

3. 1931
MEXICO

Int. Cl.²: D21H

PATENTE DE INVENCION
Ref. O.Z. 30 212.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL ENCOLADO SUPERFICIAL DE
PAPEL.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal -
Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento
para el encolado superficial de papel, empleando una
solución de una sal de un copolímero estático, solu-
ble en agua, que se compone de:

5

a) un 50 a 90 % en peso de α -olefinas con

2 a 12 átomos de carbono,

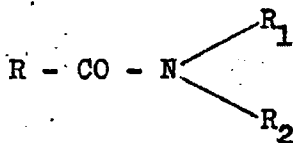
b) un 10 a 50 % en peso de ácido acrílico y/o metacrílico y en caso dado,

5 c) hasta un 30 % en peso de compuestos no básicos, polimerizables como comonomeros característicos, y que posee un valor K de 20 a 40.

10 Es conocido el encolar papel en la masa, empleando colofonia y sustancias semejantes ("cola") y sales de aluminio ó hierro III. Por la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2.040.692 se conoce el encolar papel con ayuda de sales de copolímeros estáticos, solubles en agua, que se componen de una olefina con 2 a 12 átomos de carbono y ácido acrílico y/o metacrílico y que contienen hasta un 30 % en peso de otros compuestos no básicos, polimerizables. El grado de encolado de los papeles así obtenidos y la elaborabilidad de las soluciones acuosas de las sales, sin embargo, deja algo que desear.

15 La invención tiene por cometido modificar el procedimiento arriba descrito de tal forma, que se logren mejores efectos de encolado y una mejor elaborabilidad de las soluciones polímeras.

20 Este cometido se soluciona conforme a la invención de tal forma que se emplea una solución conforme al procedimiento arriba descrito que contiene adicionalmente un compuesto de la fórmula general:



en que R significa un grupo alquilo, arilo ó $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N \text{ y } R_1 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$

$R_2 = H, R \text{ ó } R-O-CH_2.$

5 Las α -olefinas (a) que se emplean para formar los copolimerizados han de contener 2 a 8 átomos de carbono. Se ha acreditado especialmente el estireno. La proporción de estos comonómeros ascenderá, preferentemente, a un 60 a 85 % en peso. Como comonómeros (b) se prefiere el ácido -
10 acrílico, y como comonómeros (c) entran en consideración, - por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, me-
tacrilamida, los alquilésteres del ácido acrílico y metacrí-
lico con 1 a 4 átomos de carbono y los vinilésteres de los
ácidos alquilcarboxílicos con 2 a 4 átomos de carbono y clo-
15 ruro de vinilo.

Los copolimerizados se obtienen en forma en sí co-
nocida por polimerización en suspensión ó emulsión en hidro-
carburos alifáticos, cicloalifáticos ó aromáticos, como por
ejemplo en las α -olefinas, tales como etileno, propeno, -
20 isobuteno ó alcoholes, tales como etilenglicol, isopropanol,
isobutenol, a temperaturas entre 60 y 130° C. en presencia
de iniciadores de radicales, tales como compuestos azo, pe-
róxidos e hidropéroxidos, por ejemplo azodisobutironitrilo
y peróxido de lauroilo. También se puede polimerizar en pre-
25 sencia de reguladores, tales como tetracloruro de carbono,
ciclohexano ó lauroilmercaptan. Preferentemente se preparan
los copolimerizados por polimerización en solución en un -
alcohol primario ó secundario con 1 a 4 átomos de carbono ó
una mezcla de alcohol a temperaturas de entre 80 y 120° C.
30 Los iniciadores se emplean, preferentemente, en cantidades

de un 0,1 a 1 % en peso de los comónómeros y los reguladores en cantidades de un 0,001 a 0,5 % en peso.

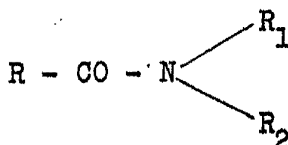
5 Para obtener un copolímero en lo posible estadístico es recomendable introducir los monómeros (b) primero y luego añadir los otros monómeros en el curso de la polimerización. El contenido sólido de la dispersión asciende a 10 - 50, preferentemente 25 a 35 % en peso.

