



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	453999	(10) A1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION	6-12-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.642
R. M. Hughes &
Warnecke Case No. 1

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
=	=	=
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J	
(24) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO MEJORADO DE INVERSION PARA PREPARACION DE COLA PARA PAPEL A PARTIR DE COLOFONIA REFORZADA"		
(71) SOLICITANTE (S)		
A. C. HATRICK CHEMICALS PTY. LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
49-61 Stephen Road, Botany, New South Wales, Australia.		
(72) INVENTOR (ES)		
Richard Maclay Hughes y Heinz Warnecke.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

1 Esta invención se refiere a un método para la preparación de dispersiones acuosas de colofonia reforzada, a las dispersiones acuosas así preparadas, y a su empleo en la fabricación de productos de papel encolado.

5 El encolado interno del papel con colofonia ha sido estudiado por Casey, en Pulp and Paper, Segunda Edición, Volumen II: Fabricación del Papel, Capítulo XIII, páginas 1043-66, a las que se hace referencia en esta memoria.

10 En la página 1048, Casey considera la cola de colofonia reforzada y expone que se pueden fabricar colas de colofonia reforzadas por reacción de anhídrido maleico u otros dienófilos con colofonia para aumentar el número de grupos de ácido carboxílico. Casey establece también que una cola reforzada típica puede contener aproximadamente 1% a 30% de anhídrido del ácido maleopimárico.

15 Casey, en la página 1047, bajo el encabezamiento "Cola de Colofonia Libre", afirma que los méritos relativos a la cola rica en colofonia libre y a la cola pobre en colofonia libre han constituido un objeto de controversia durante muchos años, pero que en la actualidad se reconoce bastante generalmente que la cola rica en colofonia libre da como resultado un mejor encolado y consume menos alumbre.

20 En la página 1050, bajo el encabezamiento "Cola de Colofonia Protegida", Casey afirma que por la utilización de un coloide protector es posible preparar una cola muy esta-

25

1 ble que contiene tanto como 90% de colofonia libre. En la
página 1051, Casey enjuicia el procedimiento Bewoid para
preparar una cola rica en colofonia libre y afirma que la
cola Bewoid, tal como se prepara usualmente, contiene al-
5 rededor de 90% de colofonia libre dispersada en una peque-
ña cantidad de jabón de resina y estabilizada por la pre-
sencia de aproximadamente 2% de caseína u otra proteína.
La caseína se utiliza como un coloide protector para impe-
dir el crecimiento de las partículas de colofonia, mante-
10 niéndolas así en un estado de subdivisión fina.

Casey afirma, además, que el procedimiento Bewoid
implica la subdivisión mecánica de la colofonia en presen-
cia de aproximadamente 1 a 2% de hidróxido de sodio y apro-
ximadamente 2% de caseína. La colofonia se calienta y se so-
15 mete a esfuerzos de cizallamiento mecánicos hasta que aqué-
lla se subdivide en partículas pequeñas. Se añade luego una
pequeña cantidad de sosa cáustica (1,6 partes por 100 par-
tes de colofonia) a la colofonia fundida para saponificar
una parte de la misma, y después se añade caseína (2,0 par-
20 tes de caseína dispersadas en 0,2 partes de álcali cáustico)
para estabilizar las partículas dispersadas de colofonia.
La caseína disuelta se distribuye en la colofonia fundida
bajo agitación enérgica, después de lo cual se añade una pe-
queña cantidad adicional de álcali cáustico (0,2 partes), o
25 bien se inyecta la masa fundida de colofonia caliente en

1 agua que contiene caseína. Finalmente se añade agua para
producir una dispersión acabada que contiene aproximadamen
te 45% de sólidos, la cual se utiliza en esta forma. A es-
te método se hace referencia algunas veces en la técnica
5 como el "procedimiento de inversión para preparación de co
la de colofonia", y se hace referencia a la cola de colofonia así producida como "cola invertida".

Utilizando el procedimiento de inversión, Mashburn,
patente de los EE.UU. Nº 2.393.179, preparó una cola de co-
lofonia con utilización de un agente dispersante no alcali-
10 no, tal como un alcohol graso superior sulfonado, en lugar
de hidróxido de sodio. Se funde la colofonia, y se añade la
cantidad deseada de agente dispersante con agitación sufi-
ciente para formar una masa fundida homogénea. Se añade des-
pués una solución o dispersión acuosa sustancialmente neu-
15 tra o ligeramente ácida de un coloide protector, tal como ca
seína, con agitación rápida, con lo que se produce una dis-
persión de tipo de pasta con alto contenido de sólidos, la
cual se diluye luego con agua hasta un contenido de sólidos
20 de 40% a 60% en peso.

Casey, en las páginas 1051 y 1052, enjuicia el pro-
cedimiento Prosize para producir una cola protegida que tie-
ne un alto contenido de colofonia libre. Se impide el cre-
cimiento que conduciría a la formación de agregados mayores
25 de las partículas de colofonia, mediante la presencia de

1 una proteína tensioactiva tal como proteína de semilla de
soja.

5 La patente Alemana 1.131.348 establece que las co-
las de colofonia libre son dispersiones de ácidos resínicos
insaponificados con un cierto porcentaje de jabón de colo-
fonia. Las dispersiones se preparan por el procedimiento de
10 inversión. Aquéllas se utilizan la mayoría de las veces con
un contenido de colofonia libre de 60% a 95%, y contienen,
además de colofonia, emulsificadores y estabilizadores au-
xiliares tales como estearatos, trietanolamina, caseína y
ceras.

