

432.768

Int. Cl.: D21H 3/40

PATENTE DE INVENCION
Le A 15 437-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AGENTES DE ENCOLADO
PARA PAPEL

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

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de agentes de encolado aniónicos para papel o materiales similares al papel, a base de semiésteres de copolímeros de diisobutileno-anhidrido de ácido maléico, en forma de sus sales alcalinas, amínicas o amónicas.

5

Ya es conocida la obtención de copolímeros de diisobutileno y anhídrido de ácido maléico mediante copolimerización radicalar (vease la patente US 2.378.629).

5 Asimismo es conocida la obtención de terpolímeros de 2-3 moles de anhídrido de ácido maléico, 3-2 moles de diisobutileno y 0,3 - 5 % en peso, referido a la suma de anhídrido de ácido maléico y diisobutileno, de divinilbenceno y emplear las sales alcalinas o bien amónicas de estos terpolímeros para el encolado de las superficies de papel (véase patente US 10 2.725.367). En esta publicación se destaca y se demuestra mediante números, que las sales alcalinas o bien amónicas de los terpolímeros tiene un efecto encolador para papel considerablemente mejor que las correspondientes sales de copolímeros de anhídrido de ácido maléico y diisobutileno.

15 El cometido de la presente invención es modificar los agentes de encolado conocidos a base de copolímeros de anhídrido de ácido maléico/diisobutileno de manera que se logren mejores efectos encoladores que con los agentes conocidos y esto esencialmente con independencia del pH.

20 Este cometido se soluciona transformando los copolímeros de diisobutileno-anhídrido de ácido maléico parcial o totalmente, referido a los grupos anhídrido, en semiésteres y a continuación los restantes grupos anhídrido o bien carboxilo, parcial o totalmente, en sales alcalinas, amónicas o amónicas y empleándolos como agentes de encolado.

25 Objeto de la invención son, por lo tanto, los agentes de encolado aniónicos que contienen soluciones acuosas o acuoso-alcohólicas de sales alcalinas, amónicas alifáticas o amónicas de copolímeros constituidos esencialmente equimolecularmente de anhídrido de ácido maléico y diisobutileno, cuyos gru
30

pos anhídrido están esterificados con monoalcoholes alifáticos lineales o ramificados con 1 - 20 átomos de carbono ó con monoalcoholes cicloalifáticos con 5 - 6 átomos de carbono en 10 a 100 moles-% a los correspondientes semiésteres.

5 Para la obtención de los agentes de encolado de la presente invención se emplean copolímeros obtenidos por vía radicalar de 0,9 - 1,1 moles de anhídrido de ácido maléico y 1,1 a 0,9 moles de diisobutileno. Además de en su forma pura, el diisobutileno se puede emplear también en forma de sus mezclas industriales. Para iniciar esta copolimerización se pueden emplear sustancias formadoras de radicales, tales como, 10 por ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, perésteres, compuestos azoicos, así como sistemas catalíticos Redox.

15 La polimerización se puede realizar sin presión, en masa o preferentemente en solución se dará preferencia a aquellos disolventes en los que se disuelvan tanto los monómeros como también los copolímeros, por ejemplo, aromatos, tales como benceno, tolueno, aromatos halogenados, tales como clorobenceno, clorotolueno, cetonas inferiores, tales como acetona, 20 etilmetilcetona, ésteres de ácidos grasos inferiores, tales como acetato de etilo, hidrocarburos alifáticos clorados, tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, ésteres tales como tetrahidrofurano, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida ó dimetil sulfóxido. La temperatura de 25 polimerización se encuentra entre 30 y 120°C.

30 Los copolímeros obtenidos se pueden transformar en el correspondiente semiéster por reacción con 0,1 a 5,0 moles, preferentemente 0,2 a 1 mol, referido a un mol de grupos de anhídrido de ácido maléico en el copolímero en monoalcoholes alifáticos, lineales o ramificados con C_1-C_{20} , preferentemen-

te C₁-C₈, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcohol amílico, alcohol isoamílico, hezanol, 2-etilhexanol, dodecanol, octadecanol, preferentemente isopropanol o etanol, ó C₅-C₆-monoalholes cicloalifáticos; preferentemente ciclohexanol en un 10 a 100 moles-%, especialmente 15 a 50 moles-%, siempre referido al anhídrido. Aquí se efectúa la formación del semiéster bien en masa o en un disolvente en el cual sean solubles tanto el copolímero como el semiéster, por ejemplo, en los alcoholes arriba mencionados, hidrocarburos aromáticos, tal como tolueno, aromatos halogenados, tales como benceno, clorotolueno, cetonas inferiores, tales como acetona, etilmetilcetona, ésteres de ácidos grasos inferiores, tales como acetato de etilo, hidrocarburos alifáticos clorados, tales como tetracloruro de carbono, éteres, tales como tetrahidrofurano, disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetil sulfóxido y otros, a temperaturas entre 20 y 120°C, preferentemente entre 20 y 90°C. Los copolímeros contenidos en los agentes de encolado de la presente invención están constituidos por regla general de una estructura alternante y equimolar y tienen grados de polimerización entre 20 y 800, preferentemente sin embargo entre 80 y 120.