10 Para preparar los copolímeros, que contienen grupos carboxilo ó anhídrido libres, insolubles en agua, se transforman en forma usual con bases en sus sales, pero no es necesario neutralizar todos los grupos carboxilo, sino - que se alcance un grado de neutralización de un 80 %, referido al número total de grupos carboxilo. La contracción de la sal del copolimerizado estadístico en la solución asciende a 0,1 - 5, preferentemente, 0,4 a 3 % en peso.

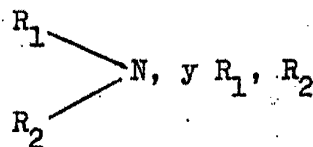
15 Como cationes entran en consideración, sobre todo, amonio ó mono, di ó trialquilamonio con, en total, hasta 6 átomos de carbono, así como además sodio y/ó potasio. Estos cationes se introducen en forma usual en los copolimerizados, haciéndolos reaccionar, entre otros, con amoníaco y con las aminas orgánicas libres ó las lejías. Para interceptar el amoníaco libre ó las aminas, resulta conveniente agregar formaldehído ú otros aldehídos alifáticos, como -- glioxal, en cantidades de entre 0,5 y 25, referido a la cantidad del copolimerizado.

20 Conforme a la invención, se agrega a la solución de un copolimerizado estadístico, soluble en agua, compuesto de una α -olefina y ácido acrílico y/ó metacrílico, que se emplean para el encolado superficial de papel, un 0,1 a 25 30 % en peso, referido a la solución, de una solución de un

compuesto de la fórmula general

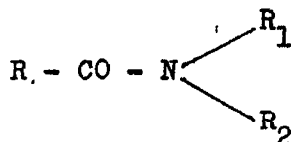


en la que R es un grupo alquilo, arilo ó



10 = H, R ó R-O-CH₂.

Compuestos adecuados de la fórmula general



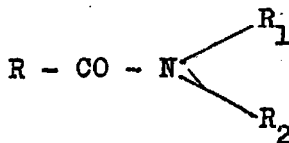
son, por ejemplo, formamida, dimetilformamida, acetamida, -
dimetilacetamida, úrea y úreas sustituidas. Preferentemente
se emplea úrea, dimetilacetamida y úreas sustituidas, por -
ejemplo N-dimetilúrea, etilenúrea, propilenúrea, dimetoxime
20 tilolúrea y dimetilolúrea.

El sustituyente R puede representar un grupo al-
quilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo, en caso
dado sustituido, ó también un grupo NH₂, en donde uno ó am-
bos átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por susti-
tuyentes. Como sustituyentes entran en consideración los -
25 grupos definidos para R. Por grupo alquilo también se enten-
derán los grupos cicloalquilo cuyo anillo contiene 3 a 12 -
átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo también pueden -
30 llevar sustituyentes.

La cantidad de copolímero necesario para el encolado de papel varía entre 0,05 y 5, preferentemente 0,1 y 1,5 % en peso, referido a la cantidad de la materia fibrosa. En caso de emplear para el encolado adicionalmente sales de Al-III ó Fe-III, tales como sulfato de aluminio ó de hierro, la relación en peso del copolimerizado a estos cationes se encuentra entre 1 : 10 y 1 : 300.

Para papel blanco es recomendable emplear sales de aluminio, mientras que para papeles en los que no molesta un matiz pardo-amarillento, pueden emplearse las sales de hierro III, empleándose en ambos casos un 0,005 a 0,5, preferentemente 0,02 a 0,1 % en peso de los cationes, referido a la cantidad de la sustancia fibrosa. Convenientemente, se agregan las sales a la masa de papel pero también es posible impregnar el papel terminando con una solución de las sales, antes de tratarlo con el copolimerizado.

