



ESPAÑA

10 ES	11 11	NUMERO 25 37 653.8	10 AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 23.8.75	

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES:		
11 NUMERO	12 FECHA	13 PAIS
P 25 37 653.8	23.8.75	República Federal Alemana.
17 FECHA DE PUBLICIDAD	18 CLASIFICACION INTERNACIONAL	19 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09S;D21H//C08G	
14 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGENTE ENCOLADOR.		
15 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
16 INVENTOR (ES)		
Dr. Wulf von Bonin, Dr. Friedhelm Müller, Heinz Bäumen.		
17 TITULAR (ES)		
18 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La invención se refiere a nuevos agentes encoladores catiónicos para papel.

5 El encolado de papeles se puede efectuar con agentes encoladores aniónicos o catiónicos. Estos últimos tienen la ventaja de que por lo general también son eficaces en los papeles libres de sulfato de aluminio.

10 Los polímeros catiónicos y los copolímeros se emplean tanto para el encolado de papel tanto en masa como también por tratamiento del papel terminado en lugar de la cola de resina natural (véase patente belga 654 889). El encolado con resinas sintéticas catiónicas tiene con respecto al efectuado con cola de resina natural también la ventaja de ser estable contra los alcalis, lo que entre otros es necesario en el tratamiento ulterior de papel encolado con masas de revestimiento de reacción
15 alcalina.

Como agentes encoladores catiónicos se emplean polímeros (por ejemplo, publicación alemana DAS 1 621 688), que tienen
20 carácter básico, es decir, que son solubles en medio acuoso ácido. Para lograr un buen efecto encolador ha de tener este polímero, sin embargo, un carácter tan hidrófobo, de manera que en forma disuelta se encuentre casi en el límite directo de la solubilidad y al secar el papel a 80-110°C haga transición a un estado casi totalmente insoluble en agua que debiera ser entonces decisivo para la reducida recepción de agua en el papel terminado originado por el proceso de encolado.
25

En la patente de la República Democrática Alemana
5 381 se describen asimismo poliuretanos catiónicos que bajo calor son solubles en conexión con ácido fórmico o ácido acético y que además han de ser utilizables, además de para la fabricación
30 de películas, revestimientos e hilos, también como agente enco-

lador del papel. Como ya se apreciaba por los terrenos de aplicación preferentes mencionados en primer lugar para estos compuestos y también de las relaciones de equivalencia mencionadas en la patente de la República Democrática Alemana sobre los materiales de partida a emplear para su obtención, se trata en estos 5 compuestos de poliuretanos de alto peso molecular, de los cuales, ya debido a su carácter altamente molecular a temperatura ambiente no se pueden obtener soluciones acuosas ulteriormente diluibles con agua, ya que más bien tienden a la formación de gel.

10 Debido a su carácter altamente molecular de estos poliuretanos sólo se pueden obtener soluciones de fácil dilución ulterior, manejables, que ya precipiten en valores pH alrededor de 5,5 y, por lo tanto, debido al carácter frecuentemente ácido de los papeles alumbrosos no se pueden utilizar como agentes 15 encoladores adaptados al actual estado de la técnica. Al cuaternizar con, por ejemplo, epiclorohidrina se presenta la formación de productos reticulados inadecuados para fines de encolado, cuyas soluciones bajamente concentradas, por ejemplo, con un 5 % de sólidos, aún tienen carácter de gel, ya que los polímeros en que se basan son de alta molecularidad. 20

El transporte de soluciones de agente encolador de concentración relativamente baja desde el fabricante al usuario es, sin embargo, una desventaja técnica considerable, ante todo con respecto al volumen de transporte, gasto de transporte y 25 gasto de almacenamiento.

La presente invención tiene, por lo tanto, el cometido de hallar agentes encoladores catiónicos de fácil obtención comparables con el actual estado de la técnica o que tengan mejor eficacia, que también en un margen de concentración superior 30 a un 20 % en peso formen soluciones de viscosidad suficientemente baja fácilmente diluibles con agua a las concentraciones

de aplicación.

5 Como se ha descubierto ahora, sorprendentemente se logra resolver este cometido empleando como agentes encoladores los oligouretanos catiónicos descritos a continuación con más detalle que, debido a su peso molecular comparativamente bajo aún en una concentración de un 20-50 % en agua, o bien mezclas de agua y disolventes orgánicos miscibles con agua forman soluciones claras, diluibles con agua, y que con respecto a su eficacia como agentes encoladores superan los conocidos productos del actual estado de la técnica.

10 Objeto de la presente invención son, por lo tanto, agentes encoladores compuestos de una solución de oligouretano protonizado y/o conteniendo grupos amonio cuaternizados con un peso molecular entre 500 y 5000 en agua o mezclas de agua y disolventes orgánicos miscibles con agua.

15 Objeto de la presente invención es también un procedimiento para el encolado de papeles o cartones, que se caracteriza porque se emplea el agente encolador arriba mencionado.

20 Objeto de la invención resultan finalmente también los papeles encolados obtenidos según este procedimiento.

Bajo "encolado de papel" se ha de entender dentro del margen de la presente invención tanto el encolado en masa como también en la superficie.