15 La patente Alemana 1.131.348 establece adicional-
mente que, hasta ahora, las colofonias reforzadas no han si-
do adecuadas para la preparación de dispersiones, dado que
las mismas tienen la mayoría de las veces puntos de fusión
demasiado altos, tienen tendencia a la cristalización, o
forman, durante la dispersión, costras finas que conducen
a fenómenos de sedimentación. La patente Alemana 1.131.348
20 describe y reivindica una cola para papel y un procedimien-
to para la preparación de una cola de papel en la forma de
una dispersión acuosa con un alto contenido de colofonia li-
bre a partir de colofonia reforzada, caracterizado por el
hecho de que la colofonia reforzada se mezcla con ácidos
grasos, mezclas de ácidos grasos, y/o ácidos nafténicos a
25 temperaturas elevadas, y por el hecho de que la dispersión

1 se lleva a cabo de la manera conocida. El procedimiento utilizado en esta patente es el procedimiento de inversión.

5 La patente de los EE.UU. 3.565.755 describe una suspensión acuosa estable y sustancialmente homogénea de un material basado en colofonia en un estado de subdivisión fina. El material basado en colofonia puede ser en su totalidad colofonia reforzada, o puede ser una mezcla colofonia-colofonia reforzada. Una cantidad muy pequeña del material basado en colofonia está saponificada, y se comporta como un agente dispersante para las partículas basadas en colofonia. Esta composición, que está constituida esencialmente por el material basado en colofonia, el material basado en colofonia saponificada, y agua, se utiliza en el encolado del papel. La cola de la patente 3.565.755 es una cola rica en colofonia libre, dado que la misma contiene sólo una cantidad muy pequeña de material basado en colofonia saponificada. Además, aquélla tiene una estabilidad satisfactoria (duración de almacenamiento satisfactoria) durante períodos de tiempo prolongados, y no requiere el uso de los estabilizadores empleados hasta ahora en la preparación de colas estables ricas en colofonia libre tales como, por ejemplo, caseína y proteína de semilla de soja.

15 En el procedimiento de la patente de los EE.UU. 3.565.755, se disuelve en agua un material tal como una sal de colofonia o una sal de colofonia reforzada, o un material

1 alcalino, tal como hidróxido de sodio. La solución acuosa
resultante se mezcla con una solución de un disolvente or-
gánico inmiscible con el agua tal como benceno, que lleva
5 disuelta en el mismo colofonia reforzada. La mezcla resul-
tante se homogeniza para producir una emulsión estable, y
después de ello se elimina el disolvente orgánico a fin de
proporcionar una dispersión acuosa estable.

La solicitud de patente española 426.810, presen-
tada el 31 de mayo de 1974, describe un procedimiento para
10 preparar una dispersión acuosa esencialmente estable de ma-
terial basado en colofonia útil en el encolado de fibras
celulósicas para fabricación de papel, que comprende homo-
geneizar, a una presión comprendida entre aproximadamente
140,6 kg/cm² manométricos y aproximadamente 562,4 kg/cm²
15 manométricos, y a una temperatura comprendida entre aproxi-
madamente 150°C y aproximadamente 195°C, una dispersión
acuosa inestable que contiene, en peso, al menos 5% de só-
lidos, estando constituidos los sólidos esencialmente, en
peso, por desde 0% a aproximadamente 95% de colofonia y
20 desde 100% a 5% de un aducto producido por reacción entre
colofonia y un compuesto ácido que contiene el grupo
-C=C-C=O, estando comprendida la cantidad del compuesto
aducto ácido entre aproximadamente 1% y aproximadamente 20%
del peso total de sólidos, caracterizado por el hecho de que
25 el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un agente

1 dispersante aniónico. El agente dispersante aniónico puede
ser material basado en colofonia saponificada, alcoholben-
cenosulfonato sódico, naftalensulfonato sódico, laurilsul-
fato sódico, y la sal amónica del éster sulfato de un alco-
5 hilfenoxi(polietilenoxi)-etanol.

La solicitud de patente Sueca 7410018-1 describe una dispersión acuosa sustancialmente estable, constituida esencialmente por agua, material de colofonia, y como esta-
bilizador para el material de colofonia un alcoholbenceno-
10 sulfonato de metal alcalino, estando presente dicho alcohol bencenosulfonato en una cantidad suficiente para estabilizar dicho material de colofonia. Las dispersiones se preparan ha-
ciendo pasar una mezcla preparada de los componentes a tra-
vés de un homogeneizador.

15 La patente de los EE.UU. 3.906.142, de 16 de sep-
tiembre de 1975, describe un agente para encolado de papel
sin utilización de sulfato de aluminio, que comprende una
dispersión acuosa estable de colofonia reforzada, la cual
se ha reforzado por reacción con un ácido o anhídrido car-
20 boxílico α, β -insaturado; un coloide protector, tal como
caseína, y una base volátil, tal como amoníaco; estando in-
saponificado al menos el 90% de dicha colofonia reforzada.

