximadamente de 5% a 50% de extendedor de la colofonia.

En la preparación de las dispersiones acuosas de colofonia reforzada de esta invención, la colofonia reforzada (con inclusión del extendedor, o de la colofonia, o de ambos, si han de emplearse uno u otro de ellos o los dos) se disuelve en primer lugar en un disolvente orgánico de aquélla inmisible en agua

25
19-7-74.



-5

tal como, por ejemplo, benceno, xileno, cloroformo, y 1,2-dicloropropano. Si se desea, pueden emplearse mezclas de dos o más disolventes. El disolvente seleccionado tendrá que ser también inerte frente a los componentes de la dispersión acuosa que se preparará subsiguientemente.

La solución disolvente orgánico--colofonia reforzada se mezcla luego con una solución acuosa de un agente dispersante de resina catiónica para proporcionar una emulsión que es esencialmente inestable y en la que la solución disolvente orgánico--colofonia reforzada forma la fase dispersa. La emulsión acuosa esencialmente inestable se somete después a un cizallamiento extremado para proporcionar una emulsión acuosa esencialmente estable. El cizallamiento extremado se realiza convenientemente por medio de un homogenizador. Así, el paso, al menos una vez, de la emulsión acuosa inestable a través de un homogenizador a una presión del orden de aproximadamente 70 kg/cm^2 manométricos a aproximadamente 560 kg/cm^2 manométricos, dará lugar a una emulsión esencialmente estable. Subsiguientemente, el disolvente orgánico que forma parte de la emulsión se separa de ésta y se proporciona así una dispersión acuosa esencialmente estable de partículas de colofonia reforzada.

19-7-74.



Las dispersiones acuosas de colofonia reforzada de esta invención se pueden preparar por el procedimiento de inversión como se muestra en el Ejemplo 16. La solución colofonia reforzada--disolvente orgánico se mezcla con una solución acuosa de agente dispersante de resina catiónica en una cantidad tal que se ob-
5 tenga una emulsión estable de agua en aceite, la cual se invierte a continuación para dar una emulsión estable de aceite en agua por medio de la adición rápida de
10 agua con agitación enérgica. El disolvente orgánico se separa seguidamente, por ejemplo por destilación a presión reducida.

La colofonia utilizada para preparar la colofonia reforzada empleada en esta invención puede
15 ser cualquiera de los tipos de colofonia comercialmente asequibles, tales como colofonia de madera, colofonia de goma, colofonia de aceite de tall, y mezclas de dos cualesquiera o más de éstas, en su estado bruto o refinado. Pueden emplearse colofonias hidrogenadas de manera
20 parcial o de manera sustancialmente completa y colofonias polimerizadas, así como colofonias que se hayan tratado para inhibir la cristalización, por ejemplo mediante tratamiento térmico o reacción con formaldehído.

La colofonia reforzada empleada es el producto de la reacción de adición entre una colofonia y

un compuesto ácido que contiene el grupo $>C=C-C=O$, y se obtiene haciendo reaccionar colofonia y el compuesto ácido a temperaturas altas comprendidas entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 210°C.

5 La cantidad de compuesto ácido empleada será la cantidad que proporcione una colofonia reforzada que contenga desde aproximadamente 1% a aproximadamente 12% en peso de compuesto ácido incorporado en el aducto, basado en el peso de la colofonia reforzada.

10 Los métodos para la preparación de colofonia reforzada se describen y detallan en las Patentes 2.628.918 y 2.684.300 a las cuales se hace referencia en la presente descripción.

15 Ejemplos de compuestos ácidos que contienen el grupo $>C=C-C=O$ que se pueden emplear para preparar la colofonia reforzada incluyen los ácidos orgánicos alfa-beta-insaturados y sus anhídridos asequibles, como ejemplos específicos de los cuales se pueden citar el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrílico, 20 el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el anhídrido itacónico, el ácido citracónico, y el anhídrido citracónico. Si se desea, pueden emplearse mezclas de ácidos para la preparación de la colofonia reforzada. Asimismo, se pueden utilizar, si se desea, mezclas de colofonias 25 reforzadas diferentes. Así, por ejemplo, puede utilizar

19-7-74.



se una mezcla del aducto de la colofonia con el ácido acrílico y el aducto correspondiente con el ácido fumárico, para preparar las nuevas dispersiones de esta invención. Puede emplearse también una colofonia reforzada que haya sido hidrogenada de un modo sustancialmente completo después de la formación del aducto.

Si se utiliza colofonia (esto es, colofonia sin reforzar) en combinación con colofonia reforzada, aquélla puede ser cualquiera de los tipos comercialmente asequibles de colofonia, tales como colofonia de madera, colofonia de goma, colofonia de aceite de tall, y mezclas de dos cualesquiera o más, en su estado bruto o refinado. Pueden emplearse colofonias hidrogenadas de un modo parcial o de un modo sustancialmente total y colofonias polimerizadas, así como también colofonias que se hayan tratado para inhibir la cristalización, por ejemplo mediante tratamiento térmico o reacción con formaldehído.

Los agentes dispersantes utilizados para la preparación de las dispersiones acuosas sustancialmente estables de esta invención son materiales resinosos polímeros catiónicos que son solubles en agua.

Son agentes dispersantes particularmente adecuados las resinas catiónicas termoendurecibles y solubles en agua del tipo aminopoliamida--epiclorhidrina,

19-7-74.



las cuales se describen y detallan en las patentes 2.926.116 y 2.926.154. Estas resinas son productos de reacción polímeros solubles en agua de epíclorhidrina y una aminopoliamida. La aminopoliamida se obtiene por la reacción de un ácido dicarboxílico con una polialcoholenpoliamina en una relación molar de polialcoholenpoliamina a ácido dicarboxílico comprendida entre aproximadamente 0,8:1 y aproximadamente 1,4:1.

Acidos dicarboxílicos particularmente adecuados son el ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que contienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, y el ácido sebácico.

Otros ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido ftálico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido glutacónico, el ácido citracónico, y el ácido mesacónico.

Los anhídridos asequibles de los ácidos arriba citados se pueden utilizar en la preparación de la aminopoliamida soluble en agua, así como también los ésteres de los ácidos. Si se desea, se pueden emplear mezclas de dos o más ácidos dicarboxílicos, sus



anhídridos, y sus ésteres, para la preparación de las aminopoliámidas solubles en agua.

Se pueden emplear numerosas polialcohileno poliaminas, con inclusión de polietileno poliaminas, poli propileno poliaminas, polibutileno poliaminas, etcétera. Las polialcohileno poliaminas se pueden representar como poliaminas en las cuales los átomos de nitrógeno están unidos entre sí por grupos de la fórmula $-C_nH_{2n}-$, donde n es un número entero pequeño mayor de uno y el número de tales grupos en la molécula está comprendido entre dos y aproximadamente ocho. Los átomos de nitrógeno pueden estar unidos a los átomos de carbono adyacentes del grupo $-C_nH_{2n}-$ ó a átomos de carbono más alejados, pero no al mismo átomo de carbono. Poliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetileno pentamina, y dipropilentriamina, las cuales se pueden obtener en forma razonablemente pura, son adecuadas para la preparación de aminopoliámidas solubles en agua. Otras polialcohileno poliaminas que pueden utilizarse incluyen metil-bis-(3-aminopropil)amina; metil-bis-(2-aminoetil)amina; y 4,7-dimetiltrietilentetramina. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de polialcohileno poliaminas.