25 Los oligouretanos presentes en los agentes encoladores de la presente invención tienen un peso molecular determinado osmóticamente entre 500 y 5000, preferentemente 600 y 3000 y representan productos de reacción de poliisocianatos orgánicos, alcoholes polivalentes que llevan átomos de aminonitrógeno terciario así como, en caso dado, en el sentido de la reacción de adición de isocianato, compuestos monofuncionales que actúan

30

como interruptores de cadena, cuyos productos de reacción, preferentemente durante o después de su obtención se transforman por reacción con un ácido adecuado y/o un agente de cuaternización adecuado en oligouretanos protonizados y/o llevando iones amonio cuaternizados. La clase y las proporciones cuantitativas de los productos de partida a emplear en la obtención de los oligouretanos o bien el grado de protonización y/o de cuaternización se dimensionan de manera que el peso molecular de los oligouretanos se encuentre dentro del margen arriba indicado y que los oligouretanos a temperatura ambiente en una concentración de un 20-50 % en peso, preferentemente 20-40 % en peso en agua o mezclas de agua con hasta un 50 % en peso referido a la mezcla de disolvente de disolventes orgánicos miscibles con agua sean capaces de formar soluciones claras que por ulterior adición de agua se puedan diluir arbitrariamente. Esta condición previa mencionada en último lugar, referida a la solubilidad de los oligouretanos, se cumplirá en general siempre si los poliisocianatos preferentes mencionados a continuación se hacen reaccionar con las alcanolaminas preferentes mencionadas a continuación así como en caso dado con los interruptores de cadena mencionados a continuación en una proporción cuantitativa tal y bajo las condiciones de reacción mencionadas a continuación de manera que el oligouretano que se forma tenga un peso molecular de 500-5000 y si simultáneamente se cuida de una protonización y/o cuaternización de los átomos de nitrógeno terciarios presentes.

Los agentes de encolado de papel de la presente invención representan soluciones bien en agua o en mezclas de agua con hasta un 60 % en peso, referido a la mezcla de disolvente total, de disolventes orgánicos miscibles con agua. Tales disolventes orgánicos miscibles con agua, adecuados según la presente invención son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropa-

5 nol, terc.butanol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, acetona, metilacetona, dioxano, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico. En el caso de emplear disolventes orgánicos se da preferencia, sin embargo, al metanol, etanol, especialmente isopropanol.

10 Para el almacenamiento y para el transporte se preparan, por lo general, soluciones al 20-50 % en peso de los oligoure-
retanos que entonces, antes de su uso, se diluyen mediante ul-
terior adición de agua o bien mezcla de agua/disolvente a un
contenido de un 0,02-10 % en peso, preferentemente 0,03-5 % en
peso de oligoure-
tano.

15 Para la obtención de los oligoure-
retanos son en princi-
pio adecuados todos los poliisocianatos conocidos en la química
de los poliuretanos, tal y como se mencionan, por ejemplo,
en "Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Polyurethane, Carl Hanser
Verlag München (1966)" o por W. Siefken en Justus Liebig's
Annalen der Chemie, 562, páginas 75 - 136. Ejemplos de poliiso-
cianatos adecuados son hexametilendiisocianato, dodecanmetilen-
diisocianato, ciclohexan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,4-diiso-
cianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohe-
xano, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las
mezclas arbitrarias de estos isómeros, 2,4- y 2,6-toluilendiiso-
cianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros,
difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, trifenilmetan-4,4',
25 4,2'-trisisocianato, polifenil-polimetilenpoliisocianatos, tal y
como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ul-
terior fosgenación, y se describen, por ejemplo, en las patentes
británicas 874 430 y 848 671, los poliisocianatos que llevan gru-
pos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana
30 1 092 007 (patente US 3 152 162), los poliisocianatos que llevan
grupos alofanato, tal y como se describen, por ejemplo, en la

patente británica 994 890, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3 001 973, en las patentes alemanas 1 022 789, 1 222 067 y 1 027 394, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752 261 o en la patente US 3 394 164 o los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 101 394 (patentes US 3 124 605 y 3 201 372).

Poliisocianatos a emplear con preferencia para la obtención de los agentes de encolado de la presente invención son el 4,4'-diisocianatodifenilmetano y, en especial, los productos de fosgenación, en sí conocidos, de los condensados de anilina/formaldehído que, por lo general, además de un contenido en diisocianato-difenilmetanos isómeros de como mínimo un 50 % contienen homólogos de estos isómeros con 3,4 y más núcleos aromáticos tri-, tetra- y polifuncionales. Una mezcla de poliisocianato industrial típica de esta clase contiene como componentes principales, por ejemplo, 50-60 % en peso de poliisocianatos de dos núcleos bifuncionales, 33-38 % en peso de poliisocianatos de tres núcleos trifuncionales y 2-7 % en peso de poliisocianatos de cuatro y más núcleos polifuncionales. Estos poliisocianatos a emplear con preferencia se denominan por lo general y también aquí a continuación como "MDI".

Además de los poliisocianatos mencionados se pueden emplear para la obtención de los agentes encoladores de la presente invención también monoisocianatos que actúen como interruptores de cadena, tales como, por ejemplo, fenilisocianato, si bien para esta finalidad tiene preferencia el empleo simultáneo de alcoholes monovalentes, especialmente secundarios, tales como isopropanol.

Reactantes para los poliisocianatos para la obtención

de los agentes encoladores de la presente invención son las alcanolaminas que llevan como mínimo un grupo hidroxilo alcoholíco y como mínimo un átomo de nitrógeno terciario. Como alcanolaminas se entienden, solas o en mezcla entre sí, ante todo aquellas aminas que se obtienen fácilmente según procedimientos conocidos por reacción de aminas aromáticas, aralifáticas y especialmente alifáticas, mono- o polifuncionales, con óxidos alquilénicos tales como, por ejemplo, epóxido de estireno, epóxido de ciclohexeno, óxidos de butileno, especialmente óxido de propileno o, ante todo, óxido etilénico.

