

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

OTORGADA  
- 8 FEB. 1977  
PATENTE DE INVENCION

NUMERO	433.231
FECHA DE PRESENTACION	20-12-74

10 A 1

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 593017/1973	32 FECHA 21-12-73	33 PAIS Gran Bretaña.
---	----------------------	--------------------------

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL D06M	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

37 TITULO DE LA INVENCION  
UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR MATERIALES CELULOSICOS AUMENTANDO SU PERMEABILIDAD

38 SOLICITANTE (S)  
LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Hanover House, 14 Hanover Square, LONDON, W.1., Inglaterra.

39 INVENTOR (ES)  
Keith John Pickard; Alan Smith, ambos de nacionalidad británica.

40 TITULAN (ES)

41 REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

1  
5  
10  
Esta invención proporciona composiciones para el tratamiento de materiales celulósicos y en especial para encolar papel o impermeabilizar textiles con un agente reactivo. El agente reactivo es una imida cíclica sustituida con un grupo hidrófobo alifático y N-sustituida con un grupo captador de electrones. Preferiblemente, la composición contiene una imida cíclica no aromática N-sustituida con un grupo acilo de cadena larga, v.g. N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida. Las emulsiones acuosas de las imidas preferiblemente contienen un auxiliar de retención tal como acrilamidas y pueden ser utilizadas muy adecuadamente para encolar una pulpa acuosa de papel incluso bajo condiciones alcalinas suaves.

COMPENDIO DE LA INVENCION

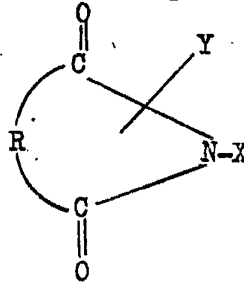
15  
Esta invención se refiere al tratamiento de materiales celulósicos, más específicamente al encolado del papel y a la impermeabilización de textiles y a la provisión de agentes para ello.

20  
25  
30  
Hasta ahora se ha admitido que los métodos de tratamiento de los materiales celulósicos, en los que el material se trata con un agente con el que puede ser combinado químicamente, podrían ofrecer ventajas notables sobre los procedimientos en los que el agente de tratamiento queda fijado por atracciones puramente físicas tales como las fuerzas de Van der Waals. Por consiguiente, se han presentado varias propuestas que implican el uso de compuestos químicos que contienen un grupo reactivo capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo celulósicos. Ahora hemos descubierto que uno de estos grupos reactivos son las imidas cíclicas N-sustituidas con un grupo captador de electrones. Para encolar o impermeabilizar,

1 la imida cíclica también debe estar sustituida con un grupo hidrófobo.

5 De acuerdo con un aspecto de esta invención, se proporciona un procedimiento para el tratamiento de materiales celulósicos que comprende la operación de poner en contacto el material celulósico con una dispersión de una imida cíclica sustituida con un grupo hidrófobo alifático y N-sustituida con un grupo captador de electrones, a una temperatura suficientemente alta para que se produzca la reacción con el material celulósico.

10 En ciertas realizaciones de la invención, la imida cíclica sustituida puede ser representada por la fórmula general:



20 donde R representa un di-radical que completa un anillo de imida de 6 o preferiblemente 5 miembros, X representa un grupo captador de electrones e Y representa un radical alifático hidrófobo. Se sobreentiende que X e Y pueden formar un solo sustituyente en el átomo de nitrógeno, es decir, formar  $>N-X-Y$ .

25 Convenientemente, R puede ser un di-radical dimetileno o trimetileno, opcionalmente sustituido con uno o más radicales alifáticos. Los radicales alifáticos pueden combinarse con los átomos de carbono del dimetileno o del trimetileno para completar un anillo, que puede ser carbocíclico. Adecuadamente, R puede estar constituido por un anillo de 6

30 miembros como ciclohexano o ciclohexeno o uno de estos di-ra-

1       dicales puenteados a través de las posiciones 3-6 con un grupo  
metileno o un átomo de oxígeno. R, cuando es un anillo o cuando  
no lo es, puede estar etilénicamente insaturado y puede  
estar sustituido con uno o más grupos alifáticos hidrófobos.  
5       Aunque R puede comprender un anillo aromático, opcionalmente  
adecuadamente sustituido, hemos conseguido mejores resultados  
cuando R no es aromático. Por lo tanto, de acuerdo con un  
aspecto preferido de la invención, las imidas cíclicas pueden  
ser representadas por la fórmula general anterior donde R no  
10       es aromático y X e Y son los definidos anteriormente.

      Debe entenderse que el grupo captador de electrones  
debe estar colocado de manera que sea capaz de captar los  
electrones del átomo de nitrógeno de la imida cíclica. Típicamente,  
el grupo captador de electrones puede ser un grupo  
15       carbonilo adyacente al átomo de nitrógeno. Preferiblemente,  
el grupo carbonilo enlaza la imida cíclica al grupo alifático  
hidrófobo.

      Así, de acuerdo con un aspecto particular de la invención,  
se proporcionan N-acil-imidas cíclicas que contienen  
20       un grupo alifático hidrófobo, especialmente imidas cíclicas  
no aromáticas.

      Adecuadamente, el grupo hidrófobo alifático puede  
ser un grupo hidrocarburo. La hidrofobicidad del grupo alifático  
depende en alto grado del número de átomos de carbono en  
25       una cadena individual del grupo y cuanto mayor sea el número  
mayor es la hidrofobicidad hasta unos 22 átomos de carbono.  
El número de átomos de carbono es adecuadamente de 12 como  
mínimo, ventajosamente de 16 como mínimo y todavía mejor de  
hasta unos 26.

30       Aunque el átomo de nitrógeno puede estar sustituido

1 con grupos acilo de cadena corta tales como acetilo, el grupo  
acilo contiene preferiblemente una cadena larga de 12 átomos  
de carbono como mínimo. En especial, el grupo acilo es palmito-  
5 toílo, estearoílo o behenoílo, o sus contrapartidas que están  
insaturadas, por ejemplo los derivados de los ácidos oleico  
y linoleico, porque estos grupos acilo son al mismo tiempo  
captadores de electrones e hidrófobos.