La distancia entre los grupos amino de la aminopoliámidas puede aumentarse, si se desea. Esto puede hacerse empleando una diamina tal como etilendiamina,



propilendiamina, hexametilendiamina y análogas en susti-
tución de una porción de la polialcohileno-poli-amina. Pa-
ra este fin, hasta aproximadamente el 80% de la polial-
cohileno-poli-amina puede reemplazarse por una cantidad mo-
5 lecularmente equivalente de diamina. Usualmente, será
adecuada una sustitución de aproximadamente el 50% o me-
nos.

Las temperaturas empleadas para llevar a
cabo la reacción entre el ácido dicarboxílico y la po-
10 lialcohileno-poli-amina pueden variar desde aproximadamen-
te 110°C hasta aproximadamente 250°C o más, a la pre-
sión atmosférica. Para la mayor parte de los fines se
prefieren temperaturas comprendidas entre aproximadamen-
te 160°C y 210°C. El tiempo de reacción variará usual-
15 mente desde aproximadamente 1/2 hora a 2 horas. El tiem-
po de reacción varía inversamente con las temperaturas
de reacción empleadas.

En la realización de la reacción, se pre-
fiere utilizar una cantidad de ácido dicarboxílico sufi-
20 ciente para reaccionar de un modo sustancialmente com-
pleto con los grupos amino primarios de la polialcohi-
leno-poli-amina, pero insuficiente para reaccionar con
los grupos amino secundarios y/o con los grupos amino
terciarios en un grado sustancial. Esto requerirá usual-
25 mente una relación molar de polialcohileno-poli-amina a

19-7-74.



ácido dicarboxílico comprendida entre aproximadamente 0,9:1 y aproximadamente 1,2:1. No obstante, se pueden utilizar relaciones molares comprendidas entre aproximadamente 0,8:1 y aproximadamente 1,4:1. La aminopoliamida, obtenida como se ha descrito arriba, se hace reaccionar con epiclorhidrina a una temperatura comprendida entre aproximadamente 45°C y aproximadamente 100°C, y preferiblemente entre aproximadamente 45°C y 70°C, hasta que la viscosidad de una solución con 20% de sólidos en agua a 25°C ha alcanzado aproximadamente el valor 6 o mayor en la escala Gardner-Holdt. Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en solución acuosa para moderar la intensidad de la misma. Usualmente no es necesario ajustar el pH. Sin embargo, como el pH disminuye durante la fase de polimerización de la reacción, puede ser deseable, en algunos casos, añadir álcali para que se combine con al menos una parte del ácido formado. Cuando se ha alcanzado la viscosidad deseada, se puede añadir agua para ajustar el contenido de sólidos de la solución de resina a una cantidad deseada, la cual está comprendida usualmente entre aproximadamente 2% y aproximadamente 50%.

En la reacción aminopoliamida--epiclorhidrina, pueden lograrse resultados satisfactorios utilizando desde aproximadamente 0,1 mol a aproximadamente

25
19-7-74.



2 moles de epíclorhidrina por cada grupo amino secundario o terciario de la aminopoliamida, y preferiblemente desde aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,5 moles de epíclorhidrina.

5 Si se desea, puede emplearse un agente de alcoholación monofuncional como reactivo adicional en la realización de la reacción arriba indicada. Primeramente puede hacerse reaccionar un agente de alcoholación monofuncional con la aminopoliamida, seguido por
10 la reacción del producto de la reacción aminopoliamida-- --agente de alcoholación con la epíclorhidrina, o bien puede hacerse reaccionar el agente de alcoholación con el producto de la reacción aminopoliamida--epíclorhidri
15 na. Así, por ejemplo, puede añadirse la epíclorhidrina a una solución acuosa de la aminopoliamida a una temperatura comprendida entre aproximadamente 45°C y 55°C. La mezcla de reacción se calienta luego a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C y 100°C, y preferiblemente entre aproximadamente 60°C y 80°C, de
20 pendiendo de la velocidad de reacción deseada. Después de permanecer durante un período de tiempo adecuado a esta temperatura, a saber, desde aproximadamente 10 a 100 minutos, y preferiblemente hasta que la viscosidad a 25°C de una solución de la mezcla de reacción que ten
25 ga aproximadamente 25% de sólidos esté comprendida en-

19-7-74.



tre A y B en la escala Gardner-Holdt, en cuyo momento la mayoría de los grupos epoxídicos de la epiclorhidrina habrán reaccionado con los grupos amino de la aminopolia
5 y la mezcla de reacción se calienta, preferiblemente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 80°C, hasta que la viscosidad a 25°C de una solución que tenga aproximadamente 25% de sólidos sea como mínimo de A y preferiblemente como mínimo
10 de B a C en la escala Gardner-Holdt. La relación sólidos-viscosidad puede obtenerse por reacción directa al nivel de 25% seguida por dilución a 25% de sólidos, o reacción a un nivel más bajo seguida por concentración
15 a temperatura inferior a 40°C y a presión reducida hasta 25% de sólidos. Alcohil-ésteres inferiores de ácidos minerales tales como los haluros, sulfatos y fosfatos, haluros de alcoholo sustituidos, y análogos, son agentes de alcohilación monofuncionales adecuados. Como ejemplos ilustrativos de los compuestos que pueden
20 utilizarse se pueden citar los sulfatos de dimetilo, de dietilo y de dipropilo; el cloruro de metilo; el yoduro de metilo; el yoduro de etilo; el bromuro de metilo; el bromuro de propilo; y los fosfatos de mono-, di- ó tri-metilo, etilo y propilo. Se pueden emplear ciertos
25 compuestos aromáticos tales como cloruro de bencilo y

19-7-74.



p-toluenosulfonato de metilo. Puede utilizarse desde aproximadamente 0,1 mol a aproximadamente 0,9 moles de agente de alcoholación monofuncional por cada grupo amino.

5 En los ejemplos que siguen, todas las partes y los porcentajes se expresan en peso, a no ser que se indique otra cosa. En algunos de los ejemplos se dan resultados de encolado. Dichos resultados de encolado se han determinado en el Hercules Sizing Tester. El ensayo de encolado determina la resistencia de una hoja encolada de papel a la penetración por la Solución de Ensayo No 2 (una solución acuosa que contiene 1,0% en peso de ácido fórmico y 1,25% en peso de Verde de Naftol B). El tiempo necesario para que la penetración de la tinta reduzca la reflectancia de la luz a un 80% ó 85% (como se indica en los ejemplos) con respecto al valor inicial de la hoja se utiliza para representar el grado de encolado.