Si bien también la adición de más de un mol de óxido alquilénico por función NH de la amina conduce a alcanolaminas utilizables en el procedimiento de la presente invención, se da, sin embargo, preferencia a aquellas alcanolaminas que se pueden obtener por adición de 0,8-1,1, especialmente de aproximadamente 1 mol de óxido alquilénico, especialmente óxido etilénico por aminohidrógeno.

Por lo tanto, entran en consideración, según el presente procedimiento, las mono- y ante todo di-, tri- o polialcanolaminas, tal y como se pueden derivar, por ejemplo, de las siguientes aminas: amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, butilamina, dodecilamina, oleilamina, abietilamina, ciclohexilamina, anilina, metilciclohexilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, N-metil-dietilentriamina, N-metildipropilentriamina, N-metiletilendiamina, N-dimetiletilendiamina, N-dimetilpropilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, morfolina, piperazina, etc. De entre el gran número de las alcanolaminas que entran en consideración son especialmente adecuadas las di- y trialcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina,

N-bencildietanolamina, N-ciclohexildietanolamina, tetra-hidroxi-
etil-etilendiamina, N-dimetilaminopropildietanolamina. Alcanol-
aminas especialmente preferentes son N-alquildialcanolaminas con
un total de 5-12 átomos de carbono de fórmula

5



donde R significa un resto alquilo con 1-6 átomos de carbono y
R' significa restos alquileo con 2-4 átomos de carbono.

10

El empleo simultáneo adicional de alcoholes no básicos,
di- y polifuncionales, si bien es posible se tendrá menos en
consideración debido a la reducción del carácter básico que esto
provoca en los oligouretanos que se forman.

15

La reacción entre poliisocianato y alcanolamina, que
conduce finalmente al agente de encolado, se puede efectuar li-
bre de disolventes; debido al considerable calor de reacción
y el peligro dado de reacciones de reticulación incontrolables
se deberá realizar, sin embargo, preferentemente en presencia de
disolventes. Para que estos disolventes se puedan quedar en caso
dado en el agente encolador confeccionado se deberán emplear aquí
convenientemente los disolventes ya mencionados al principio.

20

Se emplea con preferencia el isopropanol como disolvente. La
presencia de pequeñas cantidades de agua no molesta la reacción.
Naturalmente también se pueden emplear disolventes no miscibles
con agua o de difícil volaticidad, tales como hidrocarburos clo-
rados, aromatos o ésteres, pero como éstos se han de retirar en
un ulterior proceso de trabajo su empleo es menos favorable.

25

El disolvente se emplea por lo general en cantidades
de 5-100, preferentemente 20-80 % en peso, referido a la suma en
peso del poliisocianato más alcanolamina.

La reacción entre el poliisocianato y la alcanolamina se puede catalizar con los catalizadores usuales aceleradores de las reacciones de poliadición de diisocianato si bien una catálisis de éstas es por lo general superflua debido a la buena propensión de reacción de los reactantes.

La reacción entre el poliisocianato y la alcanolamina se efectúa con especial preferencia en presencia de alcoholes monovalentes, miscibles con agua, secundarios o terciarios, por ejemplo, isopropanol. Los grupos hidroxilo de tales alcoholes presentan en comparación con los grupos isocianato una reactividad más reducida que los grupos hidroxilo de las alcanolaminas, lo que tiene como consecuencia que, por una parte, la reacción entre el poliisocianato y la alcanolamina no es perturbada por la presencia de estos alcoholes monovalentes, por otra parte, sin embargo, por el desarrollo de la reacción de adición más lenta entre el poliisocianato y el alcohol monovalente está garantizada una interrupción de la cadena, especialmente al emplear un exceso de isocianato, referido a los grupos hidroxilo de la alcanolamina, por lo que en presencia de estos alcoholes monovalentes se pueden obtener, ampliamente independiente de la proporción de equivalencia entre NCO y OH (referido a los grupos hidroxilo de la alcanolamina), siempre oleguretanos con un margen de peso molecular entre 500 y 5000. Este punto de vista de la regulación del peso molecular mediante el empleo simultáneo de alcoholes monovalentes de lenta reacción se suprime naturalmente en el caso de emplear un defecto en NCO, referido a los grupos hidroxilo de la alcanolamina, ya que en este caso, también al emplear exclusivamente componentes de sintetización di- y polifuncionales resulta imposible la sintetización de poliuretanos de alto peso molecular. Fundamentalmente se puede mantener bajo control el peso molecular de los oleguretanos

también sin el empleo simultáneo de los alcoholes monovalentes mencionados mediante la utilización simultánea de otros componentes de sintetización monofuncionales en el sentido de la reacción de poliadicción de isocianato. Tales componentes de sintetización monofuncionales son, por ejemplo, los isocianatos monofuncionales ya mencionados, pero también las alcanolaminas monofuncionales, tales como, por ejemplo, N,N-dimetil-aminoetanol. En la reacción entre el poliisocianato y la alcanolamina se seleccionan las proporciones cuantitativas de los reactantes por lo general de manera que por grupo hidroxilo de la alcanolamina estén presentes 0,15-2,9, preferentemente 0,2 hasta 2,0 grupos isocianato del poliisocianato.