Junto con la solución de una sal de un copolímero y un compuesto de la fórmula general



a emplear para el encolado conforme a la invención, también pueden emplearse otros agentes de encolado no iónicos ó aniónicos, por ejemplo cola de resina. Los nuevos agentes son, en principio, bien compatibles con los agentes auxiliares para papel, tales como, sustancias de relleno, pigmentos, colorantes, agentes para proporcionar la resistencia en mojado, blanqueadores, etc. Esto vale para la obtención

de papel encolado de cualquier calidad ó tipo, a saber por ejemplo para papel y cartón de celulosa blanqueada al sulfito ó sulfato ó sin blanquear, y pasta mecánica.

5 El método del encolado con los nuevos agentes corresponde, por lo demás, a los procedimientos usuales del encolado superficial, de manera que no es necesario describirlo detalladamente. Se impregna una hoja de papel y se seca a continuación. Los aditivos conforme a la invención son ineficientes si se adicionan a la suspensión de fibra antes
10 de la formación de la hoja.

Se obtienen papeles excelentemente encolados. Las soluciones empleadas para el encolado superficial son bien compatibles con las sustancias de relleno y pueden elaborarse mas fácilmente que soluciones que no contienen los aditivos conformes a la invención, por ejemplo pueden mezclarse
15 mas fácilmente y en forma homogénea con agua.

En lo que sigue, las indicaciones acerca de porcentajes se refieren, salvo indicación contraria, al peso. Los valores K de los copolimerizados se determinaron según
20 H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13, 58 - 64 y 71 - 74 -- (1.932), en soluciones en dimetilformamida al 0,5 %, a 20°C.
 $K = k \cdot 10^3$.

EJEMPLO 1

25 Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa al 0,5 % aproximadamente a partir de celulosa sulfítica al 100 %, blanqueada, en forma usual en un papel del peso superficial de 80 g/m². Este papel se impregna a continuación con una solución acuosa que contiene un 2,4 % de una sal amónica
30 (grado de salinidad = 90 %) de un copolímero estadístico

5 en solución del valor K de 32, a partir de 80 % de estireno y 20 % de ácido acrílico, y adicionalmente un 10 % en peso de úrea, referido al peso de la solución terminada, a un 1,2 % de absorción de sustancia sólida, y se seca a continuación.

Para comparar, se encola el mismo papel en forma usual en la masa con la misma cantidad de cola de resina, - ya que este procedimiento proporciona los efectos de encolado mas adecuados para una comparación.

10 El grado de encolado se determina, a continuación, según el ensayo Cobb (norma DIN 53/21-1min.) y según el ensayo de flotación de tinta (tinta de ensayo según DIN 53 -- 126).

15 De La tabla se desprenden los siguientes resultados.

papel	ensayo de Cobb después de 1 min.	ensayo de flotación de tinta.
sin encolar	140	penetración después de 0,5 min.
encolado en forma tradicional (en la masa)	50	penetración después de 3 min.
encolado conforme a la invención	18	penetración después de 4 min.
encolado conforme a la invención con 1 % de sulfato de Al, referido a la sustancia fibrosa	16	penetración después de 5,5 min.

EJEMPLO 2

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa - del grado de molienda de 38° SR a partir de un 40 % de pasta mecánica y un 70 % de celulosa blanqueada, y los aditivos de un 14 % de caolín (referido a la cantidad de sustancia fibrosa) en forma usual en papel que se trata con los - agentes de encolado indicados en el ejemplo 1.

La calidad del encolado se ilustra a base de los siguientes valores.

papel	ensayo Cobb 1 min. 5 min.	ensayo de flota- ción de tinta
sin encolar	120 130	penetración des- pués de 1 min.
encolado en forma usual (en la masa)	15 60	penetración des- pués de 6 min.
encolado conforme a la in- vención	15 21	penetración des- pués de 12 min.
encolado conforme a la in- vención con 1 % de sulfato de Al, referido a la sus- tancia fibrosa	14 23	penetración des- pués de 13 min.