10

15

20

El ejemplo que sigue es ilustrativo de la preparación de una resina de aminopoliamida--epi-clorhidrina que es particularmente útil como agente dispersante de resina catiónica para uso en esta invención.

Ejemplo A

Se forma una aminopoliamida añadiendo

25

19-7-74.



-5

219,3 partes de ácido adípico lentamente y con agitación a 151,3 partes de dietilentriamina en un matraz provisto de un agitador y un condensador para la recogida del destilado acuoso. La mezcla de reacción se agita y se calienta a 170-180°C en atmósfera de nitrógeno hasta que se ha completado la formación de amida. Después de enfriar con aire a aproximadamente 140°C, se añade agua caliente con agitación para proporcionar una solución de resina de poliamida con 50% de sólidos que tiene una viscosidad intrínseca de 0,140 medida utilizando una solución al 2% en NH_4Cl 1 N. Se prepara un derivado de epíclorhidrina de la aminopoliamida añadiendo aproximadamente 110,25 partes de agua a aproximadamente 50 partes de la solución que contiene 50% de sólidos y adicionando luego 14,0 partes (0,147 moles) de epíclorhidrina. La mezcla de reacción se calienta a 70°C con agitación bajo un condensador de reflujo hasta que la viscosidad Gardner-Holdt alcanza un valor de E a F. La mezcla de reacción se diluye con agua hasta un contenido de sólidos de aproximadamente 12,5%.

Otros agentes dispersantes adecuados que se pueden utilizar en esta invención son las resinas de alcohilopoliamina--epíclorhidrina solubles en agua, las cuales son productos de reacción polímeros solubles en agua de epíclorhidrina y una alcohilopoliamina.

19-7-74.



Las alcoholenpoliaminas que se pueden hacer reaccionar con epíclorhidrina tienen la fórmula $H_2N(C_nH_{2n}NH)_xH$, donde n es un número entero que de 2 a 8 y x es un número entero de 1 ó más, preferiblemente de 1 a 6. Como ejemplos de tales alcoholenpoliaminas se pueden citar alcoholendiaminas tales como etilendiamina; propilendiamina-1,2; propilendiamina-1,3; tetrametilendiamina; y hexametilendiamina. Las polialcoholenpoliaminas tales como las polietilendiaminas, las polipropilendiaminas, las polibutilendiaminas y análogas, son ejemplos de las alcoholenpoliaminas que se pueden emplear. Ejemplos específicos de estas polialcoholenpoliaminas incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilentetramina, y dipropilentriamina. Otras polialcoholenpoliaminas que se pueden utilizar incluyen metil-bis(3-aminopropil)amina; metil-bis(2-aminoetil)amina; y 4,7-dimetiltri-etilentetramina. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de alcoholenpoliaminas.

Las proporciones relativas de alcoholenpoliamina y epíclorhidrina empleadas pueden modificarse dependiendo de la alcoholenpoliamina utilizada en particular. Por regla general, se prefiere que la relación molar de epíclorhidrina a alcoholenpoliamida sea mayor de 1:1 y menor de 2:1. En la preparación de una resina soluble en agua a partir de epíclorhidrina y te-

25
19-7-74.



traetilenpentamina, se obtienen resultados satisfactorios para relaciones molares comprendidas entre aproximadamente 1,4:1 y 1,94:1. La temperatura de reacción está comprendida preferiblemente dentro del intervalo que va desde aproximadamente 40°C a aproximadamente 60°C.

El ejemplo que sigue ilustra la preparación de un agente dispersante del tipo arriba indicado:

Ejemplo B

A una mezcla de 29,2 partes de trietilen tetramina y 70 partes de agua se añaden 44,4 partes de epiclorhidrina durante un período de aproximadamente 12 minutos, con enfriamiento periódico. Una vez que se ha completado la adición de epiclorhidrina, se calienta la mezcla de reacción a 75°C y se mantiene a una temperatura comprendida entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 77°C durante aproximadamente 33 minutos, en cuyo momento la viscosidad Gardner-Holdt habrá alcanzado un valor de I aproximadamente. La masa resultante se diluye con 592 partes de agua para proporcionar una solución acuosa que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 11,7% y un pH de aproximadamente 6,3.

Otro agente dispersante adecuado para uso en esta invención es una resina de poli(dialilamina)--epihalohidrina. Resinas de este tipo se pueden preparar de acuerdo con la doctrina de la patente 3.700.623,

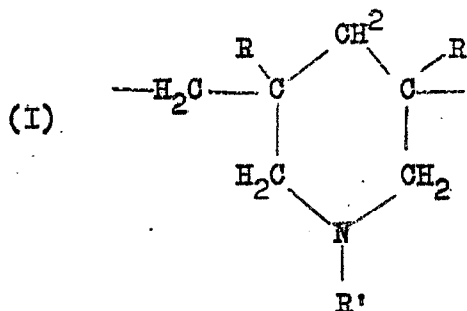
25
19-7-74.



a la que se hace referencia en la presente memoria.

Una resina de poli(dialilamina)-epihalohidrina es el producto de reacción resinoso de (A) un polímero lineal que tiene unidades de la fórmula

5



10

en la que R es hidrógeno o alcoholo inferior y R' es hidrógeno, alcoholo o un grupo alcoholo sustituido, y (B) una epihalohidrina.

15

En la fórmula anterior, los dos grupos R pueden ser iguales o diferentes y, como se ha indicado, pueden ser hidrógeno o alcoholo inferior. Los grupos alcoholo contienen de 1 a 6 carbonos y son preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o n-butilo. R' representa

20

en la fórmula hidrógeno, alcoholo o grupos alcoholo sustituidos. Los grupos alcoholo R' contendrán de 1 a 18 átomos de carbono (preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono) tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, y octadecilo. R' puede ser también un gru

25

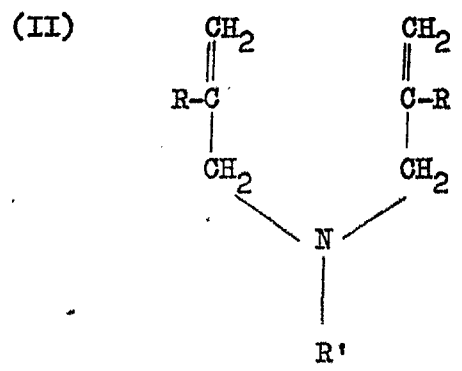
19-7-74.



5 po alcoholo sustituido. Los sustituyentes adecuados incluyen, como regla general, cualquier grupo que no interfiera con la polimerización a causa de un enlace doble vinílico. Típicamente, los sustituyentes pueden ser carboxilato, ciano, éter, amino (primario, secundario o terciario), amido, hidrazido e hidroxilo.

Los polímeros que tienen unidades de la fórmula arriba indicada pueden ser producidos por polimerización de la sal halohidrato de una dialilamina

10



15

20 en la que R y R' son como se ha indicado arriba, bien sea sola o en mezcla con otros ingredientes copolimerizables, en presencia de un catalizador de radicales libres, y neutralización posterior de la sal para dar la base libre del polímero.