10 Las imidas cíclicas eminentemente adecuadas para comu-  
nicar repelencia al agua son la succinimida, ciclohexano-1,2-  
dicarboximida y 4-ciclohexen-1,2-dicarboximida, donde cada  
N está sustituido con un grupo estearoílo, palmitoílo o behe-  
noílo y otras imidas cíclicas adecuadas son la glutarimida y  
la 3,6-endoxo-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida similarmente  
15 N-sustituídas. Cualquiera de las imidas cíclicas mencionadas  
puede estar sustituida con un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a grupos de  
cadena larga, como palmitilo o estearilo.

El término "dispersión" se utiliza aquí para referir-  
se a las soluciones en líquidos orgánicos compatibles y a las  
emulsiones acuosas.

20 Las composiciones para el tratamiento del material  
celulósico pueden ser preparadas disolviendo la imida en un  
líquido orgánico no reactivo. El término "líquido orgánico no  
reactivo" indica que se selecciona un líquido orgánico que no  
es reactivo frente a la imida ni frente al material celulósico.  
25 Este líquido está exento de grupos hidroxilo y amino, de  
manera que el metanol, por ejemplo, no es adecuado mientras  
que los hidrocarburos, halocarburos o halohidrocarburos, co-  
mo benceno, tolueno, diclorometano o tetracloruro de carbono  
y los ésteres y cetonas alifáticos, son adecuados. Los líqui-  
30 dos preferidos tienen un punto de ebullición inferior a unos

1 150°C y todavía mejor inferior a 100°C, de manera que la separación del material celulósico por evaporación resulte más fácil y requiera menos energía.

5 Las composiciones, especialmente formuladas para el encolado de una pasta acuosa de papel, pero que también pueden ser utilizadas para tratar otros materiales celulósicos, pueden ser preparadas emulsionando las imidas cíclicas aquí descritas con agua. Convenientemente, la emulsión también puede contener un auxiliar de retención, que es habitualmente un polielectrolito catiónico o es aniónico o no iónico. Adecua-  
10 damente, la relación ponderal entre la cantidad total de auxiliar de retención a imida está comprendida aproximadamente entre 2:1 y 1:50 y preferiblemente entre 2:1 y 1:20. Los auxiliares de retención adecuados son los polímeros orgánicos catiónicos descritos en la memoria de patente inglesa número 1.274.654, en especial los almidones catiónicos allí citados, y también las poliacrilamidas, opcionalmente copolimerizadas con sales amínicas insaturadas y poliamidas en general, incluidas las poliamidas-poliaminas y las polietilen-iminas y los  
15 condensados con epíclorhidrina de cada una de ellas. Se cree que estos auxiliares de retención, aunque no reaccionan químicamente con los materiales celulósicos propiamente dichos, actúan de manera que la imida cíclica entra en íntimo contacto con el material, de forma que la cantidad de imida requerida para conseguir un cierto grado de encolado desciende incluso hasta alrededor de la mitad de la cantidad requerida en  
20 ausencia del auxiliar de retención.

25 La emulsión acuosa puede contener un agente emulsificante en una relación ponderal con respecto a la imida cíclica comprendida entre 1:1 y 1:50 y preferiblemente entre 1:2 y  
30

1 1:50. Los agentes emulsionantes adecuados están descritos en  
la solicitud de patente alemana 2.307.512 (Informe Indus-  
tries) en el párrafo que une las págs. 6 y 7 de la memoria y la  
información contenida allí se aplica expresamente a esta me-  
5 moria.

Uno de los efectos del aumento de la concentración del  
agente de encolado, del auxiliar de retención y/o del agente  
emulsionante, es aumentar la viscosidad de la emulsión. Evi-  
dentemente, para reducir al mínimo los costes de almacenamien-  
10 to y transporte, la concentración de la emulsión debe ser lo  
más alta posible y, en la práctica, debe estar equilibrada con  
los inconvenientes de una mayor viscosidad y por lo tanto de  
unas peores propiedades de fluidez. En general, la emulsión  
acuosa contiene de 1 a 10 % en peso de agente de encolado, de  
15 0 % a 5 % en peso de agente emulsionante y de 0,03 % a 10 %  
en peso de auxiliar de retención, estando seleccionadas las  
relaciones ponderales de cola a agente emulsionante y auxi-  
liar de retención de manera que satisfagan las relaciones an-  
teriormente descritas.

20 Adecuadamente, el material celulósico puede contener  
celulosa o celulosa regenerada, tal como algodón, lino o ra-  
yón o mezclas de los mismos o, típicamente, papel. Ventajosa-  
mente, el papel puede estar en forma de pasta acuosa de papel  
que adecuadamente puede haber sido producida por cualquier  
25 procedimiento convencional, por ejemplo pulpa mecánica, pul-  
pa semiquímica o pulpa química. El papel o la pulpa pueden  
estar blanqueados, semiblanqueados o sin blanquear y pueden  
contener cargas o pigmentos tales como arcillas, por ejemplo  
caolín, carbonato cálcico, dióxido de titanio u óxidos de  
30 cinc. Normalmente, la pasta acuosa de papel se pone en contac

1 to con la cola en forma de emulsión acuosa. Los auxiliares  
de retención como las poliamidas o las poliacrilamidas pueden  
ser agregadas a la pulpa independientemente de la emulsión y  
preferiblemente después no se someten a un intenso efecto de  
5 cizallamiento. Ventajosamente, las emulsiones pueden ponerse  
en contacto con la pulpa bajo condiciones que oscilan desde  
moderadamente ácidas a neutras y ligeramente alcalinas, es  
decir, desde pH 4 a 10 aproximadamente. Preferiblemente se em-  
plea un pH de 7 a 9 para permitir el empleo de cargas como  
10 carbonato cálcico y evitar las propiedades inferiores de en-  
vejecimiento y resistencia que suele mostrar el papel produ-  
cido en condiciones ácidas.