La transformación de los oligouretanos en oligouretanos protonizados y/o conteniendo grupos amonio cuaternizados se puede efectuar antes, durante o después de la reacción de poliadicción. Así se pueden emplear, en lugar de las alcanolaminas, ya sus productos de reacción con agentes de cuaternización de la clase explicada como ejemplo a continuación en la reacción de adición de isocianato. También es posible emplear los agentes de cuaternización en mezcla con el poliisocianato, de manera que simultáneamente con la reacción de adición de isocianato se desarrolle una cuaternización de los átomos de nitrógeno terciarios. Finalmente, también es naturalmente posible cuaternizar una vez efectuada la reacción de poliadicción de isocianato los oligouretanos presentes en solución orgánica. También la protonización que entra en consideración junto o en lugar de la cuaternización de los oligouretanos con los ácidos mencionados a continuación en forma de ejemplo se puede efectuar antes o también después de la reacción de poliadicción de isocianato, y ésto de manera que la reacción entre alcanolamina y poliisocianato se desarrolle en presencia de ácidos carboxílicos, tales

como ácido fórmico o ácido acético, o también de manera que al oligourethane, después de su obtención, se agregue un ácido adecuado. Especialmente en la reacción de trisecanolaminas, tales como trietanolamina a los agentes de encolado se logra además
5 de una aceleración de la reacción mediante la adición de, por ejemplo, ácido acético también una viscosidad más reducida de los productos de reacción. Los ácidos en caso dado utilizados simultáneamente se emplean, referido a la suma en peso del preparado total, en cantidades de un 0 hasta 30, preferentemente
10 entre un 1 y 15 % en peso. Naturalmente se pueden emplear a continuación de la reacción aún ulteriores cantidades en ácidos o disolventes para fines de procesamiento.

Agentes de cuaternización adecuados para la obtención de los agentes de encolado de la presente invención son en principio todas las sustancias cuaternizantes, siempre que no reduzcan demasiado la solubilidad de los productos de cuaternización en medio acuoso. Preferentemente se emplean por esta razón aquellos agentes de cuaternización que no llevan más de 10 átomos de carbono. Además de, por ejemplo, las sulfonas o fosfitos entran
15 en consideración preferentemente los compuestos con halógeno activado, por ejemplo, cloruro bencílico, cloruro propílico, cloruro alílico, cloruro etílico, yoduro metílico, cloruro metílico, dicloropropeno, diclorobutano, dicloroetano, ésteres activos, tales como, por ejemplo, sulfato dimetílico o epóxidos,
20 tales como óxido ciclohexénico, óxidos buténicos, óxido propilénico, óxido etilénico o epoclorhidrina. Este último tiene especial preferencia debido a su fácil manipulación y buena eficacia.

Ácidos adecuados para la protonización de los oligourethanes son especialmente los ácidos medio fuertes, fácilmente volátiles, tales como especialmente el ácido fórmico o el ácido acético. Asimismo adecuados, pero menos preferentes, son los
30

ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o los ácidos inorgánicos del fósforo.

5 Agentes de encolado de papel especialmente preferentes dentro del margen de la presente invención son aquéllos a base de oligouretanos en los cuales los átomos de nitrógeno terciario se encuentran en un 10 hasta 100, preferentemente en un 30 hasta 100 % en forma cuaternizada. Los oligouretanos no cuaternizados totalmente presentan en los agentes de encolado de la presente invención frecuentemente además del átomo de nitrógeno 10 cuaternizante un átomo de nitrógeno de amonio protonizado, ya que ha demostrado ser conveniente ajustar el pH de los agentes encoladores de papel mediante adición de ácido fórmico y/o ácido acético a aproximadamente 4-7. Las cantidades de ácido necesarias para ello se encuentran en la mayoría de los casos entre un 0,1 15 y 70 % en peso, referido al oligouretano sólido (parcialmente) cuaternizado.

Los oligouretanos que llevan átomos de nitrógeno cuaternizados o bien cuaternizados y protonizados representan en forma de su solución los agentes para encolado de papel preferentes dentro del marco de la presente invención. Valiosos agentes para el encolado de papel se obtienen, sin embargo, también cuando se prescinde totalmente de una cuaternización, es decir, cuando en los agentes encoladores de papel están exclusivamente presentes oligouretanos con átomos de nitrógeno de amonio (parcialmente) protonizado, tal y como se obtienen, por ejemplo, 25 por ajuste del pH de sus soluciones a 4-7 mediante adición de ácidos adecuados, especialmente ácido fórmico y/o ácido acético.

La reacción entre la alcanolamina y el poliisocianato se efectúa a temperaturas entre 0 y 150°C, preferentemente entre 30 20 y 90°C, en caso dado bajo reflujo del disolvente o enfriamiento o bien calentamiento.

La cuaternización se efectúa a 25-120°C, preferentemente a 50-90°C.

5 Convenientemente se agita intensamente para garantizar una buena mezcla de los reactantes. Para ello son adecuados calderas provistas de agitador, tornillos sinfín de reacción o también los dispositivos mezcladores frecuentemente empleados para la preparación de espumas de poliuretano.

La reacción misma se puede realizar según procedimientos continuos o discontinuos.