25 Sales halohidrato específicas de las dialilaminas que pueden polimerizarse para proporcionar las unidades de polímero de la invención incluyen clor-
19-7-74.



hidrato de dialilamina; clorhidrato de N-metildialilamina; bromhidrato de N-metildialilamina; clorhidrato de 2,2'-dimetil-N-metildialilamina; bromhidrato de N-etildialilamina; clorhidrato de N-isopropildialilamina; 5 bromhidrato de N-n-butildialilamina; clorhidrato de N-terc-butildialilamina; clorhidrato de N-n-hexildialilamina; clorhidrato de N-octadecildialilamina; clorhidrato de N-acetamidodialilamina; clorhidrato de N-ciano metildialilamina; bromhidrato de N- β -propionamidodialilamina; 10 clorhidrato de N-carboetoximetildialilamina; bromhidrato de N- β -metoxietildialilamina; clorhidrato de N- β -aminoetildialilamina; bromhidrato de N-hidroxi-etildialilamina; y clorhidrato de dialilamina sustituida en N con el grupo acetohidrazida.

15 Las dialilaminas y las N-alcohildialilaminas utilizadas para la preparaci3n de los pol3meros empleados en esta invenci3n, se pueden preparar por la reacci3n de amoniaco o una amina primaria con un haluro de alilo empleando como catalizador para la reacci3n un 20 catalizador que promueva la ionizaci3n del haluro tal como, por ejemplo, yoduro de sodio, yoduro de zinc, yoduro de amonio, bromuro c3prico, cloruro f3rrico, bromuro f3rrico, cloruro de zinc, yoduro mercur3ico, nitrato mercur3ico, bromuro mercur3ico, cloruro mercur3ico, y 25 mezclas de dos o m3s. As3, por ejemplo, se puede prepa-

19-7-74.



rar N-metildialilamina por la reacción de dos moles de un haluro de alilo, tal como cloruro de alilo, con un mol de metilamina en presencia de un catalizador de ionización tal como uno de los enumerados arriba.

5

En la preparación de los homopolímeros y copolímeros, la reacción puede iniciarse por medio de un sistema catalítico rédox. En un sistema rédox, el catalizador está activado por medio de un agente reductor que produce radicales libres sin empleo de calor. Agentes reductores utilizados corrientemente son metabisulfito de sodio y metabisulfito de potasio. Otros agentes reductores incluyen tiosulfatos y bisulfitos solubles en agua, hidrosulfitos y sales reductoras tales como el sulfato de un metal que sea capaz de existir en más de un estado de valencia, tal como cobalto, hierro, manganeso y cobre. Un ejemplo específico de tal sulfato es el sulfato ferroso. El empleo de un sistema iniciador rédox tiene varias ventajas, la más importante de las cuales es la polimerización eficaz a temperaturas más bajas. Pueden emplearse catalizadores convencionales de peróxidos tales como el hidroperóxido de butilo terciario, el persulfato de potasio, el peróxido de hidrógeno, y el persulfato de amonio utilizados en conjunción con los agentes reductores arriba indicados o activadores de metales.

10

15

20

25

19-7-74.



-5 AGO. 1974

Como se ha indicado arriba, los polímeros lineales de dialilaminas que se hacen reaccionar con una epihalohidrina pueden contener unidades diferentes de la fórmula (I) y/o contener unidades de uno o más de otros monómeros copolimerizables. Típicamente, el comonómero es una dialilamina diferente, un compuesto monoetilénicamente insaturado que contiene un solo grupo vinilo o vinilideno o dióxido de azufre, y está presente en una cantidad que va desde 0 a 95% en moles referida al polímero. Así, los polímeros de dialilamina son polímeros lineales en los que del 5% al 100% de las unidades que se repiten tienen la fórmula (I) y del 0 al 95% de las unidades que se repiten son unidades monómeras derivadas de (1) un monómero de vinilideno y/o (2) dióxido de azufre. Los comonómeros preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos y metacrilatos de metilo y de otros alcoholes, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, ésteres vinílicos tales como los éteres alcohol-vinílicos, vinil-cetonas tales como metil-vinil-cetona y etil-vinil-cetona, vinil-sulfenamida, dióxido de azufre o una dialilamina diferente abarcada por la fórmula (II) arriba indicada.

Los copolímeros específicos que se pueden hacer reaccionar con una epihalohidrina incluyen copolí-

19-7-74.

-5 AGO 1974



meros de N-metildialilamina y dióxido de azufre; copolímeros de N-metildialilamina y dialilamina; copolímeros de dialilamina y acrilamida; copolímeros de dialilamina y ácido acrílico; copolímeros de N-metildialilamina y acrilato de metilo; copolímeros de dialilamina y acrilonitrilo; copolímeros de N-metildialilamina y acetato de vinilo; copolímeros de dialilamina y éter metilvinílico; copolímeros de N-metildialilamina y vinylsulfonamida; copolímeros de N-metildialilamina y metilvinilcetona; terpolímeros de dialilamina, dióxido de azufre y acrilamida; y terpolímeros de N-metildialilamina, ácido acrílico y acrilamida.

La epihalohidrina que se hace reaccionar con el polímero de una dialilamina puede ser una epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina, epibromhidrina, epifluorhidrina o epiodhidrina, y preferiblemente es epiclorhidrina. En general, la epihalohidrina se utiliza en una cantidad que varía desde aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 1,5 moles, y preferiblemente desde aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,5 moles por mol de amina secundaria más terciaria presente en el polímero.

La resina de poli(dialilamina)--epihalohidrina puede prepararse haciendo reaccionar un homopolímero o copolímero de una dialilamina como los indica

25
19-7-74.

-5 AGO 1974

dos arriba con una epihalohidrina a una temperatura com-
prendida entre aproximadamente 30°C y aproximadamente
80°C, y preferiblemente entre aproximadamente 40°C y
aproximadamente 60°C hasta que la viscosidad a 25°C me-
5 dida en una solución que contiene de 20% a 30% de sólidos
ha alcanzado un valor de A a E y preferiblemente de
aproximadamente C a D en la escala Gardner-Holdt. La
reacción se lleva a cabo preferiblemente en solución
acuosa para moderar la reacción, y a un pH comprendido
10 entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9,5.

Una vez que se ha alcanzado la viscosidad
deseada, se añade cantidad suficiente de agua para ajustar
el contenido de sólidos de la solución de resina a apro-
ximadamente 15% o menos, y el producto se enfría a la
15 temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

La resina de poli(dialilamina)--epihalo-
hidrina puede estabilizarse contra la gelificación por
adición a la solución acuosa de la misma de cantidad
suficiente de un ácido soluble en agua (tal como ácido
20 clorhídrico y ácido sulfúrico) para obtener y mantener
un pH de aproximadamente 2.

El ejemplo que sigue ilustra la prepara-
ción de una resina de poli(dialilamina)--epiclorhidri-
na.
24

19-7-74.