Naturalmente también es posible polimerizar a los copolímeros correspondientes el diisobutileno directamente con los semiésteres de ácido maléico deseados bajo las mismas condiciones descritas, en la copolimerización de diisobutileno-anhídrido de ácido maléico.

La transformación de los productos de reacción de los copolímeros de anhídrido de ácido maléico-diisobutileno y monoalcoholes en sus sales alcalinas o amónicas se pueden efectuar a través de los hidróxidos de los metales alcalinos o a

través de aminas primarias, secundarias o terciarias alifáticas, tales como, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, etanolamina, trietilamina, distanolamina o trietanolamina, pero sin embargo, tiene preferencia el empleo de amoniaco acuoso.

5 La cantidad de álcali, amina alifática o amoniaco empleada para la formación de la sal no es crítica y un exceso no perjudica en forma alguna el efecto de encolado del producto de la presente invención. Por razones fisiológicas se da sin embargo preferencia, referido a los grupos carboxilo
10 libres o bien grupos anhídrido, a cantidades estequiométricas o también inferiores a la estequiométrica de álcali, aminas alifáticas o amoniaco. Si se emplean cantidades en defecto a las estequiométricas debieran neutralizarse como mínimo 50 moles-% de los grupos carboxilo contenidos en el copolímero por
15 álcali, aminas alifáticas o amoniaco. Para obtener productos hidrosolubles debieran neutralizarse 80 - 100 moles-% de los grupos carboxilo o bien anhídrido.

20 La transformación de los copolímeros en sus sales alcalinas, amínicas o amónicas se puede efectuar bien por disolución de los productos semiéster pulverulentos precipitados en soluciones acuosas de compuestos alcalinos, amínicos alifáticos o amónicos, o mediante adición de compuestos acuosos alcalinos o amónicos a las soluciones de los polímeros de semiéster. En este último de los casos se puede emplear la solución o emulsión, que se forma, bien como tales o también se puede retirar el o los disolventes por destilación, en caso
25 dado en vacío, formandose siempre una solución libre de olor, acuosa, casi incolora.

30 Los agentes de encolado de la presente invención tienen un amplio espectro de aplicación para el encolado de

5 papeles. Se pueden emplear sobre superficies sin encolar, convencionalmente pre-encoladas y en combinación con otros disolventes. Otra ventaja de estos agentes de encolado es que también sobre papel con ninguno o con reducido contenido en iones de metal polivalentes, por ejemplo, iones aluminio, actúan como encoladores y no influyen la eficacia de los blanqueadores. Se pueden emplear junto con materiales de carga ácidos, neutros, o también básicos, tales como creta, caolín, arcilla caolina y otros y con aditivos tales como carboximetil celulosa o especialmente fécula.

10 Como efecto sorprendente adicional, los nuevos agentes encoladores muestran una insensibilidad con respecto a las oscilaciones del pH en la flota de encolado. Así, con valores pH entre 4 y 11, preferentemente entre 5 y 10, el efecto encolador es siempre igual, tanto sobre papel sin encolar como también sobre papel convencionalmente pre-encolado.

15 Los nuevos agentes de encolado se ponen en el mercado en forma de sus soluciones acuosas o acuoso-alcohólicas, preferentemente en forma de soluciones acuosas de sus sales amónicas o sales alcalinas con un contenido en sólidos de un 5 a 75 % en peso. Sin embargo para el proceso de encolado mismo se emplean frecuentemente en forma muy diluida con contenidos en sólidos de un 0,005 a 10 % en peso.

20 La aplicación se puede efectuar mediante mezcla con la masa del papel por ulterior impregnación o pulverización de la hoja y demás procedimientos usuales.

25 A continuación se describe, como ejemplo, la obtención y el modo de actuación de los nuevos agentes de encolado. Las partes indicadas y los porcentajes se refieren al peso siempre que no se indique otra cosa.