Adecuadamente, el material celulósico en forma de lá-  
minas o rollos secos puede ser tratado por cualquier procedi-  
15 miento convencional utilizado para impregnar los materiales  
fibrosos. Así, las hojas o rollos secos de papel u otro mate-  
rial celulósico, como tejidos textiles, pueden pasar por un  
baño que contiene una solución de la imida cíclica en un di-  
solvente orgánico compatible, como se describe más adelante.  
20 La concentración de la imida cíclica en la solución y la can-  
tidad de solución absorbida por el substrato gobiernan el ni-  
vel de adición de la imida cíclica al substrato; una gran pro-  
porción de la imida cíclica reacciona realmente con la celu-  
losa. Alternativamente, el baño puede contener una emulsión  
25 acuosa de la imida cíclica. La cantidad de la composición ab-  
sorbida por las hojas o rollos puede ser controlada por méto-  
dos convencionales tales como el uso de rodillos exprimidores.  
Otros métodos adecuados de impregnación son los de brocha,  
pulverización y recubrimiento a rodillo.  
30

Después del contacto entre las composiciones que con-

1 tienen la imida cíclica y el material celulósico, se seca el  
material. La temperatura de la fase de secado se selecciona  
de manera que no perjudique al material, pero típicamente es  
superior a unos 50°C; por ejemplo, frecuentemente el papel se  
5 seca a unos 70-120°C y los textiles a unos 100-150°C. Preferi-  
blemente, la dispersión se utiliza en una cantidad tal y a  
concentraciones tales que el textil impermeabilizado o el pa-  
pel encolado, cuando están secos, contienen el porcentaje en  
peso mínimo de imida cíclica, para conseguir una impermeabili-  
10 zación o un encolado tan eficaz como sea necesario.

Uno de los efectos de la variación del di-radical R  
en la imida cíclica es la variación del periodo de tiempo en  
que puede ser almacenada la emulsión sin que se produzca una  
pérdida significativa o excesiva de su capacidad para encolar.  
15 La maleimida y las imidas cíclicas etilénicamente insaturadas  
similares preferiblemente no deben ser empleadas en emulsiones  
acuosas porque pierden su capacidad de encolado demasiado rá-  
pidamente. En ciertos aspectos de esta invención, se propor-  
ciona una emulsión acuosa que contiene succinimida o imidas  
20 similares en las que el grupo dimetileno ha sido sustituido  
por un anillo de 6 miembros, N-aciladas con un grupo hidrófo-  
bo, que pueden ser almacenadas durante varios meses, que requie-  
ren solo pequeñas cantidades de imida cíclica del orden del  
0,3 % o menos para conseguir un encolado adecuado del papel  
25 y que son capaces de encolar así con rapidez razonable a una  
temperatura no superior a 110°C.

Se cree que las imidas cíclicas son capaces de reac-  
cionar con la celulosa, siempre que se provean condiciones su-  
ficientemente forzantes. Para reaccionar a una temperatura  
30 inferior a 150°C, es decir, por debajo de la temperatura máxi

1 ma a la cual normalmente se secan los textiles, creemos que  
es necesario que el anillo de imida sea activado. Esto puede  
conseguirse sustituyendo el anillo de imida en el átomo de  
5 grupo acilo. Se cree que el efecto puede ser potenciado intro  
duciendo una tensión en el anillo de imida, como por ejemplo  
en la 4-ciclohexen-1,2-dicarboximida N-sustituída. La acti-  
vación de las imidas cíclicas para la reacción con la celulo-  
sa también dará lugar, según se cree, a una activación frente  
10 a la reacción con el agua. Una activación excesiva, como en la  
maleimida y en las imidas cíclicas similares, puede dar lugar  
a emulsiones acuosas de poca estabilidad pero debe entenderse  
que estas imidas pueden ser aplicadas con éxito a partir de  
una solución en líquidos orgánicos no reactivos.

15 Por lo menos algunas de las imidas cíclicas N-acila-  
das pueden ser preparadas siguiendo el método general descri-  
to por Rothman, Serota y Swern en el volumen 29 del Journal  
of Organic Chemistry, págs. 646 a 650, publicado en Marzo de  
20 1964 e introduciendo variaciones apropiadas en las sustancias  
reaccionantes. En pocas palabras, el método supone la fusión  
de una imida cíclica seleccionada con un éster enólico ade-  
cuado, por ejemplo la fusión de succinimida con estearato de  
isopropenilo para formar N-estearoilsuccinimida. La prepara-  
ción de ciertas imidas cíclicas N-laurofílicas y N-estearofíli-  
cas está descrita en el trabajo de Rothman pero no se cita  
25 ninguna aplicación en la que puedan ser utilizadas.

Hemos encontrado un procedimiento nuevo o mejorado --  
para la preparación de una imida cíclica N-acilada que com-  
prende las operaciones de hacer reaccionar una imida cíclica  
30 con un cloruro de acilo de cadena larga y una amina terciaria,

1 en solución, a temperatura elevada, y recuperar la imida cíclica N-acilada de cadena larga obtenida. Como subproducto se forma el hidrocloruro de amina terciaria.

5 Un disolvente preferido es el que disuelve a la sustancia reaccionante y a la imida cíclica N-acilada pero no disuelve al hidrocloruro de amina terciaria. Este disolvente preferido es el dicloropropano. La amina terciaria puede ser convenientemente la trietilamina. La reacción puede llevarse a cabo convenientemente a una temperatura comprendida entre 10 0 y 100°C, preferiblemente entre 40 y 60°C, durante la precipitación del hidrocloruro de amina terciaria, que generalmente dura alrededor de 10 minutos después de la adición de todo el cloruro de acilo y la solución de filtración se mantiene preferiblemente a la temperatura de reacción. El precipitado 15 puede ser lavado bien utilizando disolvente limpio, es decir, dicloropropano. La imida cíclica N-acilada puede ser recuperada convenientemente por evaporación, empleando, por ejemplo, un evaporador rotatorio y purificada por recristalización del residuo en acetona o éter de petróleo 60-80°C. Las imidas cíclicas N-aciladas de cadena larga pueden ser preparadas por 20 este procedimiento, siendo típica la preparación de N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida.