Ejemplo C

Una solución de 69,1 partes de metildia-
lilamina y 197 partes de ácido clorhídrico de 20₂ Baumé
en 111,7 partes de agua desmineralizada se somete a bor
5 boteo con nitrógeno para expulsar el aire, y se trata
luego con 0,55 partes de hidroperóxido de butilo tercia-
rio y una solución de 0,0036 partes de sulfato ferroso
en 0,5 partes de agua. La solución resultante se deja
polimerizar a 60-69^oC durante 24 horas para dar una so-
10 lución de polímero que contiene aproximadamente 52,1%
de sólidos con un valor RSV de 0,22. 122 partes de la
solución arriba indicada se ajustan a pH 8,5 por adi-
ción de 95 partes de hidróxido de sodio al 3,8% y se
diluyen luego con 211 partes de agua, combinándose a
15 continuación con 60 partes de epiclohidrina. La mez-
cla se calienta a 45-55^oC durante 1,35 horas hasta que
la viscosidad Gardner-Holdt de una muestra enfriada a
25^oC alcanza un valor B+. La solución resultante se aci-
difica con 25 partes de ácido clorhídrico de 20₂ Blau₂
20 y se calienta a 60^oC hasta que el pH alcanza un valor
constante de 2,0. La solución de resina resultante tie-
ne un contenido de sólidos de 20,8% y una viscosidad
Brookfield de 77 centipoises (medida utilizando un vis-
cosímetro Brookfield Modelo LVF, con husillo N^o 1 a 60
25 rev. por min., con protección).

19-7-74.

Ejemplo D

Este ejemplo ilustra la preparación de colofonia reforzada con ácido fumárico. Se forma el aducto de ácido fumárico, en cantidad de 6,5 partes, a una temperatura de aproximadamente 205°C, con colofonia de aceite de tall tratada con formaldehído, en cantidad de 93,5 partes. El ácido fumárico se disuelve en la colofonia de aceite de tall fundida y reacciona con la misma para proporcionar la colofonia de aceite de tall reforzada con ácido fumárico. Una vez que ha reaccionado sustancialmente la totalidad del ácido fumárico con la colofonia de aceite de tall, la colofonia reforzada se enfría a la temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). La colofonia reforzada contiene 6,5% de ácido fumárico, del cual prácticamente la totalidad se encuentra en la forma combinada o de aducto.

Ejemplo 1

Se prepara una solución disolviendo 300 partes de una colofonia reforzada tal como la que se ha preparado en el Ejemplo D en 300 partes de benceno. Esta solución se mezcla a fondo con 400 partes (50 partes de sólidos) de una solución de resina de amino poliamida---epiclorhidrina preparada como en el Ejemplo A diluida con 350 partes de agua, obteniéndose una mezcla que se homogeniza dos veces a 140 kg/cm² manomé

-5 AGO



tricos. El producto resultante es una emulsión estable de aceite en agua. Sustancialmente la totalidad del benceno se elimina de la emulsión por destilación a presión reducida, siendo la temperatura del matraz aproximadamente 40°C. El contenido de sólidos de la dispersión resultante es aproximadamente 35%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 30% es colofonia reforzada y aproximadamente 5% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina. La dispersión es estable durante un período de aproximadamente 6 meses.

Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1 utilizando 200 partes de colofonia reforzada preparada como en el Ejemplo D disuelta en 200 partes de benceno, con 150 partes de resina de aminopoliamida--epiclorhidrina (18,8 partes de sólidos) mezcladas con 550 partes de agua. El contenido de sólidos de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente 24%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 22% es colofonia reforzada y aproximadamente 2% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo 3

Se repite el Ejemplo 1 utilizando 750 partes de resina de aminopoliamida--epiclorhidrina (93,8 partes de sólidos) con 750 partes de agua. El contenido

19-7-74.



- 5 AGO. 1974

5 de sólidos de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente 2%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 17% es colofonia reforzada, y aproximadamente 5% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo 4

10 Se repite el Ejemplo 1 utilizando 500 partes de resina de aminoamida--epiclorhidrina (62,5 partes de sólidos) con 250 partes de agua. El contenido de sólidos de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente 35%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 29% es colofonia reforzada y aproximadamente 6% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

15 Ejemplo 5

20 Se repite el Ejemplo 4 utilizando solamente 150 partes de benceno para disolver la colofonia reforzada y solamente 250 partes de agua para diluir la resina de aminopoliamida--epiclorhidrina. El contenido total de sólidos de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente 37,5%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 32% es colofonia reforzada y aproximadamente 5,5% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina.
24 La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

19-7-74.



Ejemplo 6

Se repite el Ejemplo 1 utilizando 600 partes de benceno para disolver la colofonia reforzada. El contenido total de sólidos de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente 35%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 30% es colofonia reforzada y aproximadamente 5% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo E

Este ejemplo ilustra la preparación de colofonia reforzada con ácido fumárico. Se forma el aducto de 14 partes de ácido fumárico, a una temperatura de aproximadamente 205°C, con 86 partes de colofonia de aceite de tall tratada con formaldehido. El ácido fumárico se disuelve en la colofonia de aceite de tall fundida y reacciona con la misma para proporcionar la colofonia de aceite de tall reforzada con ácido fumárico. Una vez que ha reaccionado sustancialmente la totalidad del ácido fumárico con la colofonia de aceite de tall, la colofonia reforzada se enfría a la temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). La colofonia reforzada contiene 14% de ácido fumárico, del cual prácticamente la totalidad se halla en la forma combinada o de aducto.

Ejemplo 7

Se prepara una solución disolviendo 128,5

19-7-74.



partes de colofonia reforzada como la que se ha prepara
do en el ejemplo E, 21,5 partes de colofonia de aceite
de tall tratada con formaldehido y 150 partes de un co
polímero de vinil-tolueno y α -metil-estireno que tiene
5 un peso molecular de aproximadamente 1400, un punto de
reblandecimiento por el método del anillo y la bola de
aproximadamente 120°C, y un índice de acidez menor de
1, en 300 partes de benceno. Esta solución se mezcla
exhaustivamente con 400 partes (50 partes de sólidos)
10 de una solución de resina de aminopoliamida--epiclorhi-
drina preparada como en el Ejemplo A diluida con 350
partes de agua proporcionando una premezcla que se ho-
mogeniza dos veces a 210 kg/cm². El producto resultan-
te es una emulsión estable de aceite en agua, de la cual
15 se elimina a continuación sustancialmente la totalidad
del benceno por destilación a presión reducida, siendo
la temperatura del matraz aproximadamente 40°C. El con-
tenido de sólidos de la dispersión es aproximadamente
33%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 14,2%
20 es copolímero de vinil-tolueno-- α -metil-estireno, apro-
ximadamente 4,8% es resina de aminopoliamida--epiclor-
hidrina, y aproximadamente 1,9% es ácido fumárico com-
binado.