El método empleado en la patente de los EE.UU.
3.906.142 es el procedimiento de inversión para preparación
25 de la cola, y consiste en fundir la colofonia reforzada en

1 un recipiente provisto de mecanismos de agitación y calenta
miento. Se prepara después un agente dispersante y estabili
zador en un recipiente separado disolviendo para ello una
5 cantidad medida de un coloide protector, tal como caseína,
y una cantidad medida de una base volátil, tal como amonia-
co, en agua. La etapa siguiente en la fabricación del agen-
te de encolado consiste en añadir rápidamente, a la colofonia
fundida, el agente dispersante y estabilizador prepara-
do, haciendo uso de agitación a alta velocidad u otra agita
10 ción intensiva de la mezcla, durante la adición y después
de ella. El contenido de sólidos de la dispersión acuosa de
colofonia resultante se ajusta luego por adición de una can-
tidad calculada de agua a la misma.

15 De acuerdo con esta invención, se proporciona un
método para preparar dispersiones acuosas de colofonia re-
forzada por el procedimiento de inversión en el que no es
esencial el empleo de coloides protectores, tales como ca-
seína, utilizados hasta ahora en el procedimiento de in-
versión.

20 El procedimiento de esta invención implica el uso
de ciertos agentes dispersantes específicos, lo que se deta-
llará más completamente más adelante en esta memoria.

25 La dispersión acuosa preparada por el método de es-
ta invención comprenderá, en peso, desde aproximadamente 5%
a aproximadamente 70% de colofonia reforzada o mezcla de co

1 lofonia reforzada (colofonia reforzada mezclada con colofonia no reforzada o extendedor, o ambos, como se describe más adelante), preferiblemente desde aproximadamente 10% a 55%; desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10% de agente dispersante, preferiblemente desde aproximadamente 2% a aproximadamente 8%, basado en la colofonia reforzada o la mezcla de colofonia reforzada; y el resto hasta 100%, de agua.

5
10 La colofonia utilizada para preparar la colofonia reforzada empleada en esta invención puede ser cualquiera de los tipos de colofonia existentes en el comercio, tales como colofonia de madera, colofonia de goma, colofonia de aceite de tall, y mezclas de cualesquiera dos o más, en su estado bruto o refinado. Las colofonias que presentan tendencia a cristalizar pueden tratarse, a temperaturas elevadas, con formaldehído o paraformaldehído en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico, de una manera conocida por los expertos en la técnica. Así, la colofonia tratada con formaldehído puede utilizarse para preparar la colofonia reforzada y está incluida en la expresión "colofonia", tal como se utiliza en esta memoria y en las reivindicaciones.

15
20
25 La colofonia reforzada empleada es el aducto producido en la reacción entre la colofonia y un compuesto ácido que contiene el grupo $>C=C-C=O$, y se obtiene haciendo reaccionar la colofonia y el compuesto ácido a temperaturas

1 elevadas, usualmente desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 210°C.

5 La cantidad de compuesto ácido empleada será aquella cantidad que proporcione una colofonia reforzada que con
tenga desde aproximadamente 1% a aproximadamente 12% en peso, preferiblemente desde aproximadamente 4% a aproximadamente 9% en peso, del compuesto aducto ácido basado en el peso de la colofonia reforzada. Métodos de preparación de
10 colofonia reforzada se describen y detallan en las patentes de los EE.UU. 2.628.918 y 2.684.300, a las cuales se hace referencia en esta memoria.

15 Ejemplos de compuestos ácidos que contienen el grupo $>C=C-C=O$ que pueden utilizarse para preparar la colofonia reforzada incluyen los ácidos orgánicos α, β -insaturados y sus anhídridos asequibles, como ejemplos específicos de los cuales pueden citarse ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, anhídrido maleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico y anhídrido citracónico. El ácido preferido para la formación del aducto es el ácido fumárico.
20 Pueden utilizarse mezclas de ácidos para preparar la colofonia reforzada, si se desea. Asimismo, si se desea, se pueden utilizar también mezclas de diferentes colofonias reforzadas. Así, por ejemplo, puede utilizarse una mezcla del aducto de colofonia con ácido acrílico y el aducto con ácido fumárico,
25 para preparar las colas invertidas de esta in-

1 invención.

5 La colofonia reforzada puede extenderse, si se de
sea, por medio de extendedores conocidos para ello tales co
mo ceras, particularmente cera de parafina y cera microcris
talina; resinas de hidrocarburos con inclusión de las deri
vadas de hidrocarburos de petróleo y terpenos; y similares.
10 Esto se realiza por mezclado en fusión o mezclado en solución
con la colofonia reforzada de hasta aproximadamente 100% en
peso, basado en el peso de la colofonia reforzada, del exten
dedor de la colofonia reforzada. Si ha de mezclarse un exten
dedor con la colofonia reforzada, la cantidad preferida
de extendedor empleada estará comprendida entre aproximada
mente 30% y aproximadamente 50% en peso basado en el peso de
la colofonia reforzada.

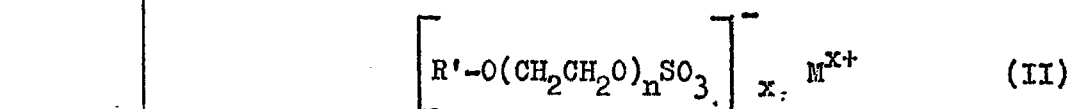
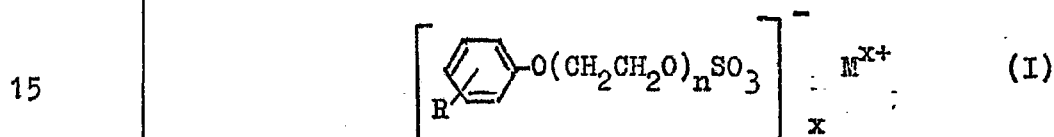
15 Asimismo, se pueden emplear mezclas de colofonia
reforzada y colofonia no reforzada en la realización de es
ta invención, así como mezclas de colofonia reforzada, exten
dedor y colofonia no reforzada.