30

Agente de encolado A

En un autoclave de acero de 40 litros de capacidad se calientan a 75°C, bajo ligera sobrepresión de nitrógeno, 2940 partes de anhídrido de ácido maléico, 4500 partes de diisobutileno y 4080 partes de tolueno seco. En esta solución se dosifican ahora, en el plazo de 3 horas, 63 partes de azodiisobutironitrilo en 1080 partes de tolueno seco. Después de un tiempo de reacción de 6 horas se aumenta la temperatura a 85°C y se agregan aún 31,5 partes de azodiisobutironitrilo en 540 partes de tolueno. Después de otras 6 horas se aumenta la temperatura a 95°C y se mantiene hasta que se ha presentado una polimerización cuantitativa de los monómeros. Después se reduce la temperatura a 80°C y se agrega una solución de 900 partes de isopropanol en 750 partes de tolueno y se sigue agitando aún durante 2 horas a esta temperatura. A la solución de polímero clara, altamente viscosa, se agregan 24.500 partes de agua de electrolito y 4300 partes de solución de amoníaco acuosa al 25 % aproximadamente. Después se destila bajo agitación y aplicación de un ligero vacío a 80°C el tolueno acentrópicamente a través de un puente de destilación con retorno, hasta que por el retorno venga una solución clara, ligeramente teñida de amarillo. Esta solución, que tiene un contenido en sólidos de un 20 % en peso, se puede emplear directamente o bien después de diluir con agua, como agente de encolado.

Agente de encolado B

21,0 partes de un copolímero 1:1 de anhídrido de ácido maléico y diisobutileno como en el agente de encolado A, pero molido como polvo, se disuelven en 140 partes de tetrahidrofurano. Después de haber agregado a esta solución dos gotas de ácido sulfúrico concentrado, se gotean a temperatura ambiente 1,6 partes

de metanol en 25 partes de tetrahidrofuranó y se calienta aún durante dos horas al reflujo. La solución de polímero (semiéster) formada se gotea bajo agitación en un exceso de éter y el polvo blanco, que así se precipita, se seca durante 24 horas en vacío a 60°C. Disolviendo 18,0 partes en peso de este polvo en 82 partes en peso de una solución acuosa aproximadamente al 3 % de NH_3 se obtiene una solución clara incolora con aproximadamente un 20 % en peso de sólidos. Esta solución se puede emplear directamente o después de diluir en forma correspondiente como agente de encolado.

Agente de encolado C

Obtención análoga al agente de encolado B, pero en lugar de metanol se emplean 4,4 partes de alcohol isoamílico.

Agente de encolado D

Obtención análoga al agente de encolado B y C pero en lugar de metanol o bien alcohol isoamílico se emplean 3,0 partes de isopropanol.

Agente de encolado E

En un matraz de 1 litro de capacidad de tres cuellos, dotado de agitador, termómetro interior, embudo goteador, refrigerador de reflujo, entrada y salida de N_2 se polimeriza una mezcla de 98 partes de anhídrido de ácido maléico, 150 partes de diisobutileno y 136 partes de tolueno seco mediante goteado de 2,10 partes de peróxido benzoílico en 36 partes de tolueno a 80°C. Después de un periodo de polimerización de 24 horas se gotea a esta solución de polímero una solución de 30 partes de isopropanol en 25 partes de tolueno y se calienta aún durante 2 horas bajo reflujo. Después se agregan 660 partes de agua de electrolito y 116 partes de amoniaco al 25 %.

De la emulsión obtenida se retira entonces por aplicación de un

5 ligero vacío y una temperatura entre 80 y 90°C el restante disolvente. Se forma finalmente una solución clara, debilmente teñida de amarillo con un contenido en sólidos de un 21,8 % en peso, que, directamente o después de diluir en forma correspondiente, se puede emplear como agente encolador.

Agente de encolado F

La obtención se logra análogamente al agente de encolado B, pero en lugar de metanol se emplean 5,0 partes de ciclohexanol.

10 Agente de encolado G

La obtención se logra análogamente al agente de encolado B, pero en lugar de metanol se emplean 13,5 partes de alcohol estearílico.

15 A continuación se describe, como ejemplo, el empleo de los agentes de encolado A - G

El papel sin encolar empleado se ha obtenido bajo adición de aproximadamente un 1,5 % de sulfato de aluminio, referido a la materia prima en bruto, de celulosa blanqueada al sulfito y tiene un peso de unos 80 g/m².

20 El papel pre-encolado empleado se ha obtenido de celulosa blanqueada al sulfito bajo adición de un 0,3 % de cola de resina convencional (base de abistato) y un 2 % de sulfato de aluminio (referido a la celulosa seca) y tiene asimismo un peso por metro cuadrado de unos 80 g.

25 Como flota de encolado para el encolado superficial se empleó una solución de un 5 % en peso de fécula (Perfectamyl^(R) A 4692 de la firma AVEBE) y 0,2 a 0,4 % en peso del agente de encolado a comprobar (calculado como sustancia activa al 100 %) en 94,8 - 94,6 % en peso de agua.

30 Para el encolado se empleó una prensa de laboratorio

de la firma Werner Mathis, Zürich (Suiza) tipo HF. La flota de encolado tenía en la prensa de encolado una temperatura de unos 20°C y nivel de líquido de unos 3 cm de altura. El papel se pasó a una velocidad de 4 m/min.