25 Por consiguiente, excepto lo descrito en el citado trabajo de Rothman y colaboradores, de acuerdo con otro aspecto de esta invención, se proporcionan imidas cíclicas sustituidas con un grupo hidrófobo alifático y N-sustituidas con un grupo captador de electrones. En otro aspecto de la invención, también se proporcionan composiciones que comprenden una emulsión acuosa de imidas cíclicas sustituidas con un 30 grupo hidrófobo alifático y N-sustituidas con un grupo capta-

1 dor de electrones.

También resultará evidente que las imidas cíclicas  
sustituídas aquí descritas pueden ser utilizadas para recu-  
brir o encolar materiales que carecen de grupos reactivos y  
5 bajo tales circunstancias que el material puede ser convertido  
en repelente al agua de forma análoga a la utilizada con los  
agentes de recubrimiento no reactivos tales como ceras, alco-  
holes alifáticos céreos o aminas con un peso molecular de 150  
aproximadamente o más.

10 Ahora serán descritas con más detalle, a título de  
ejemplos, diversas realizaciones de esta invención.

En cada uno de los Ejemplos 1 a 5, el material celu-  
lósico que ha de ser tratado (encolado) comprende hojas de  
prueba de papel, fabricadas en un aparato para la evaluación  
15 de la pulpa Mavis British Standard (vendido por H.E. Messmer  
en Londres), a partir de una pulpa de sulfito blanqueada ba-  
tida hasta un refinado de 35<sup>o</sup> medido en el ensayo Schopper  
Riegler. Se desintegran durante 1800 revoluciones 2 litros  
de pulpa con una consistencia del 0,6 % y el pH deseado, se  
20 añade la cola y la pulpa se desintegra durante otras 1800 re-  
voluciones. Cuando se utiliza un auxiliar de retención distin-  
to de un almidón catiónico, se suman 250 revoluciones del  
desintegrador después de la adición de la cola y se continúa  
desintegrando durante otras 1550 revoluciones. Después del pe-  
25 riodo de desintegración, se transfieren unas partes alícuotas  
de 200 ml de pulpa a la máquina de fabricación de hojas de  
prueba, en la que el agua ha sido previamente ajustada al pH  
deseado. Después se preparan las hojas utilizando el procedi-  
miento habitual y se secan y curan calentando en un secadero  
30 de tambor rotatorio durante 2,5 minutos u 8,75 minutos cada

1 una, a una temperatura de 110°C, salvo indicación en contra-  
rio. Al cabo de media hora, cuando las hojas están acondicio-  
nadas bajo las condiciones normalizadas de 20°C y 65 % de  
5 humedad relativa, se ensaya el encolado de las hojas utili-  
zando el ensayo Cobb. En el ensayo Cobb, las hojas se ponen  
en contacto con agua durante un periodo seleccionado, en es-  
te caso un minuto, y el resultado se expresa en gramos de  
agua absorbidos por metro cuadrado de papel. Evidentemente,  
cuanto menor sea este valor, más eficaz ha sido el encolado.  
10 El término "nivel de adición" utilizado en las tablas está  
dado por la fórmula  $Vc/W$ , donde V es el volumen de emulsión o  
solución utilizado, en litros, c es la concentración en g/l  
de imida cíclica y W es el peso en gramos de fibra (secada  
en estufa) en el papel o pulpa encolados. La cantidad de co-  
15 la en el papel secado en estufa en general será menor que el  
nivel adicional cuando se emplean emulsiones acuosas, debido  
a una retención incompleta de la cola.

En los ejemplos, las cifras dadas para los auxiliares  
de retención distintos del almidón catiónico son los porcenta-  
20 jes en peso de ingrediente activo añadido, basado sobre el pe-  
so de fibra en el papel secado en estufa, y para el almidón  
catiónico es el porcentaje en peso de la composición de almi-  
dón sobre la misma base.

25 En el Ejemplo 1 la Emulsión B y en el Ejemplo 4 las  
Soluciones SA y SB están presentes a título comparativo sola-  
mente. Las emulsiones y soluciones restantes en los ejemplos  
pertencen a la presente invención.

#### EJEMPLO 1

30 Se preparan las emulsiones A a AA utilizando el siguien-  
te método general. Primero se disuelven la cola y los agentes

1 emulsionantes en 15 ml de acetona seca, que a continuación  
se mezcla con 50 ml de agua o 50 ml de una solución de un al-  
midón catiónico utilizando un emulgente vendido por Kinnemati  
ca GmbH bajo el nombre comercial de Polytron PT 2000. Cual-  
5 quier otro auxiliar de retención se añade después de haber  
completado la emulsificación con agua o almidón, por ejemplo  
agitando durante 2 minutos como mínimo.

Se utilizan varios productos comerciales como auxilia-  
res de retención o agentes emulsionantes en las emulsiones,  
10 por comodidad. Evidentemente, estos productos pueden ser sus-  
tituidos por otros productos que caen dentro de las clases ge-  
nerales de compuestos descritas anteriormente. Los agentes  
emulsionantes E1 y E2 fueron respectivamente monopalmitato de  
sorbitano y monopalmitato de polioxietilen(20)sorbitano, ven-  
15 didos por Honeywill Atlas Limited bajo los nombres comercia-  
les de, respectivamente Span 40 y Tween 40. El agente emulsio-  
nante E3 era un condensado de amina grasa de coco con óxido  
de etileno, vendido por Lankro Chemicals Limited bajo el nom-  
bre comercial de Ethylan TC. El agente emulsionante E4 era  
20 bromuro de cetilpiridinio. El auxiliar de retención R1 era  
una solución acuosa al 50 % en peso de un condensado de re-  
sina catiónica y amida, base y formaldehído, vendido por  
I.C.I. Limited bajo el nombre comercial de Perminal FC-P. El  
auxiliar de retención R2 era una solución acuosa al 23 % en  
25 peso de un auxiliar de retención catiónico vendido por J.  
Crosfield and Sons bajo el nombre comercial de Primex.