20 Las mezclas colofonia reforzada-colofonia no refor
zada comprenderán desde aproximadamente 25% a aproximadamen
te 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a
aproximadamente 1% de colofonia no reforzada. Las mezclas de
colofonia reforzada, colofonia, y extendedor de colofonia
25 comprenderán aproximadamente 25% a 49% de colofonia reforza
da, aproximadamente 5% a 50% de colofonia no reforzada, y

1 aproximadamente 1% a 50% de extendedor de colofonia refor-
zada.

5 Si se mezcla colofonia (esto es, colofonia no re-
forzada) con la colofonia reforzada, aquélla puede ser cual-
quiera de las utilizadas en la preparación de la colofonia
reforzada, tales como se han indicado arriba. Además, pue-
den utilizarse, si se desea, colofonias hidrogenadas par-
cialmente o hidrogenadas de modo sustancialmente completo,
y colofonias polimerizadas.

10 Los agentes dispersantes utilizados para preparar
las dispersiones de esta invención son compuestos solubles
en agua representados por las fórmulas:



donde $x = 1 \text{ ó } 2$.

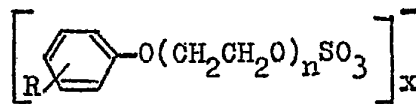
25 En la fórmula (I), R es un alcoholo de cadena nor-
mal o ramificada que contiene de 4 a 18 átomos de carbono.
Ejemplos de alcoholo son butilo, isobutilo, pentilo, hexilo,
isohexilo, octilo, nonilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo

1 y octadecilo.

En la fórmula (II), R' es un alcohol o alcoholeno de cadena normal o ramificada o cicloalcohol de anillos con densados que contiene de 10 a 20 átomos de carbono, ejemplos de los cuales son decilo, dodecilo (laurilo), tetradecilo, hexadecilo, oleilo, octadecilo y eicosilo; o abietilo o dihidroabietilo.

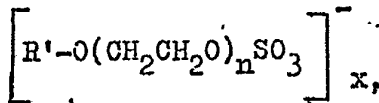
En las fórmulas (I) y (II), n es un entero tal que del peso molecular de cada anión.

10



y

15



20

desde aproximadamente 27% a aproximadamente 75% (preferiblemente desde aproximadamente 27% a 70% y aún más preferiblemente desde aproximadamente 40% a aproximadamente 66%) del mismo es atribuible a los grupos (CH₂CH₂O). Se señala que en la región de 70% a 75% algunos aniones pueden no comportarse tan satisfactoriamente como otros.

25

En las fórmulas (I) y (II), M^{x+} es cualquier catión adecuado que permita una disolución sustancial del agente dis

1 persante en el agua.

5 Preferiblemente, en las fórmulas (I) y (II), M^{x+} es un ion de metal alcalino tal como potasio, sodio, litio y cesio; ion hidrógeno (H^+); amonio (NH_4^+); mono(hidroxi-
etil)amonio; di(hidroxi-
etil)amonio; tri(hidroxi-
etil)amonio; morfolinio; N-metil morfolinio; mono(hidroxiisopropil)amonio; di(hidroxiisopropil)amonio; tri(hidroxiisopropil)amonio; 2-
--(2-hidroxi-
etoxi)etil amonio; N-etil amonio, o mezclas de los mismos.

10 Los materiales que tienen la estructura (I) ó (II) pueden prepararse por condensación del alcoholifenol adecuado o del alcohol adecuado, con óxido de etileno por métodos conocidos, seguida por reacción de los condensados así forma-
dos por métodos conocidos para formar las sales de los sul-
15 fatos de los condensados. El valor de n es un valor prome-
dio, dado que en la reacción de condensación se obtienen condensados de óxido de etileno que varían en longitud de cadena. Ciertos compuestos de las fórmulas (I) y (II) son asequibles en el comercio; p.ej., Alipal CO 436 [Fórmula (I)] de GAF Corporation, y Polystep B22 [Fórmula (II)] de Stepan Chemical Co.

20 En la realización del procedimiento de esta inven-
ción, una cantidad conocida de colofonia reforzada, junto con cualquier extendedor o colofonia no reforzada deseados,
25 o ambos, se calienta hasta fusión en un recipiente provisto

1 de aparato de agitación y medios de calentamiento para pro-
porcionar una masa resinosa fundida (resina fundida). La
temperatura de la resina fundida estará comprendida usual-
mente dentro del intervalo que va desde aproximadamente 90°C
5 a aproximadamente 160°C. Si se ha de mezclar extendedores
de punto de fusión bajo con la colofonia reforzada, la tem-
peratura de la mezcla en estado de fusión podría ser más
baja que 90°C.

