

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO 21 459.817	10 A2
22	FECHA DE PRESENTACION 16-6-1977	

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
255.071	17-6-76 /	Canadá
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C09J	426.810
54 TITULO DE LA INVENCIÓN		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 426.810 concedida el 25 de Mayo de 1976, por: "Procedimiento para preparar una dispersión acuosa esencialmente estable de material a base de colofonia" /		
71 SOLICITANTE (S)		
HERCULES INCORPORATED		(Aldrich Case No. 32)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos		
72 INVENTOR (ES)		
Paul Harwood Aldrich /		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		(P-66.040)

1 Esta invención se refiere a un nuevo método de preparación de dispersiones acuosas esencialmente estables de un material a base de colofonia en forma finamente dividida.

5 Las dispersiones acuosas preparadas según esta invención tienen utilidad particular en la fabricación de papel encolado, empleándose habitualmente sulfato de aluminio o un agente precipitante similar en asociación con ellos para ayudar a la precipitación del material a base de colofonia sobre las fibras de papel. Las dispersiones de esta invención pueden ser usadas en técnicas de encolado interno y en técnicas de encolado externo. En el encolado interno la dispersión y el sulfato de aluminio se añaden, preferiblemente por separado, a una suspensión acuosa de 10 fibras para la fabricación de papel en diversas fases antes de la formación de las hojas, y, en el encolado externo, se forma primeramente el conjunto de hojas de papel y seguidamente se trata mediante métodos conocidos, con la dispersión acuosa proporcionando papel encolado. Las dispersiones acuosas preparadas según esta invención pueden ser usadas para preparar productos de papelería, tales como bobinas de papel continuo, que tienen resistencia mejorada a la penetración por el agua y tinta acuosa.

15 Conforme a esta invención, se proporciona un procedimiento para preparar una dispersión acuosa esencialmente estable de un material a base de colofonia adaptada en particular para usar en el encolado de fibras celulósicas para la fabricación de papel.

20 El procedimiento consiste esencialmente en 25
30 homogeneizar una dispersión acuosa inestable calentada que

1 contiene agua, un material a base de colofonia y un agente dispersante aniónico.

5 En la técnica son conocidos agentes dispersantes aniónicos. Al llevar a cabo esta invención el agente dispersante aniónico preferido es un jabón, tal como el jabón de sodio, de un material a base de colofonia tal como el material a base de colofonia de que está compuesta la dispersión. Otros agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen emulgentes sintéticos tales como las sales de ácidos alcohilaril-sulfónicos, sales de ácidos naftalensulfónico condensados, sales de ésteres dialcohílicos del ácido sulfosuccínico, sales de hemiésteres alcohílicos del ácido sulfúrico y sales de hemiésteres de alcoholfenoxi (polietileno xi)etanol del ácido sulfúrico.

15 En el caso del alcohilaril-sulfonato el grupo alcoholilo puede ser lineal o ramificado con diez a dieciocho átomos de carbono. Pueden ser usadas mezclas diversas de estos alcohilaril-sulfonatos. El grupo arilo preferido es el fenilo. Alcohilbencenosulfonatos de sodio que son especialmente útiles, se encuentran disponibles en el comercio bajo una diversidad de nombres registrados, incluyendo Ultrawet D.S. (Arco Chemical Co.). Sales de ácidos naftalensulfónicos condensados se encuentran asimismo disponibles bajo diversos nombres registrados, incluyendo Tamol S.N. (Rohm and Haas Co.) y Stepantan A (Stepan Chemical Co.).

25 En el caso de las sales de ésteres dialcohílicos del ácido sulfosuccínico los grupos alcoholilo pueden incluir ciclohexilo, hexilo, isobutilo, octilo, pentilo y tridecilo. En el caso de las sales de hemiésteres alcohíli

1 cos del ácido sulfúrico, el grupo alcoholilo puede tener de
diez a dieciocho átomos de carbono. En el caso de las sa-
les de hemiésteres de alcoholifenoxi(polietilenoxi)etanol del
ácido sulfúrico el grupo alcoholilo preferido es el grupo no
5 nilo obtenido en la trimerización de propileno. El conte-
nido de polioxietileno puede estar comprendido por término
medio entre uno y veinte moles por mol, pero se prefiere un
promedio de cuatro a doce. La cantidad de emulgente sin-
tético usado puede estar comprendida entre 1 y 5%, prefi-
10 riéndose de 1,5% a 2,5% basado en el material a base de
colofonia.

Cuando se usan emulgentes sintéticos distintos
de los alcoholilaril-sulfonatos es importante no mantener
la solución acuosa, la dispersión inestable o la emulsión
15 acabada, a una temperatura superior a 100°C. durante más
de algunos minutos ya que de otro modo el emulgente puede
ser destruido por hidrólisis. Por consiguiente, es desea-
ble el uso de un procedimiento continuo de calentamiento,
emulsificación y enfriamiento rápido.