Ejemplo 8

25 Se repite el Ejemplo 7 utilizando 134 par
19-7-74.

57460-1974

tes de colofonia de aceite de tall tratada con formalde
hido y 37,5 partes de copolímero de vinil-tolueno-- α -me
til-estireno. El contenido de sólidos de la dispersión
resultante es aproximadamente 34%. Del contenido de só-
5 lidos, aproximadamente 3,6% es copolímero, aproximada-
mente 4,8% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina
y aproximadamente 1,9% es ácido fumárico combinado. La
dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo 9

10 Se prepara una solución disolviendo 128,5
partes de colofonia reforzada como la que se ha prepara
do en el Ejemplo E, 21,5 partes de colofonia de aceite
de tall tratada con formaldehído y 150 partes de una ce
ra de parafina completamente refinada (punto de fusión
15 aproximadamente 63 $^{\circ}$ C) en 300 partes de benceno por mez-
clado y calentamiento a aproximadamente 60 $^{\circ}$ C para disol
ver la cera de parafina. Esta solución se mezcla exhaus
tivamente con 400 partes (50 partes de sólidos) de una
solución de resina de aminopoliamida--epiclorhidrina
20 preparada como en el Ejemplo A diluida con 350 partes
de agua. Antes de mezclar las dos soluciones, la resina
diluida de aminopoliamida--epiclorhidrina se calienta
a aproximadamente 60 $^{\circ}$ C. La premezcla moderadamente ca-
liente se homogeniza dos veces a 281 kg/cm² en un homo
25 genizador que se precalienta a aproximadamente 60 $^{\circ}$ C.

19-7-74.



El producto resultante es una emulsión estable de aceite en agua, de la cual se elimina sustancialmente la totalidad del benceno por destilación a presión reducida, siendo la temperatura del matraz de 40º a 50ºC. El contenido total de sólidos de la dispersión acuosa es aproximadamente de 31%. De los sólidos, aproximadamente 13,8% es cera de parafina, aproximadamente 4,4% es resina de aminopoliámida--epiclorhidrina, y aproximadamente 1,8% es ácido fumárico combinado. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo 10

Se repite el Ejemplo 9 utilizando 14,5 partes de colofonia de aceite de tall tratada con formaldehído y 30 partes de cera de parafina completamente refinada. El contenido total de sólidos de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente 36%. De los sólidos, aproximadamente 3,1% es cera de parafina, aproximadamente 5,2% es resina de aminopoliámida--epiclorhidrina, y aproximadamente 2% es ácido fumárico combinado. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo F

Una caldera de reacción provista de un sistema de vacío por eyectores de vapor de agua se carga con 704 partes de agua y 476 partes de epiclor-



hidrina. Se pone en funcionamiento el sistema de vacío per eyectores de vapor de agua para expulsar totalmente los vapores a través de un condensador e impedir que los mismos escapen por el agujero de hombre abierto. Se añaden en 35 minutos, con agitación, 420 partes de Amine 248, mientras que se deja que la temperatura ascienda a 70°C. Se requiere agua de refrigeración para limitar el aumento de temperatura a 70°C. Una vez que se ha completado la adición de amina, la mezcla resultante tiene un pH de 7,8 y una viscosidad A en la escala Gardner-Holdt. Se añaden seis partes de NaOH al 20% para acelerar la reacción. Al cabo de 2 horas y 40 minutos a aproximadamente 70°C, la viscosidad ha alcanzado un valor de U+, y la solución de resina se diluye con 640 partes de agua, con lo cual se reduce la viscosidad a aproximadamente C-. Se añade un total de 44 partes de NaOH al 20% en cuatro adiciones separadas durante un período de 1 hora y 3/4 para acelerar la reacción. Se alcanza una viscosidad S después de tres horas y 35 minutos, y la reacción se anula y se diluye con 26 partes de ácido sulfúrico concentrado en 1345 partes de agua. Esto da una solución acuosa que tiene un contenido de sólidos de 23,3%, una viscosidad D y un pH de 4,4. Se añaden H₂SO₄ y agua adicionales para proporcionar una solución que tiene un pH de 4 y un contenido de sólidos de



22,5%. La solución de resina se filtra a través de cartuchos filtrantes de 100 micras para dar un total de 3336 partes de producto. Amine 248 es una mezcla líquida comercialmente asequible de poliaminas alifáticas de cadena larga. Al menos el 75% de Amine 248 está constituido por bis-(hexameten)triamina y homólogos superiores. El resto está constituido por aminas, nitrilos y lactamas de peso molecular inferior.

Ejemplo 11

Se prepara una solución disolviendo 300 partes de colofonia reforzada como la que se ha preparado en el Ejemplo D en 300 partes de benceno. Esta solución se mezcla exhaustivamente con 217,4 partes (50 partes de sólidos) del producto de la reacción de epíclorhidrina--poliamina preparado como en el Ejemplo F y se diluye con 533 partes de agua proporcionando una premezcla que se homogeniza dos veces a 140 kg/cm². El producto resultante es una emulsión estable de aceite en agua, de la cual se elimina a continuación prácticamente la totalidad del benceno por destilación a presión reducida a aproximadamente 40°C. El contenido de sólidos de la dispersión resultante es aproximadamente del 35%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 30% es colofonia reforzada y aproximadamente el 5% es el producto de la reacción epíclorhidrina--poliamina. La

19-7-74.

1.-5



dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo 12

Se prepara una solución disolviendo 128,5 partes de colofonia reforzada preparada como en el Ejemplo E, 141,5 partes de colofonia de aceite de tall y 30 partes de cera de parafina completamente refinada en 300 partes de benceno por mezclado y calentamiento a 60°C para disolver la cera de parafina. Esta solución se mezcla exhaustivamente con 217,4 partes (50 partes de sólidos) del producto de la reacción epiclorhidrina--poliamina preparado como en el Ejemplo F y se diluye con 533 partes de agua. Antes de mezclar las dos soluciones, el producto de la reacción epiclorhidrina--poliamina se calienta moderadamente a aproximadamente 60°C. La premezcla calentada se homogeniza dos veces a 140 kg/cm² en un homogenizador precalentado a aproximadamente 60°C. El producto resultante es una emulsión estable de aceite en agua, de la cual se elimina a continuación sustancialmente la totalidad del benceno por destilación a la presión atmosférica, durante la cual la temperatura del producto se eleva desde aproximadamente 75°C a aproximadamente 100°C. El contenido de sólidos de la dispersión resultante es aproximadamente 36,0%. Del contenido de sólidos, aproximadamente 3,1% es cera de parafina, aproximadamente 5,2% es producto

19-7-74.

de la reacción epíclorhidrina--poliamina y aproximadamente 2% es ácido fumárico combinado. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo G

5 A una solución de 26,2 partes de imino-
bis(propilamina), denominada también bis(3-aminopropil)
amina, en 82 partes de agua, se añaden 55,6 partes de
epíclorhidrina en una sola porción. La mezcla resultante
10 se mantiene entre aproximadamente 43°C y aproximadamente
58°C por enfriamiento externo durante aproximadamente
0,7 horas, hasta que ha terminado la fase exotérmica de la
reacción. La mezcla se calienta luego a aproximadamente
15 70°C durante aproximadamente 0,8 horas, durante cuyo
transcurso la viscosidad de la mezcla aumenta hasta un
valor superior a J en la escala de Gardner-Holdt. Se diluye
después la mezcla con 364 partes de agua y se ajusta a un
pH de 4,5 con ácido sulfúrico. La solución de resina
resultante contiene aproximadamente 16,5% de sólidos y tiene
20 una viscosidad Brookfield de 10 centipoises (husillo Nº 1, 60 rpm).