10 Se añade una solución del agente dispersante en
agua a la resina fundida, con agitación continua de la masa
fundida de resina, para formar una emulsión en la que el
agua es la fase dispersa y la resina fundida es la fase con-
tinua. La cantidad de agente dispersante en la solución acuosa
15 será la suficiente para proporcionar desde aproximadamen-
te 1% a aproximadamente 10%, preferiblemente, desde aproxi-
madamente 2% a aproximadamente 8% en peso de agente disper-
sante basado en la resina fundida. La cantidad de agua em-
pleada en esta etapa es la cantidad suficiente para propor-
cionar una emulsión como la que se ha descrito arriba que
20 tenga un contenido total de sólidos, en peso, comprendido
entre aproximadamente 70% y 86%, dependiendo del agente dis-
persante particular y su concentración.

25 Subsiguientemente, se añade agua caliente adicional
(agua de inversión) a una temperatura de aproximadamen-
te 70°C y superior, con agitación enérgica. Con una propor-

1 ción de agua a resina de aproximadamente 30:70, se invierte
la emulsión, convirtiéndose el agua en la fase continua y
viniendo a ser la resina la fase dispersa. Por enfriamiento,
5 la resina se solidifica y se proporciona una dispersión acuosa
de partículas de resina finamente divididas. Las partículas
de resina serán partículas de colofonia reforzada o partículas
de mezcla de colofonia reforzada, como se ha descrito
arriba. La dispersión acuosa puede diluirse a un contenido
de sólidos inferior, si se desea, por adición de agua.

10 Se ha determinado que las dispersiones de esta invención
tienen una estabilidad satisfactoria a un pH comprendido
entre aproximadamente 3,0 y aproximadamente 5,5. El
ajuste del pH puede hacerse por adición de un álcali, pre-
feriblemente hidróxido de sodio, al agua de inversión o a
15 la solución acuosa de agente dispersante en una cantidad
adecuada para llevar la dispersión acuosa al pH deseado.

Los expertos en la técnica comprenderán que el
procedimiento de esta invención puede llevarse a cabo en un
recipiente abierto a la presión atmosférica, o bajo presión
20 en un recipiente cerrado.

Como se ha indicado arriba, la temperatura inicial
de la resina fundida (colofonia reforzada o mezcla de colo-
fonia reforzada) estará comprendida dentro del intervalo
que va desde aproximadamente 90°C hasta aproximadamente 160
25 °C. Si el procedimiento se lleva a cabo a la presión atmos-

1 férica y la temperatura inicial de la resina es superior a
100°C, la temperatura descenderá al añadir la solución acuosa
5 sa de agente dispersante debido a la evaporación parcial del
agua. Si la preparación se lleva a cabo en un recipiente cerrado
sometido a presión de vapor de agua de tal modo que se
retarda la evaporación del agua, la temperatura puede mante-
nerse a un nivel superior a 100°C. La velocidad de adición
10 de la solución acuosa de agente dispersante y el agua de
inversión, y el grado de agitación, pueden variarse dentro
de un amplio intervalo, y ello está comprendido dentro de la
experiencia en la técnica. Sin embargo, la velocidad de adición
del agua de inversión y el grado de agitación se aumentan
15 normalmente en el punto de inversión para asegurar una
inversión rápida y completa a la dispersión de resina en
agua. La temperatura en el punto de inversión está compren-
dida dentro del intervalo de aproximadamente 70°C a aproxima-
damente 150°C, y preferiblemente de aproximadamente 90°C
a aproximadamente 130°C.

20 El procedimiento puede llevarse a cabo también en
dos etapas, introduciendo como alimentación la resina fundi-
da y la solución acuosa caliente del agente dispersante en
un mezclador para proporcionar la dispersión de agua en re-
sina. Subsiguientemente, se introducen como alimentación la
dispersión de agua en resina y el agua caliente para la in-
25 versión, en corrientes separadas, en un segundo mezclador

1 mantenido a una temperatura de aproximadamente 70°C a 150°C,
en el que tiene lugar la inversión. La dispersión acuosa re-
sultante se recupera luego del segundo mezclador.

5 Es evidente que en el procedimiento de esta inven-
ción se emplean un equipo relativamente exento de compleji-
dad y condiciones preparativas suaves, lo que representa una
ventaja sobre los métodos previos para la preparación de co-
las para papel con alto contenido de colofonia reforzada li-
bre, de eficiencia de encolado equivalente.

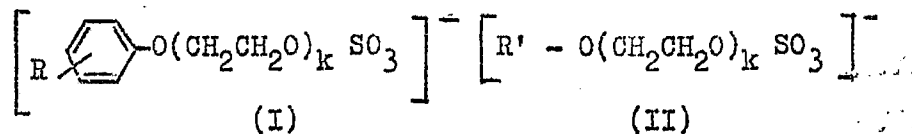
10 Por el procedimiento de esta invención se prepa-
ran dispersiones estables de resina en agua. Las partículas
que constituyen la fase dispersada son relativamente peque-
ñas, no siendo mayores que aproximadamente 0,4 micras más
de aproximadamente el 10% de las partículas.

15 En las Fórmulas (I) y (II), n se ha determinado ar-
bitrariamente como un entero tal que del peso molecular de
cada anión, desde aproximadamente 27% a aproximadamente 75%
del mismo es atribuible al grupo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

20 No obstante, se ha encontrado que en los extremos
del intervalo del contenido de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ de los aniones de
las Fórmulas (I) y (II), algunos grupos R ó R' proporcionan
agentes dispersantes mucho mejores que otros.

25 Algunos de ellos tendrán intervalos de contenido
en $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ que quedan fuera del intervalo de otros grupos
R y R'.