10 La reacción al agente encolador de la presente invención se efectúa por lo general introduciendo el poliisocianato en un recipiente provisto de agitador de dimensiones amplias, después agregando la alcanolamina, en caso dado en mezcla con el disolvente y el agente de cuaternización y/o del ácido carboxílico en la cantidad correspondiente. Ahora se agita fuertemente, en caso dado bajo enfriamiento, hasta terminar la reacción. Naturalmente se puede emplear también la amina y/o el agente de cuaternización y/o el disolvente como primer compuesto introducido en el recipiente.

20 Trabajando en forma continua se alimentan, por ejemplo, las fases a hacer reaccionar bajo mezcla íntima a través de un trayecto de reacción mantenido en unos 50-150°C habiéndose acreditado tiempos de residencia de 0,5 hasta 60 minutos, según la naturaleza de los componentes de reacción y del grado de dilución.

30 Una vez efectuada la reacción se puede agregar a la solución principalmente orgánica del oligoureano la cantidad de agua deseada, en caso dado bajo eliminación simultánea o a continuación de una parte o de la cantidad total del disolvente orgánico. De esta manera se obtienen soluciones de los oligoure-

tanos diluibles en agua con un contenido en sólidos de un 5-75 % en peso, preferentemente un 20-50 % en peso, que en esta forma concentrada se pueden almacenar y transportar y que antes de su elaboración sólo necesitan ser diluidas con agua. En el caso
5 de los oligouretanos (parcialmente) cuaternizados también es posible preparar mediante la eliminación del disolvente los oligouretanos en forma pulverulenta y sólo antes de su uso preparar el agente de encolado listo para utilización mediante disolución en agua o ácidos acuosos. Como los oligouretanos
10 tienen en la mayoría de los casos pesos moleculares inferiores a 3000 no ofrecen por lo general dificultades la ulterior disolución de tales preparados pulverulentos.

Las soluciones al 0,02-10, preferentemente 0,03 - 5 % en peso de los oligouretanos representan agentes encoladores según la presente invención listos para su uso. Los agentes encoladores se pueden emplear tanto en la masa del papel, como también en la superficie del papel según procedimientos conocidos.

Se ha de considerar como sorprendente que los agentes de encolado de la presente invención desarrollen un excelente efecto encolador, a pesar de que, en comparación con los agentes encoladores catiónicos conocidos por el actual estado de la técnica (publicaciones alemanas DAS 1 621 688 y 1 621 689) se trata de compuestos hidrófilos de peso molecular relativamente bajo.

Como los compuestos de alto peso molecular frecuentemente dan origen a pegajosidades y recubrimientos en las instalaciones de la industria del papel existe, además de las viscosidades de las soluciones implicadas por el bajo peso molecular, también la ventaja de menos pegajosidades molestas en los cilindros. Otra ventaja consiste en el fácil acceso a los agentes encoladores de la presente invención que transcurre mediante una
30 reunión realizable en breve tiempo de productos industriales en

aparatos sencillos con altos rendimientos por volumen-tiempo.

Los nuevos agentes de encolado se caracterizan por un margen de aplicación sorprendente tanto con respecto al carácter de la clase de los papeles a encolar, como también con respecto a las condiciones de aplicación, por ejemplo, los márgenes pH tolerables de la flota.

Se pueden emplear conjuntamente con materiales de carga ácidos, neutros o también básicos, con creta, talco, caolina o caseína, especialmente féculas o también colorantes.

La aplicación se puede efectuar mediante mezcla con la masa de papel, mediante ulterior impregnación o pulverización de la hoja y demás procedimientos usuales, efectuándose especialmente la aplicación sobre la superficie del papel en la así llamada prensa de encolado.

A continuación se explica como ejemplo la obtención y el modo de actuación del nuevo agente encolador. Las partes indicadas y los contenidos en % se refieren al peso siempre que no se indique otra cosa.

La obtención del agente encolador se describe a continuación en forma de ejemplo.

Como poliisocianato se emplea un MDI industrial de la siguiente especificación:

Isocianato de 2 núcleos, bifuncional	aprox. 60 % en peso
isocianato de 3 núcleos, trifuncional	aprox. 33 % en peso
isocianatos de varios núcleos	aprox. 5 % en peso
ulteriores componentes sin identificar	aprox. 2 % en peso
contenido en isocianato:	30 - 32 %
cloro hidrolizable:	max. 0,3 %
cloro total:	max. 0,8 %
viscosidad a 25°C:	130 ± 20 mPa.s

sedimentos:	max. 1 %
peso específico d ⁴ / ₂₅ :	1,23 g/cm ³
viscosidad a 20°C:	180 ± 30 mPa.s
punto de inflamación:	200°C
5 presión de vapor a temperatura ambiente:	10 ⁻⁴ mbar.

La obtención de los distintos productos de reacción cuaternizados, que se emplean en solución acuosa como agentes de encolado, se describe a continuación.

10 Ejemplo 1

Obtención de un agente de encolado por cuaternización después de la reacción.

A. Obtención del producto de reacción:

15 180 partes del MDI industrial arriba especificado se introducen en un recipiente provisto de agitador, después se agrega una mezcla de 191 partes de isopropanol y 71 partes de N-etildietanolamina. La mezcla de reacción agitada se calienta a unos 80°C, la mezcla de reacción se mantiene entonces aproximadamente durante 1 hora a 60°C terminando así la reacción.