El auxiliar de retención R3 era un almidón de maíz  
amónico cuaternario catiónico, vendido por Corn Products  
30 Limited bajo el nombre comercial de Q Tac.

El auxiliar de retención R4 era una solución al 28 %



TABLA I (continuación)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	pH		
1	J	1,1									
	K	1,1									
5	L	1,1									
	M	1,1									
	N	1,1									
	P	1,1									
	Q	1,1									
10	R	1,1									
	S			1,1							
	T				1,1						
	U					1,1					
	V	1,1									
15	W						1,1				
	X							1,1			
	Y							1,1			
	Z							1,1			
	AA							1,1			
20		E1	E2	E3	E4	R1	R2	R3	R4	R5	R6
	A	0,02	0,03	-	-			0,55			
	B	-	-	0,1				0,55			
	C	0,02	0,03	-	-			0,55			
25	D	0,08	0,12	-	0,1			0,55			
	E	0,2	0,3	-	-			0,55			
	F	0,02	0,03	-	-			0,55			
	G	0,2	0,3	-	-			0,55			
	H	0,2	0,3	-	-	0,03	-	0,55			
	I	0,2	0,3	-	-	-	0,02	0,55			
30	J	0,2	0,3	-	-	-		0,55	0,01		

1

TABLA I (continuación)

	<u>E1</u>	<u>E2</u>	<u>E3</u>	<u>E4</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4</u>	<u>R5</u>	<u>R6</u>
K	0,2	0,3					0,55	0,02		
L	0,2	0,3					0,55	0,03		
5 M	0,2	0,3					0,55	0,04		
N	0,2	0,3					0,55	0,05		
P	0,2	0,3						0,03		
Q	0,2	0,3						0,05		
R	0,2	0,3						0,07		
10 S	0,2	0,3					0,55			
T	0,2	0,3					0,55			
U	0,2	0,3					0,55			
V	0,2	0,3					0,55			
W	0,2	0,3					0,55			
15 X	0,2	0,3					0,55	0,11		
Y	0,2	0,3			0,03		0,55			
Z	0,2	0,3					0,55		0,03	
AA	0,2	0,3					0,55			0,03

10

15

TABLA II

20

<u>Emulsión</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, secado 2,5 minutos</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, secado 8,75 minutos</u>
	0,18	32	0,19	27
A	0,29	26	0,30	25
	0,40	21	0,41	19
	0,58	20	0,57	18
B	0,14	70	0,19	65
	0,24	80	0,25	73
	0,37	64	0,37	53

25

30

TABLA II (continuación)

	<u>Emulsión</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, secado 2,5 minutos</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, secado 8,75 minutos</u>
1		0,30	80	0,30	45
5	C	0,46	60	0,46	30
		0,54	65	0,60	27
10	D	0,16	73	0,17	45
		0,25	26	0,28	25
		0,31	24	0,32	22
		0,09	74	0,09	64
15	E	0,17	70	0,18	64
		0,28	26	0,28	30
		0,32	23	0,36	20
		0,47	23	0,47	20
		0,2	32	0,2	27
20	F	0,3	26	0,3	25
		0,4	21	0,4	19
		0,5	20	0,5	18
		0,18	26	0,17	21
25	H	0,26	21	0,26	20
		0,31	19	0,36	16
		0,1	53	0,1	
30	I	0,19	33	0,19	22
		0,32	20	0,32	19
		0,09	47		
	J	0,19	25		

1

TABLA II (continuación)

<u>Emulsión</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, secado 2,5 minutos</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, secado 8,75 minutos</u>
5	J	0,26		
		0,38		
		0,12	37	
10	K	0,20	18	
		0,31	18	
		0,11	21	
15	L	0,20	18	
		0,32	17	
		0,05	59	
20	M	0,09	22	
		0,05	42	
		0,10	21	
25		0,05	70	0,05 65
		0,09	64	0,10 45
	P	0,20	21	0,20 19
		0,27	19	0,27 18
30		0,05	67	0,04 61
	Q	0,12	28	0,11 24
		0,20	20	0,20 18
30		0,05	61	0,05 52
	R	0,10	24	0,10 22
		0,19	20	0,20 18

1

TABLA II (continuación)

Emulsión	Nivel de adición	Valor Cobb,	Nivel de adición	Valor Cobb,
		secado 2,5 minutos		secado 8,75 minutos
X	0,075	38		
	0,09	22		
Y	0,042	74	0,045	72
	0,085	33	0,09	32
Z	0,043	57	0,046	55
	0,079	23	0,08	23
AA	0,156	17	0,166	18
	0,044	63	0,046	60
	0,09	20	0,095	16

5

10

15

En la Tabla III, los valores Cobb indicados se consiguieron después de haber secado las hojas de prueba durante 2,5 minutos a 110°C.

20

TABLA III

Nivel de adición	Valores Cobb después de secar durante 2,5 minutos a 110°C				
	S	T	U	V	W
0,2	65	-	57	49	54
0,25	65	-	53	33	32
0,3	65	80	45	25	-
0,35	65	-	33	22	21
0,4	65	70	24	-	-

25

30

En la Tabla II puede advertirse que sobre un intervalo décuple de las concentraciones de los emulgentes se consigue un encolado adecuado mediante la N-estearoilsuccinimida y que el encolado mejora a medida que se aumenta la concentración.

1 La ventaja de los auxiliares de retención puede observarse comparando los resultados de las emulsiones J a N y de las emulsiones P a Q.

5 Utilizando J a N, los resultados indican claramente que a medida que aumenta la cantidad del segundo auxiliar, mientras se mantienen iguales los otros constituyentes de la emulsión, el porcentaje en peso del nivel de adición requerido para obtener un nivel seleccionado de encolado cae, por ejemplo, desde alrededor de 0,26 % utilizando J hasta 0,10 % utilizando N, dando todos ellos un valor Cobb de 21. Utilizando P a R, la tendencia es algo menos clara pero comparando un nivel de adición de 0,09/0,10 % para P y R, aparecen unos resultados Cobb de 64 y 45 para P pero de 24 y 22 para R, es decir, R está próximo a un encolado total mientras que P todavía no ha alcanzado ni siquiera la mitad del encolado.