20 Los materiales a base de colofonia empleados
pueden estar constituidos, en peso, por una cantidad com-
prendida entre 0% y aproximadamente 95% de colofonia y
entre 100% y aproximadamente 5% de un producto de reacción
aducto de colofonia y un compuesto ácido que contiene el
25 grupo $\begin{array}{c} -C=C-C=O \\ | \quad | \quad | \end{array}$, estando comprendida la cantidad de compues-
to ácido en el aducto entre el 1% y aproximadamente el 20%
del peso total de sólidos.

30 Como se ha indicado antes, el agente dispersan-
te aniónico preferido empleado es un jabón o sal del ma-
terial a base de colofonia. Así, en la realización prefe-

1 rida de esta invención, se encontrará presente una cantidad
relativamente pequeña del material a base de colofonia como
jabón o sal del mismo que sirve como el agente dispersante
aniónico. Aun cuando no es necesario, pueden incluirse si
5 se desea otros agentes dispersantes aniónicos.

Así pues, se encontrará presente o bien una
pequeña cantidad de colofonia saponificada o una pequeña can-
tidad de aducto de colofonia saponificada o una pequeña
cantidad de ambos. La cantidad de material a base de colo-
10 fonia saponificada presente, representada como un porcenta-
je de grupos carboxilo disponibles saponificados, está com-
prendida entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 20%;
y de preferencia entre aproximadamente 4% y aproximadamen-
te 10%. El contenido preferido de los sólidos de la dis-
15 persión estará comprendido, en peso, entre 0% y aproximada-
mente 85% de colofonia y entre 100% y aproximadamente 15%
de aducto de colofonia, estando comprendida la cantidad de
compuesto ácido en el aducto entre aproximadamente 4% y apro-
ximadamente 8%, y la cantidad de material a base de colofonia
20 saponificada presente, representada como porcentaje de
grupos carboxilo disponibles saponificados, entre aproxi-
madamente 4% y aproximadamente 10%.

Un modo conveniente de preparar la disper-
sión acuosa inestable es mezclar juntamente la cantidad
25 deseada de agua, la cantidad deseada de material a base de
colofonia, y un material alcalino, tal como el hidróxido
de sodio, en una cantidad suficiente para formar la canti-
dad deseada de material a base de colofonia saponificada.

No es necesario que el material a base de
30 colofonia saponificada sea formado in situ. Puede prepararse

1 se, si se desea, antes de la preparación de la dispersión
acuosa inestable. Así, por ejemplo, puede prepararse una
dispersión acuosa inestable mezclando juntamente el agua,
el material a base de colofonia, y un material a base de
5 colofonia saponificada tal como, por ejemplo, la sal de
sodio de la colofonia en forma de aducto, en una cantidad
suficiente para proporcionar una dispersión acuosa inestable
que contiene los ingredientes en las cantidades anteriores.
Este procedimiento puede ser usado cuando se usan otros
10 agentes dispersantes aniónicos. Así pues, por ejemplo, an-
tes de la homogeneización, se prepara una dispersión acuosa
inestable mezclando juntamente agua, material a base de co-
lofonia y agente dispersante aniónico.

Después de preparar la dispersión acuosa
15 inestable, se calienta a una temperatura comprendida entre
aproximadamente 150°C y aproximadamente 180°C. Se recomien-
da su agitación durante el tiempo necesario para alcanzar la
temperatura requerida. La dispersión calentada se somete
después a una fuerza de cizalla extremada con lo que se pro-
20 porciona una dispersión acuosa esencialmente estable. La
fuerza de cizalla extremada se consigue convenientemente
por medio de un homogeneizador. Así pues, pasando la mez-
cla calentada por lo menos una vez a través de un homoge-
neizador bajo una presión del orden de aproximadamente 140
25 kg/cm². man. y aproximadamente 560 kg/cm². man. puede obte-
nerse una dispersión esencialmente estable.

La emulsión acuosa se enfría seguidamente
proporcionando las nuevas dispersiones de esta invención.
Puede llevarse a cabo enfriamiento usando cualquier medio
30 normal, pero se prefiere que la emulsión sea introducida en

1 un circuito de enfriamiento y se enfríe rápidamente. Este
circuito está constituido por producto emulsinado enfriado
a través de un cambiador de calor. La presión del circuito
se mantiene lo suficientemente alta para evitar la ebulli-
5 ción instantánea del producto.

Algunas partículas pueden formar aglomerados
densos que pueden sedimentarse eventualmente de la disper-
sión después de un período de tiempo. Estas pueden sepa-
rarse fácilmente, si se desea, del resto de la dispersión
10 esencialmente estable, por filtración, decantación o mo-
diante otros medios conocidos en la técnica.

Las partículas que constituyen la fase dispersa
son relativamente pequeñas y poseen un tamaño de partícula
comprendido entre aproximadamente 0,01 micras y aproxima-
15 damente 1 micra. Por lo menos aproximadamente el 90% en
peso de las partículas suspendidas tienen un tamaño de
partículas menor de aproximadamente 0,5 micras.