1 Así pues, para definir el intervalo de $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ como un componente de las Fórmulas (I) y (II) para cada valor particular R ó R', el entero n se reemplaza por k como sigue:



10 donde k se define como un entero adecuado que proporciona un agente dispersante que formará una emulsión estable de agua en aceite con la colofonia fundida y se invertirá por adición del agua de inversión para producir una emulsión estable de aceite en agua.

15 Para determinar un valor adecuado de k, o los límites de k para cualquier valor particular conocido de R ó R', se utiliza el método siguiente:

20 (i) Una solución acuosa al 15% en peso del agente dispersante de la Fórmula (I) o (II) que tiene un valor conocido de R ó R', así como de n, se añade a la colofonia reforzada fundida en un autoclave a aproximadamente 1,41 kg/cm² y aproximadamente 135°C, de tal manera que haya 6 partes de agente dispersante por cada 100 partes en peso de la colofonia fundida. La masa se agita luego para asegurar un

25 mezclado satisfactorio.

1 Si en la etapa (i) se forma una emulsión de agua en aceite, entonces:

5 (ii) se añade agua de inversión al autoclave a una presión de $1,76 \text{ kg/cm}^2$ y una temperatura de aproximadamente 120°C .

Si la emulsión se invierte entonces para dar una emulsión de aceite en agua, en este caso k es un valor adecuado.

10 Cuando k es un valor adecuado, la emulsión obtenida en la etapa (i) se invierte para dar una emulsión de aceite en agua.

15 Cuando k es demasiado bajo, se forma una emulsión de agua en aceite en la etapa (i), pero no se produce inversión a una emulsión de aceite en agua en la etapa (ii), sino que en su lugar el producto se separa generalmente en dos capas.

Cuando k es demasiado alto, la emulsión de la etapa (i) contiene partículas gruesas que se mantienen en los productos de la etapa (ii).

Ejemplo A

20 Este ejemplo ilustra la preparación de colofonia reforzada con ácido fumárico. Se llevó a cabo la reacción de formación de aducto mezclando 6 partes de ácido fumárico, a una temperatura de aproximadamente 200°C , con 94 partes de colofonia de goma china tratada con 1% de formaldehído. El
25 ácido fumárico se disuelve en la colofonia de goma fundida

1 y reacciona con ella para proporcionar colofonia de goma re-
forzada con ácido fumárico. Después que sustancialmente la
totalidad del ácido fumárico hubo reaccionado con la colofonia
de goma, la colofonia reforzada se enfrió a la tempera-
5 tura ambiente (aproximadamente 23°C).

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de
dispersiones de colofonia reforzada de acuerdo con esta in-
vención. Todas las partes y los porcentajes se expresan en
peso a no ser que se especifique otra cosa.

10 Ejemplo 1

Se calentaron a 180°C 100 partes de la colofonia
reforzada del Ejemplo A para asegurar una fusión completa,
y se enfriaron después a aproximadamente 130°C. Una solución
(aproximadamente a 95°C) de 4,2 partes de un agente disper-
15 sante que tenía la estructura de la Fórmula (I) en la que
R es nonilo, n es 10 [el % de grupos (CH₂CH₂O) en el anión
es 59,57 y M es NH₄⁺ en 17 partes de agua se añadió lenta-
mente (1 a 2 minutos) a la colofonia reforzada fundida, con
agitación. La velocidad de adición estaba limitado por la
20 formación de espuma debido a la rápida evaporación del agua.
A causa de la elevada temperatura inicial de la colofonia
reforzada, una gran parte del agua se separó de la mezcla
por destilación. Al final de la adición, la temperatura de
la mezcla era 95°C a 101°C. Se añadió lentamente agua calien-
25 te adicional (aproximadamente a 95°C), para dar una mezcla

1 con 15 a 20 partes de agua y con la apariencia típica suave
y de color blanco de nata de una emulsión del tipo de agua
en aceite dispuesta para ser invertida. Una vez que se hubo
completado la última adición de agua, se continuó la agita-
5 ción durante un minuto o dos para asegurarse de que la mez-
cla fuese homogénea. Después de ello se añadieron aproxima-
damente 170 partes de agua caliente (aproximadamente a 95°C)
con rapidez (en aproximadamente 1 minuto) y con agitación
enérgica para invertir la emulsión. La emulsión terminada
10 (35% de sólidos totales) se enfrió a la temperatura ambiente
y se introdujo en una botella. Por almacenamiento durante 30
días solamente se había sedimentado de la emulsión 1,1% de
sólidos, lo que era una medida del pequeño tamaño de las
partículas y de la excelente estabilidad. En ensayos de en-
15 colado en una máquina de fabricación de papel en escala pi-
loto que producía papel de 65 g/m² con un pH de 4,5, em-
pleando 0,3% de sólidos de cola basados en el peso en seco
del papel, con 2,5 de alumbre añadido, operaciones duplica-
das dieron un valor en el Ensayo de Encolado Hercules (H.S.
20 T.) de 64 segundos y 74 segundos. Estos resultados del ensa-
yo indican un encolado satisfactorio.