15 Comparando los resultados obtenidos utilizando emulsiones B con los obtenidos utilizando cualquier otra de las emulsiones A y O a R, puede observarse que el encolado conseguido con la N-acetilhexadecilsuccinimida es muy malo y que no mejora significativamente cuando la etapa de curado/secado es de 8,75 minutos. Por lo tanto, la cola de succinimida en la que el acilo es solamente de cadena corta, pero el anillo lleva el grupo hidrófobo, es mucho peor que la succinimida N-acilada en la que el grupo acilo contiene el grupo hidrófobo.

20 Comparando los resultados obtenidos empleando la emulsión C con los obtenidos empleando la emulsión A y D a R, puede observarse que la succinimida sustituida es una cola mejor que la correspondiente glutarimida sustituida pero que puede producirse el encolado empleando la glutarimada siempre que se deje un periodo suficiente de curado/secado.

25

30

1 De los resultados dados en la Tabla II se deduce que el encolado mejora considerablemente a medida que aumenta la longitud del grupo hidrófobo desde C<sub>14</sub> (miristoílo) hasta C<sub>16</sub> (palmitoílo) y que la mejora se va dispersando desde C<sub>18</sub> (estearoílo) hasta C<sub>20</sub> (behenoílo).

5 También se observa que los resultados obtenidos empleando N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida pueden compararse favorablemente con los de todas las otras imidas cíclicas probadas en el Ejemplo 1 que encolan hasta obtener un valor Cobb de 20 aproximadamente con niveles de adición de 0,09 % a 0,16 % en peso.

EJEMPLO 2

15 En este ejemplo se ensaya la estabilidad en almacenamiento de la emulsión G y los resultados se encuentran en la Tabla IV. El nivel de adición se calcula sobre la base de la concentración original de N-estearoilsuccinimida en la emulsión.

TABLA IV

20	<u>Edad de la emulsión en días</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cob después de secar durante 2,5 minutos a 110°C</u>
	0	0,32	24
	1	0,35	24
	2	0,30	25
	3	0,32	25
25	4	0,34	21
	5	0,38	23
	10	0,41	23
	15	0,35	22
	21	0,31	23
	25	0,33	22
30	40	0,34	22
	42	0,42	19

1 En la Tabla IV se observa que los resultados obtenidos dentro de los límites del error experimental del ensayo Cobb muestran que la capacidad de encolado de la emulsión no se ha alterado marcadamente durante un almacenamiento de hasta 6 se-  
5 manas.

EJEMPLO 3

10 En este ejemplo, la pulpa de papel se encola en presencia de carga de carbonato cálcico para determinar su compatibilidad con la cola de N-estearoilsuccinimida. La emulsión utilizada tiene los mismos componentes que la emulsión A, habiéndose añadido el auxiliar de retención K225FL después de la adición de la cola y del carbonato y el pH en la máquina de las hojas de prueba es de 8.

15 Los resultados se encuentran en la Tabla V.

15

TABLA V

<u>CaCO<sub>3</sub></u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, 2,5 minutos/100°C</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valor Cobb, 8,75 minutos/100°C</u>
10 %	0,16	34	0,15	28
	0,22	22	0,25	21
	0,30	20	0,32	19
5 %	0,15	28	0,17	24
	0,24	20	0,26	18
	0,32	17	0,31	18

20

25 Los resultados de la Tabla V indican que la N-estearoilsuccinimida puede encolar con éxito en presencia de hasta un 10 % de carbonato cálcico y que este encolado todavía se produce rápidamente.

EJEMPLO 4

30 En el Ejemplo 4 se ponen en contacto durante un minuto

1 4 hojas de prueba de papel, preparadas por el método general  
antes descrito a excepción de la adición de cola, con una so-  
lución de la cola en diclorometano. Las hojas de prueba absor-  
ben su propio peso de solución y, por ello, se consigue va-  
5 riar el nivel de adición variando la concentración de la solu-  
ción. Se deja que las hojas de prueba húmedas pierdan el di-  
solvente por evaporación y después se secan durante el perio-  
do de tiempo y en la forma indicados en la Tabla VI. En una  
serie de experimentos, las hojas de prueba se secaron duran-  
10 te 2,5 minutos a 110°C en un secadero de tambor. En la segun-  
da serie, se secaron adicionalmente durante 10 minutos en una  
estufa a 110°C. Las hojas se acondicionaron después bajo las  
mismas condiciones normalizadas de 20°C y 65 % de humedad re-  
lativa, durante 30 minutos y se determinó la repelencia al  
15 agua utilizando el ensayo Cobb. Los resultados de los ensayos  
se encuentran en la Tabla VI. Los experimentos con hexadecil-  
succinimida (SA) y N-metilhexadecilsuccinimida (SB) se inclu-  
yen solamente con fines comparativos.

TABLA VI

20

<u>Cola</u>	<u>Nivel de adición</u>	<u>Valores Cobb después de secar en</u>	
		<u>Tambor</u>	<u>Tambor y estufa</u>
Hexadecilsuccinimida	0,01	61	49
	0,02	54	49
	0,03	57	49
	0,04	57	50
SA	0,01	59	60
	0,02	58	56
	0,03	59	54

25

30

TABLA VI (continuación)

	Cola	Nivel de adición	Valores Cobb después de secar en	
			Tambor	Tambor y estufa
1				
5	SB	0,04	58	44
	N-acetilhexadecilsuc- cinimida	0,01	58	58
		0,02	55	52
		0,03	53	38
	SC	0,04	51	23
10				
	N-estearoilsuccinimida	0,005	60	
		0,01	34	
		0,02	27	
	SD	0,03	24	
15				
	N-estearoilglutarimida	0,005	60	
		0,01	55	
		0,02	-	
	SE	0,03	52	
20				
	N-estearoilftalimida	0,005	88	
		0,01	74	
		0,02	92	
	SF	0,03	84	
25				
	N-estearoil-3,6-endo- xo-4-ciclohexen-1,2- dicarboximida	0,01	67	
		0,02	28	
		0,03	22	
	SG			
30				
	N-estearoilciclohexano- 1,2-dicarboximida	0,01	38	
		0,02	22	
	SH	0,03	22	