EJEMPLO 3

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a partir de sulfito (= 100 %), 12 % de caolín en forma usual en papel del peso superficial de 80 g/m² y se impregna el papel, a continuación, con una solución acuosa que contiene - un 1,5 % de la sal amónica (grado de salinidad, 100 %) de - un copolímero del valor K de 20, componiéndose el copolíme-

ro de un 85 % de etileno y un 15 % de ácido acrílico, un 10 % en peso de dimetilacetamida y un 2 % de almidón degradado por oxidación, a lrededor de un 1,5 % de absorción de sólido.

5 Para comparar se prepara un papel encolado en forma usual en la masa, sustituyendo tan sólo el copolímero - por la misma cantidad de cola de resina.

Examinando el grado de encolado, se obtuvieron - los siguientes valores.

10

papel	ensayo Cobb 1 min.	ensayo de flota- ción de tinta
sin encolar	110	penetración des- pués de 2 min.
15 encolado en forma usual (en la masa)	60	penetración des- pués de 4 min.
encolado conforme a la in- vención	17	penetración des- pués de 5 min.
20 encolado conforme a la inven- ción con 3 % de sulfato de Al, referido a la sustancia fibro sa	15	penetración des- pués de 10 min.

EJEMPLO 4

25 Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a partir de celulosa al sulfito (= 100 %), 12 % de caolín y - 1 % de una resina comercial, aniónica y resistente en mojado de úrea-formaldehído en forma usual en papel del peso su perfi-
30 cial de 80 g/m². A continuación, se impregna el papel con una solución acuosa que contiene un 2,5 % de la sal de metilamónio (grado de salinidad, 80 %) de un copolímero del

valor K de 25 compuesto de 85 % de estireno y 15 % de ácido metacrílico, así como adicionalmente 15 %, referido al peso de la solución, de N-dimetilúrea. La absorción de sólido asciende a 1,8 % y en un ensayo paralelo a 0,9 %.

5

Para comparar se encoló el mismo papel en la masa en forma usual, con la misma cantidad en cola de resina, pero en conjunto con la resina resistente en mojado. El ensayo según Cobb dió los siguientes resultados.

10

papel	ensayo Cobb, 5 min.
sin encolar	112
encolado en forma tradicional (en la masa)	45
encolado conforme a la invención a un 0,9 %	17
encolado conforme a la invención a un 1,8 %	15
encolado conforme a la invención con 3 % de sulfato de Al	10

15

20

EJEMPLO 5

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a partir de celulosa blanqueada (= 100 %) en forma usual en papel del peso superficial de 80 g/m² y se somete este papel, a continuación, a un encolado superficial de una absorción en sustancias sólidas de un 0,8 %, con una solución acuosa que contiene 0,5 % de la sal amónica (grado de salinidad, - 90 %) de un copolímero a partir de 50 % de una α -olefina y 50 % de ácido acrílico (la composición del copolimerizado se indica en la tabla siguiente), y adicionalmente 5,0 % en

25

30

peso, referido a la solución, de etilenúrea. Los valores de la solidez a la tinta determinados según el ensayo Cobb se desprenden de la tabla.

5

α -olefina	valor K del co polimerizado	solidez a la tinta	ensayo Cobb 5 min
$H_2C = CH_2$	33	muy buena	24
$H_2C=CH-CH_3$	34	muy buena	20
$H_2C=C$ CH_3	29	muy buena	18

10

15

EJEMPLO 6

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a partir de celulosa al sulfito (= 100 %) y 0,5 % de aluminato sódico en forma usual en papel del peso superficial de 80 g/m² y, a continuación, se somete este papel a un encolado superficial a un 1,0 % de absorción de sustancias sólidas con una solución acuosa conteniendo 0,5 % de la sal amónica (grado de salinidad, 90 %) de un copolímero del valor K de 36 a partir de 80 % de estireno y 20 % de ácido acrílico, y adicionalmente, referido al peso de la solución terminada, un 5 % en peso de propilenúrea. En el ensayo de flotación de tinta, el papel así encolado tuvo un valor de 11 min. (penetración).