Ejemplo 2

25 91 partes de colofonia de goma china tratada con
formaldehído y 9 partes de ácido fumárico se calentaron en
un autoclave agitado durante tres horas a 200°C. El análisis

1 de la masa de reacción indicó la presencia de 8,55% de ácido
fumárico combinado y 0,15% de ácido fumárico libre. La
masa de reacción se enfrió a aproximadamente 130°C. Se so-
5 metió el autoclave a una presión de 1,76 kg/cm² con vapor
de agua, y se añadieron 6 partes de un agente dispersante que
tenía la estructura de la Fórmula (I) en la que R es noni-
lo, n es 12 $\sqrt{\text{Cl}}$ % de grupos (CH₂CH₂O) en el anión es 63,87,
y M es NH₄⁺ en 18 partes de agua precalentada a aproxima-
10 damente 45°C, con agitación adecuada. Se continuó la agitación
durante aproximadamente tres minutos para asegurar un mez-
clado satisfactorio. Después de ello se añadieron aproxima-
damente 141 partes de agua caliente (a aproximadamente 120°C),
que contenía aproximadamente 0,05 partes de NaOH, rápidamen-
te y con buena agitación para invertir la emulsión original
15 de agua en resina. La emulsión resultante, que tenía un con-
tenido de sólidos de aproximadamente 38,7%, se enfrió a la
temperatura ambiente y se descargó. En ensayos de encolado
como los que se han descrito en el Ejemplo 1, los valores
H.S.T. fueron 91 segundos y 109 segundos. Dichos resultados
20 indican un encolado satisfactorio.

Ejemplo B

Este ejemplo ilustra la preparación de una mezcla
de colofonia reforzada-colofonia no reforzada. 92,3 partes
de colofonia de goma china y 7,7 partes de ácido fumárico se
25 calentaron en un recipiente de reacción a 200°C durante 3

1 horas y media. Una cantidad de la masa de reacción, 20 partes, se separó del recipiente de reacción, y se añadieron
20 partes de colofonia de goma china no reforzada. El análisis de la mezcla resultante colofonia reforzada-colofonia no
5 reforzada, muestra un 6,2% de ácido fumárico combinado, 0,175% de ácido fumárico libre y un índice de acidez de 208.

Ejemplos 3-18

En estos ejemplos se emplearon los siguientes ingredientes:

10 Mezcla colofonia reforzada-colofonia no reforzada del Ejemplo B 360 gramos
Solución acuosa al 13,2% de agente dispersante
(15,2 gramos de agente dispersante y
15 100 partes de agua desionizada) 115,2 gramos
Agua desionizada que contiene NaOH
-agua de inversión (539,3 partes de agua desionizada y 0,3 gramos de NaOH) 539,6 gramos

20 La mezcla colofonia reforzada-colofonia no reforzada se calentó en un autoclave agitado a 170°C durante un período de 80 minutos para proporcionar una masa fundida que se enfrió subsiguientemente a 135°C. A 150°C, se comienza la
25 agitación de la masa fundida y se continúa durante todo el procedimiento. Se introdujo la solución acuosa de agente dispersante

1 persante en el autoclave a una presión de nitrógeno de 1,41
 kg/cm². A medida que se formó la emulsión de agua en resina,
 la temperatura descendió a 125-127°C, y la presión en el
 autoclave se elevó a 1,05 kg/cm². La presión en el autoclave
 5 se redujo luego a 0,35-0,56 kg/cm² expulsando el nitrógeno
 y algo de vapor de agua. El agua de inversión, calentada
 a una presión de 1,76 kg/cm² (115°C-118°C) se inyectó en el
 autoclave a los tres minutos de la introducción de la solución
 acuosa del agente dispersante. La emulsión de resina en
 10 agua se enfrió a 40°C. Se añadió formalina (0,2%) a la dis-
 persión resultante para impedir el desarrollo de bacterias u
 hongos. La dispersión se filtró luego a través de una tela
 de nylon de 74 micras de abertura de malla. La Tabla I mues-
 tra los resultados de estabilidad a los 7 días utilizando el
 15 agente dispersante de la fórmula (I), y la Tabla II muestra
 los resultados de estabilidad a los 7 días utilizando el agen-
 te dispersante de la fórmula (II).

Tabla I

Ejem- plo.	Agente Dispersante de Fórmu- la (I)			M	% de Sólidos Totales.	% de Sólidos Sedimenta- dos al ca- bo de 7 días	
	R	n	% de grupos CH ₂ CH ₂ O en el anión				
20	3	nonilo	3	30,5	NH ₄ ⁺	37,4	0,5
	4	"	5	42,3	"	38,0	6,3
25	5	"	9	56,9	"	36,9	0,0

Ejem- plo.	Agente Dispersante de Fórmula (I)				% de Sólidos Totales.	% de Sólidos Sedimentados al cabo de 7 días.	
	Nº	R	n	% de grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ en el anión			M
1							
5	6	nonilo	10	59,5	NH_4^+	37,7	0,5
	7	"	11	61,7	"	36,7	1,0
	8	"	12	63,8	"	36,9	0,5
	9	"	13	65,6	"	36,8	1,3
	10	"	15	68,7	"	36,9	1,9
10	11	octilo	5	43,5	"	36,1	1,7
	12	"	7	51,9	"	37,3	1,3
	13	dodecilo	9	53,6	"	36,2	0,3
	14	nonilo	5	42,3	Na^+	37,0	0,0
	15	"	20	74,6	"	36,9	1,3
15	16	"	20	74,6	NH_4^+	36,5	8,5

Tabla II

Ejem- plo.	Agente Dispersante de Fórmula (II)				% de Sólidos Totales.	% de Sólidos Sedimentados al cabo de 7 días	
	Nº	R'	n	% de grupos $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ en el anión			M
20	17	laurilo	16	72,6	NH_4^+	37,4	2,9
	18	mezcla de cetilo y oleílo	10	56,7	"	37,2	1,6

25 El agente dispersante del Ejemplo 18 se preparó a

1 partir de una mezcla de alcohol cetílico y alcohol oleílico.