1

TABLA VI (continuación)

Cola	Nivel de adición	Valores Cobb después de secar en	
		Tambor	Tambor y estufa
N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida	0,01	42	
	0,02	23	
	SI	0,03	20

5

EJEMPLO 5

10

En este ejemplo, se determina la estabilidad en almacenamiento de una emulsión preparada por el método general descrito en el Ejemplo 1 y conteniendo 1,1 g de N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida, 0,2 de emulgente E1, 0,3 g de E2 y 0,55 g de E3 y llevada a 100 ml con agua. La emulsión tiene un pH de 5,2. El auxiliar de retención R5 (0,03 % en peso) se añade a la pulpa de papel en el desintegrador.

15

TABLA VII

Edad de la emulsión, días	Nivel de adición	Valor Cobb después de secar durante 2,5 minutos a 110°C
0	0,093	22
14	0,085	21
48	0,09	23
80	0,10	20
102	0,10	21
180	0,10	21

25

EJEMPLO 6

En este ejemplo se preparan emulsiones empleando un homogeneizador de pistón de una sola fase APV Manton Gaulin Modelo 15M-8BA.

30

Las emulsiones se preparan calentando durante 15 minutos, a 90°C, 1 litro de agua que contiene 60 g de almidón catiónico

1 o 120 g de un condensado de poliamida-poliamina-epiclorhidrina  
(denominado PAE) o 60 g de cada uno de ellos, como indica la  
Tabla VIII y después añadiendo a 90°C 120 g de N-estearoil-  
4-ciclohexen-1,2-dicarboximida con intensa agitación. Des-  
5 pués la emulsión cruda se homogeneiza a 2-3000 psi (140-210  
kg/cm<sup>2</sup>), se diluye con agua fría para dar un producto que con-  
tiene 6 % en peso de cola y se enfría a la temperatura ambien-  
te. La emulsión fría se pasa después por un homogeneizador  
hasta que ha alcanzado una viscosidad inferior a 150 centipoi-  
ses.

10 La emulsión contiene el auxiliar de retención R7, un al-  
midón catiónico comercial de la Iaing National Ltd. bajo el  
nombre comercial Cato 8 o el auxiliar de retención R3. Se pre-  
para PAE por el método descrito en los Ejemplos 1 y 2 de la  
15 patente inglesa 865.727.

Se preparan unas hojas de prueba de papel y se encolan  
por el método general descrito en los Ejemplos 1 a 5, fabricán-  
dose el papel a partir del tipo de pulpa indicado en la Tabla  
VIII. En cada experimento, excepto el señalado con un asteris-  
20 co, se añade un 0,03 % en peso de auxiliar de retención R4 a  
la pulpa que se encuentra en el desintegrador.

TABLA VIII

<u>Emulsión con</u> <u>teniendo</u>	<u>Pulpa</u>	<u>Nivel de</u> <u>adición</u>	<u>Valor Cobb después de</u> <u>secar a 110°C</u>			
			<u>1,5</u>	<u>2,0</u>	<u>2,5</u>	<u>3,0</u>
25 R7 PAE	BERGVIC	0,05	27	25	23	22
R7	"	0,075	26	24	24	24
R7	"	0,1	23	21	22	22
R7	"	0,05	41	32	37	29
R3	"	0,05	69	55	59	39
30 PAE	"	0,05	31	26	26	25

TABLA VIII (continuación)

Emulsión con teniendo	Pulpa	Nivel de adición	Valor Cobb después de secar a 110°C			
			1,5	2,0	2,5	3,0
R7 PAE	KAJAANI	0,1	32	31	25	23
R7	"	0,1	34	26	25	23
R7 PAE	STORA 32	0,075	29	28	27	27
R7	"	0,1	28	29	32	27
R7	KAUKAS	0,1	31	30	31	26
R7 PAE*	MECANICA	0,25	27	23	23	22
R7	"	0,35	37	35	24	23

En la Tabla VIII puede verse que el papel fabricado a partir de una amplia gama de pulpas de papel puede ser encolado adecuadamente utilizando las composiciones de esta invención.

EJEMPLO 7

En este ejemplo se preparan emulsiones por el método descrito en el Ejemplo 6. Las relaciones ponderales de N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida a auxiliar de la retención R7 y PAE eran respectivamente de 2:1 y 1:1, excepto en los resultados señalados como \* donde eran 1:1 y 2:1. Las pulpas acuosas de papel indicadas en la Tabla IX fueron después encoladas en una máquina de papel de planta piloto a pH 8 produciendo una hoja de 480 mm de anchura a una velocidad de 6,1 m/minuto, con un peso base de 60 g por m<sup>2</sup>. En todos los experimentos, se añadió 0,03 % en peso de auxiliar de retención R4 a la caja de mezcla del sistema de flujo de la máquina, siendo añadida la emulsión en el mismo punto pero a través de una entrada distinta. Los valores Cobb se midieron en muestras tomadas en la bobina de la máquina de papel, a me-

1 dida que se producía el papel y luego después de un periodo de 1 o 5 días de envejecimiento.