20

25

EJEMPLO 7

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a

30

partir de celulosa al sulfito (= 100 %) en forma usual en -
papel del peso superficial de 80 g/m² cuya superficie se en-
cola a un 1,4 % de absorción de sustancias sólidas, con una
solución acuosa que contiene 0,5 % de la sal amónica (grado
5 de salinidad, 85 %) de un copolímero del valor K de 20 a -
partir de 85 % de estireno y 15 % de ácido acrílico, y adi-
cionalmente 10 % en peso de CH₃O-CH₂-NH-CO-NH-CH₂-OCH₃ (di-
metoximetilolúrea). El encolado demostró ser excelente; el
valor para el ensayo Cobb (5 min.) ascendió a aproximadamen-
10 te 18.

EJEMPLO 8

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a
partir de 30 % de pasta mecánica y 70 % de celulosa blan-
15 queada, que contiene un 15 % de caolín y un 3 % de sulfato
de aluminio, en forma usual en papel del peso superficial -
de 80 g/m². Este papel se encola superficialmente, a conti-
nuación, a una absorción de sustancias sólidas de un 1,2 %,
con una solución acuosa conteniendo un 2 % de almidón solu-
20 ble en agua caliente, un 0,5 % de la sal amónica (grado de
salinidad, 90 %) de un copolímero del valor K de 32 a par-
tir de 80 % de estireno, 1,5 % de ácido acrílico y 5 % de -
acrilonitrilo, y un 10 % en peso de dimetilolúrea. El tiem-
po de flotación de la tinta del papel así encolado ascendió
25 a 16 minutos, los valores según el ensayo Cobb fueron de 16
(1 min.) y 21 (5 min.).

EJEMPLO 9

Se elabora una suspensión de sustancia fibrosa a
30 partir de celulosa al sulfito (= 100 %) y 2 % de cloruro de

5
10
hierro III en forma usual en papel del peso superficial de 80 g/m² y se encola, a continuación, la superficie del papel a un 0,8 % de absorción de sustancias sólidas, con una solución acuosa conteniendo un 2 % de la sal amónica (grado de salinidad, 95 %) de un copolímero del valor K de 32 a - partir de 80 % de estireno, 15 % de ácido metacrílico y 5 % de metacrilonitrilo, y un 5 % en peso de dimetilacetato. El papel amarillo-pardo así encolado tiene una buena solidez a la tinta.

N O T A

15
20
Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe - hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica- das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan- to no alteren su principio fundamental. También se hace - constar que el invento corresponde a una Solicitud de Paten- te presentada en Alemania, con fecha 15 de Noviembre de - 1.973, bajo el número P 23 57 064.1, acogiéndose por lo tan- to a los beneficios que conceden los Convenios Internaciona- les en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe- rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL ENCOLA- DO SUPERFICIAL DE PAPEL; caracterizándose por lo siguiente:

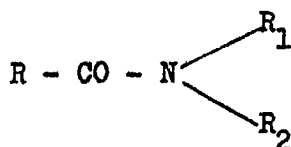
25
1ª.- Procedimiento para el encolado superficial - de papel, empleando una solución de una sal soluble en agua de un copolímero estatístico que se compone de:

a) un 50 a 90 % en peso de α -olefinas con 2 a 12 átomos de carbono,

30
b) un 10 a 50 % en peso de ácido acrílico y/o me-

tacrílico y en caso dado,

c) hasta un 30 % en peso de otros compuestos no -
básicos, polimerizables como comónómeros característicos, y
que tiene un valor K de 20 a 40; caracterizado porque la so-
lución contiene adicionalmente un 0,1 a 20 % en peso de un
compuesto de fórmula general



en donde R significa un grupo alquilo, arilo ó $\begin{cases} R_1 \\ R_2 \end{cases} N y R_1$,

$R_2 = H, R \text{ ó } R-O-CH_2$.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque a la solución se adicionan sales de Al-
-III ó Fe-III.

3ª.- Procedimiento para el encolado superficial -
de papel, tal y como queda sustancialmente descrito en la -
presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid 14 NOV. 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

V. GOMEZ ACEBO Y ROSSET
F. Firmados L. García Fernández