Ejemplo 13

Se repite el Ejemplo 1 utilizando 301 partes (50 partes de
sólidos) de un producto de la reacción epíclorhidrina--
poliamina preparado como en el Ejemplo G con 300 partes
de agua como fase acuosa. La
25
19-7-74.



-5 AGO 1974

5 premezcla se homogeniza dos veces a 210 kg/cm^2 . El contenido total de sólidos de la suspensión de la dispersión acuosa resultante es aproximadamente del 39%. De los sólidos totales, aproximadamente 5,6% es el producto de la reacción epíclorhidrina--poliamina, y aproximadamente 33% es colofonia reforzada. La dispersión tiene una estabilidad satisfactoria.

Ejemplo H

10 Se añaden setenta y cuatro partes de epíclorhidrina a una solución de 37,8 partes de tetraetilenpentamina en 112 partes de agua, durante un período de 15 minutos. La temperatura se eleva a aproximadamente 55°C . La mezcla se calienta luego externamente y se mantiene a aproximadamente durante media hora, después
15 a 70°C durante aproximadamente tres horas, durante cuyo tiempo la viscosidad Gardner-Holdt alcanza un valor B. La solución de resina resultante se enfría luego a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y se envejece durante 11 días, durante cuyo transcurso la solución de resina alcanza una viscosidad Gardner-Holdt de
20 Z. La solución de resina se diluye después con 524 partes de agua. La solución resultante contiene aproximadamente 15,3% de sólidos no volátiles, y tiene una viscosidad Brookfield de 23 centipoises (viscosímetro Modelo IVF, husillo nº 1, 60 rpm. 25°).

25

19-7-74.



Ejemplo 14

Se repite el Ejemplo 13 utilizando 327 partes (50 partes de sólidos) del producto de la reacción epíclorhidrina--poliamina preparado como en el Ejemplo H y 327 partes de agua como fase acuosa. El contenido total de sólidos del producto resultante es aproximadamente 37%. De los sólidos totales, aproximadamente 5,4% es el producto de la reacción epíclorhidrina--poliamina, y aproximadamente 32% es resina común reforzada.

Ejemplo J

A 250 partes de metildialilamina se añaden lentamente 230 partes de ácido clorhídrico al 37% en aproximadamente 240 partes de agua desmineralizada. La mezcla se enfría a medida que se requiera para impedir la volatilización de los materiales debida al calor de la reacción. El pH de la mezcla resultante se ajusta luego a 3,1 por adición de metildialilamina adicional (19 partes). Una vez que el oxígeno contenido en el recipiente de reacción ha sido desplazado con nitrógeno, se añaden 2,2 partes de hidroperóxido de t-butilo. Esta adición va seguida por 0,0014 partes de sulfato ferroso heptahidratado en 1,1 partes de agua desmineralizada. Cuando la mezcla de reacción se calienta a 60°C, se produce una reacción suavemente exotérmica que lleva

19-7-74.



-5 100-1974

la temperatura de reacción en breves momentos a aproximadamente 66°C a 70°C. Durante el resto del tiempo de reacción de 24 horas, se mantiene la temperatura a aproximadamente 60°C. Después de enfriar a 25-30°C, el contenido total de sólidos del producto es aproximadamente 48,4%, y el valor de RSV es 0,21 centipoises. A 220 partes de la solución del polímero anterior se añade cantidad suficiente (aproximadamente 160 partes) de solución de hidróxido de sodio (10 partes de hidróxido de sodio en 376 partes de agua) para ajustar el pH a aproximadamente 8,5. La solución del polímero neutralizada se diluye con 366 partes de agua desmineralizada y se calienta luego a aproximadamente 40°C. Se añaden a la solución moderadamente caliente 106 partes de epíclorhidrina y la mezcla de reacción se calienta ulteriormente para hacer que la epíclorhidrina reaccione a aproximadamente 50-55°C. Se continúa la reacción hasta que la mezcla de reacción alcanza una viscosidad Gardner de aproximadamente B+ (aproximadamente 1,7 horas). En este momento, se interrumpe bruscamente la reacción enfriando por adición rápida de aproximadamente 35 partes de ácido clorhídrico al 37% para dar un pH final de aproximadamente 2. Se obtienen 859 partes de un producto que contiene aproximadamente 20,7% de sólidos totales. Se lleva a cabo una serie de operaciones aproximadamente como se

19-7-74.



- 5 -

ha descrito arriba, para dar un total de aproximadamente 7395 partes de producto, con un contenido de sólidos totales de aproximadamente 20,4%.

Ejemplo 15

5 Se repite el Ejemplo 13 utilizando 245
partes (50 partes de sólidos) de un polímero de amina
terciaria modificado con epíclorhidrina preparado como
en el Ejemplo J, diluido con 505 partes de agua como
fase acuosa. El contenido de sólidos totales de la sus-
10 pensión acuosa estable resultante es aproximadamente de
33%. Del contenido total de sólidos, aproximadamente
4,7% es polímero de amina terciaria, y aproximadamente
28% es colofonia reforzada.

Ejemplo 16

15 Se prepara una solución disolviendo 300
partes de colofonia reforzada preparada como en el Ejem-
plo D en 200 partes de benceno en un recipiente apropia-
do provisto de agitación excelente por medio de un agi-
tador de tipo hélice accionado por un motor de aire com-
20 primido. A esta solución bien agitada se añaden 400 par-
tes (50 partes de sólidos) de resina de aminopoliami-
da--epíclorhidrina, preparada como en el Ejemplo A. Es-
to da como resultado una emulsión estable de agua en
aceite, la cual se invierte por adición rápida de 350
partes de agua fría (a aproximadamente 20°C) mientras

25
19-7-74.



-5

que se continúa agitando enérgicamente. Una vez que se ha completado la adición de agua, se continúa la agitación durante aproximadamente 23 minutos para asegurar la inversión completa a una emulsión estable de aceite en agua, de la cual se elimina sustancialmente la totalidad del benceno a continuación por destilación a presión reducida con una temperatura del matraz de aproximadamente 40°C. El contenido de sólidos totales de la suspensión acuosa estable resultante es aproximadamente de 34%. De los sólidos totales, aproximadamente 4,8% es resina de aminopoliamida--epiclorhidrina, y aproximadamente 29% es colofonia reforzada.