20 El producto así obtenido (peso molecular determinado osmóticamente aprox. 1100) se cuaterniza de la manera siguiente:

B. Cuaternización del producto de reacción:

25 A la mezcla de reacción obtenida según A se le agregan ahora 49 partes de epiclorohidrina y después se agita durante unas 8 horas a 70°C. A continuación se diluye con una solución de 144 partes de ácido acético en 565 partes de agua, teniendo la solución obtenida un contenido en sólidos de aproximadamente un 25 % en peso.

Ejemplo 2

Obtención de un agente de encolado por cuaternización paralela a la reacción.

5 Como fines comparativos se selecciona el preparado descrito bajo A. con la diferencia de que simultáneamente con el componente amina se agregan 49 partes (proporción molar aprox. 1:1) de epiclorohidrina al preparado. La temperatura de reacción sube en pocos minutos a unos 80°, se deja enfriar a 70°C y a esta temperatura se sigue agitando aún durante 5 horas.
10 Después se diluye con una solución de 100 partes de ácido acético en 609 partes de agua y se obtiene una solución del agente de encolado aproximadamente al 25 % en peso.

Ejemplo 3

15 En un recipiente provisto de agitador se introducen 175 partes del MDI arriba especificado. Después se agregan bajo agitación: 275 partes de isopropanol y 100 partes de N-ciclohexil-dietanolamina. Cuando la temperatura de reacción subida a unos 70°C comienza a bajar se agregan aún 37 partes de sulfato dimetílico (proporción molar 1:0,5) y se agita durante 5 horas
20 a 70°C. A continuación se diluye con ácido fórmico a un 50 % a un contenido en sólidos de aproximadamente un 35 % en peso.

Ejemplo 4

25 En un recipiente dotado de agitador se introducen 180 partes del MDI arriba especificado y 57 partes de cloruro benecílico (proporción molar 1:0,75). Después se agregan bajo agitación: 270 partes de isopropanol, así como 71,5 partes en peso de N-metildietanolamina. Se agita durante 8 horas a 85°C y después se agregan, bajo enfriamiento, 144 partes de ácido acético. Se obtiene una solución aproximadamente al 42 % de buena fluidez

que con agua se puede seguir diluyendo conforme a las necesidades de aplicación.

Ejemplo 5

5 Aquí se describe la variante con la alcanolamina cuaternizada antes de la reacción:

60 partes de trietanolamina, 160 partes de isopropanol y 37,3 partes de epiclorohidrina (proporción molar aproximadamente 1:1) se calientan durante 8 horas bajo agitación a 80°C, después se agregan 140 partes del MDI arriba especificado así como 40 partes de ácido acético. Enfriando bien se recoge el golpe de reacción, después se agita aún durante 30 minutos a 70°C y a continuación se diluye con una solución de 40 partes de ácido acético en 470 partes de agua a un contenido en sólidos de aproximadamente un 25 % en peso.

15 Ejemplo 6

En un recipiente dotado de agitador se introducen a 50°C 170 partes de 4,4'-difenilmetandisocianato, después se agregan 97 partes de N-metildisopropanolamina (de N-metilamina y 2 moles de óxido propilénico) así como 57 partes de cloruro bencílico y después de 5 minutos 135 partes de isopropanol. Se agita durante 8 horas a 85°C y después se diluye con 447 partes de ácido acético al 30 % a un contenido en sólidos de un 38 % en peso.

Ejemplo 7

25 Se trabaja análogo al ejemplo 1 B. Sólo que en lugar de 49 partes de epiclorohidrina se emplean ahora sólo 33 partes, es decir, que se forma un producto subcuaternizado en un 30 % aproximadamente.

La comprobación del efecto encolador se efectúa mediante el así llamado ensayo de flotación de tintas: Para ello se trata papel sin encolar con el agente encolador y después se coloca sobre tinta líquida. El tiempo que transcurre hasta que la tinta haya atravesado el papel desde el lado inferior que asienta sobre ella y sea visible en la superficie es una medida para el efecto encolador de la sustancia comprobada. El método suministra, especialmente al repetirse varias veces el ensayo individual, unos enjuiciamientos relativos dignos de confianza sobre las distintas sustancias comprobadas. Convenientemente se efectúa para fines comparativos junto con los ensayos otro con un agente encolador correspondiente al estado de la técnica. Para ello se empleó el agente encolador 1 de la publicación alemana DAS 1 621 688, un agente encolador catiónico con excelente eficacia.

La comprobación se efectuó como sigue: Como papel se empleó un papel de 75 g/m², obtenido de 50 partes de celulosa de sulfato de pino, 50 partes de celulosa de madera de árbol de fronda, 0,12 partes de un tonificador blanco usual, 20 partes de talco, ligeramente aluminado (pH 5 a la salida del material).

Del papel se estamparon trozos de unos 4 cm² de tamaño y se impregnaron por inmersión a 20°C durante 10 segundos en una disolución acuosa al 0,04 % del producto comparativo o bien de los productos de reacción a comprobar como agentes encoladores (pH 4,5, ácido acético). Después se exprimó entre papel filtrante para retirar la solución de impregnación en exceso. Se secó entonces durante 4 minutos a 110°C en el armario bajo aire en circulación, después se acondicionó durante una hora a clima ambiental y se colocó sobre la tinta (tinta usual en el mercado Pelikan para estilográficas 4001 - diluido con agua destilada en proporción 1:1). Todos los ensayos se realizaron en igual for

ma y se repitieron 5 veces.