5 El % de sólidos sedimentados se calculó a partir de un análisis de % de sólidos de la dispersión próxima a la superficie inicialmente y al cabo de los 7 días de permanencia en reposo.

10 Debe entenderse que la descripción que antecede, con inclusión de los ejemplos, es ilustrativa de la invención y no constituye limitación de la misma.

10

15

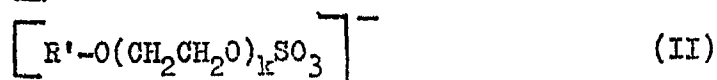
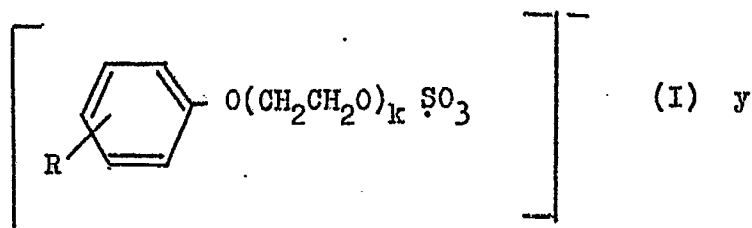
20

25

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20

1ª.- Procedimiento mejorado de inversión para preparación de cola para papel a partir de colofonia reforzada en el que colofonia reforzada fundida y agua que contiene un agente dispersante se mezclan en primer lugar para proporcionar una emulsión en la cual la colofonia reforzada fundida es la fase continua y el agua es la fase dispersa y la emulsión se invierte subsiguientemente por la adición de agua para proporcionar una emulsión en la que el agua es la fase continua y la colofonia reforzada es la fase dispersa, en el que la mejora comprende emplear como agente dispersante uno o más compuestos solubles en agua que proporcionan en solución uno o más aniones de las fórmulas



donde, en la fórmula (I), R es un alcoholilo de cadena normal

o ramificada que contiene desde 4 a 18 átomos de carbono; donde, en la fórmula (II), R' es un alcohol o alcoholeno de cadena normal o ramificada o un cicloalcoholo de anillos condensados que contiene de 10 a 20 átomos de carbono; donde, en las fórmulas (I) y (II), k es un número entero que tiene cualquier valor adecuado determinado por el método que se ha definido anteriormente en esta memoria.

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que el anión de las fórmulas (I) y (II) se deriva de un compuesto soluble en agua que comprende el anión de fórmula (I) ó (II) y cualquier catión adecuado M^{x+} que permitirá una disolución sustancial del compuesto en agua, y en el que x es 1 ó 2.

3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que M^{x+} es un ion de metal alcalino; ion hidrógeno; amonio; mono(hidroxietyl)amonio; di(hidroxietyl)amonio; tri(hidroxietyl)amonio; morfolinio; N-metilmorfolinio; mono(hidroisopropil)amonio; di(hidroxiisopropil)amonio; tri(hidroxiisopropil)amonio; 2-(2-hidroxietyl)etyl amonio; N-etyl amonio, o mezclas de los mismos.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 26% al 70% del mismo es atribuible a los grupos (CH_2CH_2O) .

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª,

en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 26% al 70% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

5 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 26% al 70% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

10 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (I) y en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 40% al 66% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

15 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (I) y en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 40% al 66% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

20 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (I) y en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente 40% a 66% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

25 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (II) y en el que n es un número entero tal que, del

peso molecular del anión, desde aproximadamente el 40% al 66% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

5 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (II) y en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 40% al 66% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

10 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (II) y en el que n es un número entero tal que, del peso molecular del anión, desde aproximadamente el 40% al 66% del mismo es atribuible a los grupos $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$.

15 13ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

20 14ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 99% de colofonia reforzada y
25 desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

nia no reforzada.

5 15ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal manera que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

10 16ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

15 17ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

20 18ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se propor-

25

ciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% a aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% hasta aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

5 19ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

10 20ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal manera que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

15 21ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal manera que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

20

25

5 22ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% hasta aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

10 23ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal modo que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% hasta aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

15 24ª.- El procedimiento de la reivindicación 12ª, en el que la colofonia reforzada fundida tiene mezclada con ella colofonia no reforzada de tal manera que se proporciona una mezcla que comprende, en peso, desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 99% de colofonia reforzada y desde aproximadamente 75% a aproximadamente 1% de colofonia no reforzada.

20 25ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (I) y en el que R es octilo, nonilo, o dodecilo, o mezclas de los mismos.

25

26ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (II) y en el que R' es C₁₂ a C₁₈.

5 27ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el agente dispersante es el compuesto de la fórmula (I) y en el que R es nonilo.

28ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo en ausencia de un coloide protector tal como caseína.

10 29ª.- PROCEDIMIENTO MEJORADO DE INVERSION PARA PREPARACION DE COLA PARA PAPEL A PARTIR DE COLOFONIA REFORZADO.

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

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

Madrid, 10. ENE 1977

P. A.

20 Oscar de Elizaburu
For Poder

25

MPB.-