Ejemplo 17

Para determinar la eficacia de encolado de la dispersión acuosa del Ejemplo 1, se preparan hojas de prueba utilizando la dispersión como único agente de encolado. Para preparar las hojas de prueba, una mezcla 50:50 de pasta de papel kraft de madera blanda blanqueada Rayonier y pasta de papel kraft de madera dura blanqueada Weyerhaeuser se pone en suspensión en agua dura patrón y se bate hasta alcanzar un grado de refinado de 500 según las normas de Canadá en una amasadora cíclica Noble and Wood. Una porción de 2 litros de la suspensión de la amasadora, que se ha diluido a 2,5% de sólidos en peso, se trata con cantidad suficiente de

19-7-74.



alumbre para proporcionar un pH de aproximadamente 4,5. La suspensión se diluye luego a una consistencia de 0,27% en el dosificador, utilizando agua de dilución que contiene ácido y alumbre.

5 El agua de dilución se prepara reduciendo el pH del agua de dureza moderada a 5,0 con ácido sulfúrico, y añadiendo después cantidad suficiente de alumbre para proporcionar 5 ppm de aluminio soluble. Porciones de 1 litro de la suspensión de pasta de papel del dosificador se tratan con cantidad suficiente de la cola del Ejemplo 1 para dar 0,4% de cola basado en el peso en seco de pasta de papel. Dichas porciones se diluyen luego con agua de dilución que contiene ácido y alumbre hasta alcanzar una consistencia en la caja del bastidor rectangular de 0,025% con objeto de formar hojas de prueba con un peso de base de 18,14 kg (resma de 10 500 hojas de 60 x 90 cm) utilizando un aparato de fabricación de hojas de papel Noble and Wood. Se emplea un sistema cerrado de aguas de fabricación. Las hojas formadas se prensan en húmedo hasta un contenido de 33% 15 de sólidos y se secan luego a 115,6°C en un secadero de tambor de vapor de agua. Todas las hojas de prueba se acondicionan durante al menos siete días a 22,2°C y a una humedad relativa del 50%, y se ensayan en este ambiente en lo referente a propiedades de encolado utili 20 25

19-7-74.



zando el Ensayo de Encolado Hércules. Cuando se utiliza la solución de ensayo N° 2 para 80% de reflectancia, el tiempo de ensayo es aproximadamente de 139 segundos.

Ejemplo 18

5 Para determinar la eficacia de encolado de la dispersión acuosa del Ejemplo 1 a pH 6,5, se repite la fabricación de hojas de prueba del Ejemplo 17 utilizando solamente 0,4% de alumbre, ajustándose el pH del sistema a pH 6,5 en caso requerido. El resultado del Ensayo de Encolado Hércules en este caso es de 82 segundos.

10

Ejemplo 19

Para determinar la eficacia de encolado de la suspensión acuosa de los Ejemplos 2, 3, 4, 5, 13, 14 y 15, se llevan a cabo experimentos de encolado de superficies utilizando papel kraft blanqueado (18,14 kg por 500 hojas de 60 cm x 90 cm) fabricado a un pH de 6,5 con adición de 0,5% de alumbre. Las hojas se tratan utilizando una prensa de cola horizontal de laboratorio de pequeño tamaño por adición de muestras de las suspensiones acuosas diluidas a aproximadamente 0,54% al espacio entre rodillos de la prensa de encolado y haciendo pasar las hojas de papel a través de la solución antes de ser exprimidas por los rodillos de la prensa de encolado. En estas condiciones, las hojas re-

15

20

25

19-7-74.

5 tienen aproximadamente un 70% de su peso de la solución de la prensa de encolado, para dar aproximadamente 0,38% de cola aplicado a la hoja. Las hojas encoladas se secan aproximadamente durante 18 segundos en un secadero de tambor de laboratorio, siendo la temperatura en la superficie aproximadamente 93°C. Se envejecen las hojas durante cuatro días y se ensayan después utilizando la solución de ensayo número 2 con el Ensayo de Encolado Hércules para 85% de reflectancia. En la Tabla que sigue se resumen los resultados.

10

	<u>Cola del Ejemplo</u>	<u>Ensayo de Encolado Hércules. Resultados en Segundos</u>
	2	280
	3	366
15	4	372
	5	411
	13	339
	14	305
	15	245

20 Ejemplo 20

Para determinar la eficacia de encolado de las suspensiones acuosas de los Ejemplos 7, 8, 9, 10, 11, y 12, se llevan a cabo experimentos de encolado de superficies como en el Ejemplo 19, excepto que las soluciones de encolado representan únicamente una

25

19-7-74.

- 5 AGO



proporción de 0,45% aproximadamente, por lo que sólo se aplica aproximadamente 0,32% de cada cola.

	<u>Cola del Ejemplo</u>	<u>Ensayo de Encolado Hércules para 85% de Reflectancia.- Resultados en Segundos</u>
5	7	183
	8	311
	9	239
	10	217
	11	216
10	12	140

Ejemplo 21

En otra demostración de la eficacia de encolado de la suspensión acuosa preparada como en el Ejemplo 1, se aplica aproximadamente 0,4% de los sólidos de esta suspensión y aproximadamente 0,4% de alumbre en aproximadamente 4,5% de Goma Penford 280 (almidón de maíz etoxilado) a la superficie de una hoja de papel no encolado kraft blanqueado de 18,14 kg, fabricada a un pH de aproximadamente 7,5. En este caso, la solución de ensayo N^o 2 utilizada en el Ensayo de Encolado Hércules para 80% de reflectancia da 252 segundos.

19-7-74.



23 MAYO 1975

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Método mejorado de encolado de papel por tratamiento de papel con una dispersión de encolado a base de colofonia reforzada caracterizado porque la dispersión consiste en peso esencialmente por: (A) de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% de un componente de colofonia que contiene colofonia reforzada,
15 (B) de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% de un agente dispersante a base de resina catiónica soluble en agua, y (C) agua hasta 100%, y caracterizado además porque el agente dispersante de resina catiónica es : (i) una resina de poliaminopoliamida-epiclorhi
20 drina soluble en agua, (ii) una resina de alcoholenpoliamina-epiclorhidrina soluble en agua o (iii) una resina de poli(dialilamina)-epiclorhidrina soluble en agua.

25 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la dispersión contiene de 10%

12.5.75

- 50 -



a 40% del componente de colofonia (A) y de 1% a 8% del agente dispersante de resina catiónica (B).

5 3ª.- Método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado además porque el agente dispersante de resina catiónica (B) es una resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina soluble en agua.

10 4ª.- Método según la reivindicación 3ª, caracterizado además porque la parte de poliaminopoliamida de la resina soluble en agua se deriva del ácido adípico y dietilentriamina.

15 5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque la colofonia reforzada en el componente de colofonia se extiende con un extendedor de colofonia reforzada en una cantidad de 10% a 100% en peso de la colofonia reforzada.

20 6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado además porque el componente de colofonia comprende de 25% a 95% de colofonia reforzada y 75% a 5% de colofonia.

25 7ª.- Método según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado además porque el componente de colofonia comprende 25% a 45% de la colofonia reforzada, 5% a 50% de colofonia, y 5% a 50% del extendedor de colofonia reforzada.

12.5.75



23 MAYO 1975

8a.- Método mejorado de encolado de papel.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 MAYO 1975

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder

12.5.75

IAG/

- 52 -