Como tiempo I se midió el tiempo que transcurre hasta
atravesar las primeras manchas de tinta a la superficie, como
tiempo II el tiempo que transcurre hasta que se ha logrado un
5 50 % de penetración de la superficie. Los tiempos medidos se
indican en forma de tabla en segundos como valores promedios.

Ensayo de flotación de tintas

Agente encolador según ejemplo	Tiempo I (seg.)	Tiempo II (seg.)
10 Comparación	2,5	24
1 A	2,8	32
1 B	4,0	60
2	4,5	51
3	4,9	45
15 4	3,5	38
5	3,8	55
6	3,0	38

El efecto como agente encolador de superficie se comprobó además en los siguientes papeles:

20 Papel I: celulosa blanqueada,
12 % de ceniza de talco,
1 % de alumbre,
75 g/m².

25 Papel II: celulosa blanqueada,
10 % de ceniza de carbonato de calcio
(valor CaO corregido),
80 g/m².

Los papeles se dotaron en una prensa de encolado de laboratorio de la firma Werner Mathis, Zürich, tipo HF de una

flota de la siguiente composición:

5 % de fécula,

0,125-0,25 % de la sustancia activa del agente de encolado,

5 resto agua,

pH aproximadamente 6,0.

Como comparación se volvió a emplear el agente de encolado 1 de la publicación alemana DAS 1 621 688.

Después de secar los papeles sobre un cilindro secador a 100°C se acondicionó durante 2 horas a temperatura ambiente y a continuación se comprobó el efecto de encolado con ayuda de la recepción de agua. Para ello se pesaron trozos del papel y se sumergieron durante 1 minuto en agua de 20°C, se exprimió una vez entre papel filtrante mediante un rodillo de 10 kg de peso y se volvió a pesar. De la diferencia en peso se calculó el valor para la recepción de agua por ambos lados en g/m². Contra más reducida es la recepción de agua mejor es el efecto de encolado. Un buen efecto de encolado está presente cuando se alcanza una recepción de agua de aproximadamente 40 g/m² y menos.

Los valores de medición se han resumido en la tabla, refiriéndose las indicaciones de % a la proporción de sustancia activa de agente de encolado en la flota.

Para la comprobación del efecto de encolado al ser adicionado a la masa de papel se prepararon en un formador de hojas de laboratorio hojas de papel de celulosa sulfítica blanqueada. Aquí se agregaron a la suspensión de celulosa al 0,5 % en cada caso 1 % del agente de encolado (sustancia activa referida a la celulosa seca) 15 segundos antes de la formación de la hoja y bajo agitación. No se realizaron ulteriores aditivos. Los papeles se secaron en un cilindro secador a 100°C. Después de

5 acondicionar los papeles durante 2 horas a temperatura ambiente se comprobó el encolado mediante el ensayo de flotación en tinta. Se empleó tinta de ensayo Pelikan 4001 (sin diluir).

5 Como comparación se volvió a emplear el agente encolador 1 de la publicación alemana DAS 1 621 688.

Agente encolador según ejemplo: N°	Recepción de agua			
	Papel I 0,125 %	Papel I 0,25 %	Papel II 0,125 %	Papel II 0,25 %
Comparación	32,9	29,2	55,4	37,2
10 1 B	32	30	44,4	32,1
2	33	29,1	50	33,4
5	33,8	31,1	50	31,3
7	33,5	31,6	48	31,9

15 Ensayo de flotación de tintas después de encolado en masa (1 % de aditivo)

Comparación	más de 20 minutos
1 B	más de 20 minutos
2	más de 20 minutos
5	más de 20 minutos
20 7	más de 20 minutos
1 A	menos de 18 minutos.

25 En los ejemplos a continuación se describe la obtención y el empleo de agentes de encolado según la presente invención que no contienen átomos de nitrógeno cuaternizados.

25 Como poliisocianato se volvió a emplear el MDI industrial ya conocido.

La obtención de los distintos productos de reacción, que según la presente invención se emplean en solución acuosa ácida como agente de encolado, se resume a continuación en una

tabla.

La fase I se introdujo en un aparato provisto de agitador, después se agregó la fase II y se agitó hasta que la temperatura de reacción, que en todos los casos no sobrepasó los 5 84°, comenzaba de nuevo a bajar. Se siguió agitando aún durante 30 minutos y a continuación se agregó la fase III.

En todos los casos se obtuvieron soluciones de buena fluidez de los productos de reacción que con agua se podían seguir diluyendo a la concentración de aplicación deseada.

10 La comprobación del efecto encolador se efectúa asimismo mediante el ensayo de flotación sobre tinta. También aquí se empleó el agente encolador 1 de la publicación alemana DAS 1 621 688 en un ensayo comparativo. El papel empleado y el procedimiento de los ensayos corresponden a las indicaciones ya 15 efectuadas más arriba.