TABLA IX

Valor Cobb después de un envejecimiento de días

5	Emulsión con teniendo	Pulpa	Nivel de adición	Valor Cobb después de un envejecimiento de días		
				0	1	5
	R7	BERGVIC	0,15	24	29	20
	R7 PAE	"	0,1	25	21	19
	R7 PAE	"	0,075	40	38	24
	R7	KAJAANI	0,175	42	27	-
10	R7 PAE*	"	0,15	25	18	16
	R7 PAE*	"	0,125	38	20	19
	R7	STORA 32	0,075	27	26	27
	PAE	"	0,1	24	23	20
	PAE	"	0,075	32	28	24
15	R7 PAE	"	0,075	24	23	21

EJEMPLO 8

Preparación de N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida

20 Una solución de 151 g de 4-ciclohexen-1,2-dicarboximida en 300 ml de trietilamina y 900 ml de dicloropropano se mantiene a una temperatura de 50°C durante la adición a la misma, durante un periodo de 10 minutos y con agitación constante, de una solución de 302,5 g de cloruro de estearoil en 300 ml de dicloropropano. La mezcla se agita a 50°C durante un periodo de 10 minutos más, durante los cuales precipita el hidrocioruro de trietilamina y después se filtra en caliente. El precipitado filtrado se lava entonces con pequeñas cantidades de dicloropropano caliente y las aguas de lavado se combinan con el filtrado. El disolvente de las aguas de lavado y el filtrado combinados se evapora después en un evaporador rotatorio para dar N-estearoil-4-ciclohexen-1,2-di-

25

30

1 carboximida sólida que se recristaliza en éter de petróleo  
(60-80°)

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5 REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para modificar materiales celulósicos aumentando su permeabilidad que comprende las etapas de:

10 I) Formar una dispersión de una imida cíclica N-acilada sustituida con un grupo hidrófobo alifático en un medio líquido mediante A) disolución de la imida cíclica en un disolvente orgánico que no es reactivo con la imida cíclica y que tiene un punto de ebullición inferior a 150° C o B) emulsionar la imida cíclica, opcionalmente, disuelta en el disolvente orgánico, con agua.

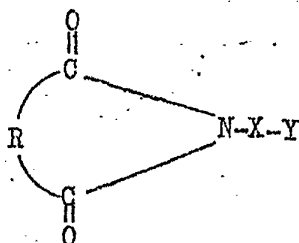
15 II) Poner en contacto la dispersión de la imida cíclica con el material celulósico permitiendo de esta forma que el material celulósico absorba por lo menos algo de la imida cíclica.

20 III) Separar, cuando se desee, el material celulósico conteniendo imida cíclica de la fase líquida.

25 IV) Secar el material celulósico a una temperatura de por lo menos 50° C hasta una temperatura por encima de la cual se daña el material celulósico, permitiendo así que la imida cíclica reaccione con los grupos hidroxilos, celulósicos y una químicamente a los reactivos dando como resultado una mayor impermeabilidad del material celulósico.

30 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la imida cíclica se representa por

1 la fórmula general:



donde R representa un di-radical que completa un anillo de 5 o 6 miembros y X-Y representa un grupo hidrófobo alifático acilo.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque R representa un di-radical dimetileno, o un anillo carboxílico de 6 miembros opcionalmente no saturado etilénicamente.

15 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende las etapas de:

20 i) Emulsionar una imida cíclica N-sustituída con un grupo hidrófobo alifático acilo, opcionalmente disuelto en un disolvente orgánico no reactivo, con agua suficiente como para obtener una emulsión que contiene de 1 a 10 % en peso de imida cíclica.

25 ii) Mezclar profundamente la emulsión acuosa con una pasta de papel acuosa con un pH de 4 a 10 en un aparato productor de papel, permitiendo de esta forma que la pasta de papel absorba la imida cíclica y deje libre una fase acuosa de la imida cíclica.

iii) Separar la pasta de papel de la fase acuosa libre y

30 iv) Secar la pasta de papel a una temperatura de 50° a 120° C, de esta manera, se forma papel que

1 ha aumentado la impermeabilidad.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el pH de la pasta de papel acuosa se ajusta a pH 7 a 9 antes de ser puesto en contacto con la emulsión que contiene imida cíclica.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está en forma de emulsión acuosa conteniendo un auxiliar de retención y opcionalmente un agente emulsionante.

10 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el auxiliar de retención es catiónico y preferiblemente está presente en una relación ponderal con respecto a la imida cíclica comprendida entre 2:1 a 1:50.

15 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el auxiliar de retención es una poliamida o una poliacrilamida.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la poliamida o la poliacrilamida se agrega a la pasta de papel acuosa aparte de la emulsión acuosa de la imida cíclica.

25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la pasta de papel acuosa no está sometida a un alto cizallamiento después que la poliamida o poliacrilamida ha sido agregada.

30 11.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente emulsionante es un éster de ácido graso, una alcanolamida de ácido graso, un condensado de óxido de polietileno o un condensado de óxido de polipropileno, preferiblemente presente en una relación ponde-

1           ral a la imida cíclica comprendida entre 1:1 a 1:50.

          12.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4, 5 o 6 caracterizado porque la amida cíclica es una imida distinta de la maleimida.

5           13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 6 a 10 que comprende las etapas de:

          1) formar una dispersión de una imida cíclica N- sustituida con un grupo hidrófobo alifático en un medio líquido mediante A) disolución de la imida cíclica en un disolvente orgánico que no es reactivo con la imida cíclica y que tiene un punto de ebullición inferior a 150° C o B) emulsionar la imida cíclica opcionalmente disuelta en el disolvente orgánico, con agua.

15           ii) impregnar el material celulósico en forma de lámina o rodillo con la dispersión de la imida cíclica.

          iii) Separar del material celulósico impregnado cualquier exceso de fase líquida y

20           iv) secar el material celulósico a una temperatura de por lo menos 50° C HP a una temperatura por encima de la cual se daña el material celulósico.

          14.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR MATERIALES CELULOSICOS AUMENTANDO SU PERMEABILIDAD.

25  
30

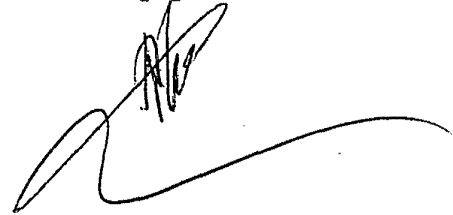


1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y  
cuatro páginas mecanografiadas

Madrid, 20 diciembre 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5  


10

15

20

25

30