5 El secado de los papeles encolados superficialmente se efectuó en un cilindro secador en el plazo de 1 minuto a unos 100°C. Antes de la comprobación del encolado se aclimatizaron los papeles durante 2 horas a temperatura ambiente. Recortes de papel son entonces previamente pesados, se sumergen
10 durante 1 minuto en agua de 20°C, se exprimen una sola vez entre papel filtrante mediante un peso de rodillo de 10 kg y se vuelven a pesar. De la diferencia de peso se calculó el valor de la recepción de agua en ambos lados en g/m². Contra menor es la recepción de agua mejor es el efecto del agente de encolado comprobado. Existe un buen encolado cuando se alcanza una
15 recepción de agua de unos 40 g/m² y menos.

Los porcentajes indicados en las tablas se refieren a la proporción de agente de encolado contenido en la flota, calculado como sustancia activa al 100 %.

20 Ejemplos 1 - 5

La tabla 1 a continuación indica que con los agentes de encolado sobre papeles sin encolar, que contienen iones aluminio, se pueden lograr buenos efectos de encolado:

Tabla 1: Encolado superficial sobre papel sin encolar

Recepción de agua del papel en bruto: 78 g/m².

25

Ejemplo comparativo 1

Aquí se indica en comparación con los productos que se obtuvieron según la patente US 2 725 367, el mejor efecto encolador de los agentes de encolado de la presente invención, en el ejemplo del agente de encolado D.

Tabla 3: Encolado de superficie sobre papel sin encolar
Recepción de agua del papel en bruto: 78 g/m²

Agente de encolado Recepción de agua en g/m² bajo adición de
0,04% 0,064% 0,08%
de agente de encolado (al 100%) a la flota

	0,04%	0,064%	0,08%
D	42,1	31,9	30,3
Producto comparativo	49,4	37,0	31,7

Ejemplo comparativo 2

Aquí se indica que los agentes de encolado según la presente invención muestran, en comparación con un agente de encolado que corresponde al actual estado de la técnica (sal amónica de un copolímero 1:1 de estireno y semiéster de isopropilo de ácido maléico), un efecto encolador considerablemente mejorado sobre papel sin encolar y previamente encolado.

Tabla 4: Adición de 0,08 % en peso de agente de encolado (100 % a la flota)

Agente de encolado	Recepción de agua en g/m ²	
	Papel sin encolar	Papel previamente encolado
Sal amónica de un copolímero 1:1 de semiéster de maleinato de isopropilo y estireno	59,0	39,7
A	29,2	32,4
B	31,4	33,0
C	29,5	32,0
D	30,0	33,9
E	31,0	30,6
F	31,3	30,8
G	30,9	31,5

5

10

Ejemplo 11

En el ejemplo del agente de encolado D se demuestra la insensibilidad de los agentes de encolado de la presente invención a las variaciones de pH, tanto en papel sin encolar como también en papel previamente encolado.

15

Tabla 5: Influencia del pH sobre el encolado superficial de papel sin encolar y previamente encolado

Adición de agente de encolado (al 100 %) a la flota: 0,08 %

Recepción de agua del papel en bruto sin encolar:

20

94,0 g/m²

Recepción de agua del papel en bruto previamente encolado: 59 g/m²

pH	Recepción de agua (g/m ²)	
	papel sin encolar	papel previamente encolado
10	36,4	33,1
9	33,2	35,7
8,1	34,4	37,6
7	34,8	37,8
6	33,3	38,1
5	34,9	38,2

5

NOTA.-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 23 61 544.3, de fecha de 11 de diciembre de 1,973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE AGENTES DE ENCOLADO PARA PAPEL"; caracterizándose por lo siguiente:

15

20

25

1.- Procedimiento de obtención de agentes de encolado para papel, o materiales similares al papel, a base de copolímeros de diisobutileno-anhidrido de ácido maléico, caracterizado porque 0,9 - 1,1 moles de anhidrido de ácido maléico y 0,9 - 1,1 moles de diisobutileno, en masa o en solución, se po

limeriza en presencia de un formador de radicales, para formar un copolímero constituido esencialmente por una estructura equimolecular; a continuación se hacen reaccionar, a semiésteres, los grupos anhídrido, en 10 a 100 moles-% como mínimo, con un monoalcohol alifático, lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, ó como mínimo con un monoalcohol cicloalifático con 5 - 6 átomos de carbono o mezclas de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, a temperaturas entre 20°C y 120°C; y los grupos carboxilo formados se neutralizan con amoníaco, aminas alifáticas o álcalis como mínimo en 50 moles-%.

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

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

Madrid,

29. ABR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GONZÁLEZ MUÑOZ Y MUÑOZ
Firmado: L. Goñe Fernández