Producto de reacción	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	Fase
MDI (partes en peso)	270	270	300	300	175	175	40	160	460	75	I
Isopropanol	357	100	302	302	225	245	50	180	450	70	
t-butanol	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-	
ácido acético	-	-	-	-	50	-	-	40	50	20	
ácido fórmico	-	10	-	-	-	30	-	-	-	-	
N-metildietanolamina	72	72	-	-	-	-	-	-	-	-	II
N-etildietanolamina	-	-	72	72	-	-	-	-	72	-	
trietanolamina	-	-	-	-	-	-	-	60	60	-	
N-ciclohexildietanolamina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
N-bencildietanolamina	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	
N-dimetiletanolamina	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	
etilendiamina tetrapropoxilada	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
Adición de ácido acético	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
Adición de ácido fórmico	154	130	150	-	140	140	20	44	160	20	III
Contenido en sólidos % en peso	-	-	-	120	-	-	-	-	-	-	
viscosidad Copa de Ford Tobera 6 22°C (seg.)	40	44	45	47	40	40	42	45	47	45	
Peso molecular, osmóticamente	79	105	98	112	110	99	81	112	128	129	
	1170	/	1110	/	1120	/	/	11380	1220	/	

Producto de reacción	A	B	C	D	E	F	G
MDI (partes en peso)	270	270	300	300	175	175	4
Isopropanol	357	100	302	302	225	245	5
t-butanol	-	200	-	-	-	-	-
ácido acético	-	-	-	-	50	-	-
ácido fórmico	-	10	-	-	-	30	-
N-metildietanolamina	72	72	-	-	-	-	-
N-etildietanolamina	-	-	72	72	-	-	-
trietanolamina	-	-	-	-	-	-	-
N-ciclohexildietanolamina	-	-	-	-	100	-	-
N-bencildietanolamina	-	-	-	-	-	100	-
N-dimetiletanolamina	-	-	-	-	-	-	100
etilendiamina tetraproxilada	-	-	-	-	-	-	-
Adición de ácido acético	-	-	-	-	-	-	-
Adición de ácido fórmico	154	130	150	-	140	140	-
Contenido en sólidos % en peso	-	-	-	120	-	-	-
viscosidad Copa de Ford Tobera 6 22°C (seg.)	40	44	45	47	40	40	-
Peso molecular, osmóticamente	79	105	98	112	110	99	-
	1170	/	1110	/	1210	/	-

G	H	I	K	Fase
40	160	460	75	I
50	180	450	70	
-	-	-	-	
-	40	50	20	
-	-	-	-	
-	-	-	-	II
-	-	72	-	
-	60	60	-	
-	-	-	-	
-	-	-	-	
10	-	-	-	
-	-	-	15	
20	44	160	20	III
-	-	-	-	
42	45	47	45	
81	112	128	129	
/	1380	1220		

Agente encolador	Tiempo I (seg.)	Tiempo II (seg.)
Comparación	2,5	24
A	2,1	29
B	2,9	25
5 C	2,8	32
D	2,6	32
E	3,1	30
F	1,1	22
G	2,8	30
10 H	2,5	32
I	2,0	25

15 También se repitieron los ensayos ya descritos para el encolado de la superficie empleando los ya mencionados papeles I o bien II, manteniéndose constantes todas las condiciones de ensayo con la excepción de que ahora no se encontraban oligo-uretanos cuaternizados como sustancias activas en los agentes encoladores.

Agente encolador	Recepción de agua g/m^2 con una adición de agente encolador (sustancia activa) de					
	Papel I			Papel II		
	0,125 %		0,25 %	0,125 %		0,25 %
sin	-	81	-	-	83,3	-
comparación	32,8		29,1	50,5		37,3
A	29,7		28,5	39,9		36,3
25 H	28,3		25,9	38,4		30,6
E	30,5		27,6	38,0		31,7
D	31,9		28,8	50,0		37,0
I	31,8		28,7	48,0		32,0

Ejemplo comparativo:

Según el ejemplo 3 de la patente de la República Democrática Alemana 5381 se preparó un poliuretano rico en amina. El material se disolvió en ácido acético concentrado, la solución se puede diluir con agua. En el margen pH superior a 5,5 comienza a precipitarse el poliuretano como enturbiamiento y, por lo tanto, no es adecuado para fines de encolado.

Según la presente invención los productos de reacción cuaternizados obtenidos según el procedimiento de la presente invención son especialmente adecuados cuando se emplea epíclorohidrina como agente de cuaternización. Por esto se realizó con el poliuretano obtenido según la patente de la República Democrática alemana 5381 un ejemplo de cuaternización:

36,5 partes del poliuretano básico obtenido como arriba indicado se disuelven a 70° C en 146 partes de isopropanol y se agita con 8 partes de epíclorohidrina (1 mol de agente de cuaternización por mol de amina contenida) durante 7 horas a esta temperatura. Se formó un precipitado. El producto de cuaternización formado está reticulado y da aún como suspensión aproximadamente al 3 % en agua/ácido acético solamente un gel, pero no una solución de agente encolador apto para su aplicación.

Bajo estas condiciones de cuaternización se obtienen, según la presente invención, los agentes encoladores mejor adecuados.

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.

REINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de un agente enco-
lador, caracterizado porque de poliisocianatos, o bien mezclas
de poliisocianatos de la serie difenilmetano, se hacen reaccio-
nar con N-alquil-dialcanolaminas con 5-12 átomos de carbono, y
en caso dado, compuestos actuadores como interruptores de cade-
na conteniendo un grupo reactivo con respecto a isocianato, y
sus átomos de aminonitrógeno se protonizan o bien cuaternizan
como mínimo parcialmente por reacción con un ácido y/o un agen-
10 te de cuaternización y este oligourethane que lleva grupos amo-
nio protonizados y/o cuaternizados y que muestra un peso mole-
cular de 500-5000 se disuelve en agua o en mezclas de agua y
disolventes miscibles con agua.

15 2.- Procedimiento para la obtención de un agente enco-
lador, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 20 ACO. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MORA
a. p. Firmador L. Gaeta Fernández