Cuando se emplea colofonia como parte del mate-
rial a base de colofonia puede ser cualquiera de los tipos
20 de colofonia disponibles en el comercio tales como colofonia
de madera, colofonia de goma, colofonia de "aceite de
tall" y sus mezclas, en su estado crudo o refinado. Pue-
den ser usadas colofonias parcialmente hidrogenadas o co-
lofonias hidrogenadas sustancialmente en su totalidad, que
25 hayan sido tratadas para inhibir la cristalización, tal
como por tratamiento térmico o por reacción con formaldehí-
do, así como mezclas de las mismas.

El producto de reacción aducto de colofonia y un
compuesto ácido que contiene el grupo $-C=C-C=O$ se obtiene
30 haciendo reaccionar colofonia y el compuesto ácido a tem-

1 peraturas elevadas comprendidas entre aproximadamente 150°C
y 210°C. Métodos de preparación de estos productos de
reacción aductos se describen en las Patentes de Estados
Unidos 2.628.918 y 2.684.300. Estos productos de reacción
5 aductos se denominan frecuentemente en la técnica, produc-
tos de reacción de Diels-Alder. Los productos de reacción
aductos se denominan a veces en la Memoria, más adelante,
"aductos de colofonia", "aductos" y "colofonia reforzada".

Ejemplos de compuestos ácidos que contienen el
10 grupo $\begin{matrix} -C=C-C=O \\ | \quad | \quad | \end{matrix}$ que pueden ser usados para preparar los
aductos incluyen los ácidos orgánicos polibásicos α , β -
-insaturados y sus anhídridos conocidos, ejemplos especí-
ficos de los cuales incluyen ácido fumárico, ácido maleico,
ácido acrílico, anhídrido maleico, ácido itacónico, anhídri-
15 do itacónico, ácido citracónico y anhídrido citracónico.

La colofonia usada para preparar el aducto pue-
de ser cualquiera de los tipos de colofonia disponible
comercialmente tales como colofonia de madera, colofonia
de goma, colofonia de "tall oil", y sus mezclas, en su
20 estado crudo o refinado. Pueden ser usadas colofonias hi-
drogenadas así como también colofonias tratadas para inhi-
bir la cristalización. Asimismo, es posible emplear un
aducto que haya sido hidrogenado de modo substancialmente
completo después de la formación del aducto.

25 Materiales alcalinos adecuados capaces de formar
una sal con colofonia y aductos de colofonia incluyen los
materiales básicos habituales inorgánicos y orgánicos em-
pleados para formar una colofonia saponificada o un aducto
de colofonia saponificada. Ejemplos de tales materiales
30 incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido

1 de potasio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato
nato de potasio, amoniaco y aminas solubles en agua tales
como morfolina, etilamina, n-propilamina y n-butilamina.
Los materiales alcalinos preferidos son el hidróxido de
5 potasio y el hidróxido de sodio.

Según se ha indicado anteriormente, pueden usarse
sales o jabones obtenidos por reacción de colofonia o de
un aducto de colofonia y un material alcalino para prepara-
10 rar la dispersión acuosa inestable, así como también otros
agentes dispersantes aniónicos, si se desea. El jabón de
sodio de colofonia en forma de aducto, es un ejemplo de
una sal o un jabón tales y puede ser preparado añadiendo
una solución acuosa caliente de hidróxido de sodio a colo-
15 fonia en forma de aducto, fundida, y manteniendo la tempe-
ratura de la masa de reacción en aproximadamente 110°C,
hasta que la reacción es substancialmente completa.

Los materiales a base de colofonia de los que
está constituida la dispersión, pueden proceder de la mis-
ma fuente de colofonia o de fuentes de colofonia diferen-
20 tes. Así pues, por ejemplo, el componente de colofonia
puede ser una mezcla de colofonia de madera hidrogenada de
modo substancialmente completo y colofonia de madera sin
refinar, el componente aducto puede ser un aducto de colo-
fonia de madera sin refinar y ácido fumárico, y el material
25 saponificado que actúa como agente dispersante puede ser la
sal de sodio de un aducto fumárico de colofonia de goma.
Como otro ejemplo, el componente de colofonia puede ser
colofonia de "aceite de tall", el componente aducto puede
ser el aducto de colofonia de madera y anhídrido maleico,
30 y el material saponificado puede ser la sal de potasio o

1 jabón del aducto maléico de colofonia de "aceite de tall".
Todavía como otro ejemplo, el componente de colofonia pue-
de ser una mezcla de colofonia de madera parcialmente hidro-
5 genada y colofonia de "aceite de tall", el componente aduc-
to puede ser el aducto de colofonia de madera parcialmente
hidrogenada y ácido fumárico, y el material saponificado
puede ser la sal de potasio de la colofonia de madera hi-
drogenada en forma de aducto. Otras y diversas combinacio-
nes de los componentes resultarán evidentes para los exper-
10 tos en la técnica.

La cantidad de material saponificado, es decir,
la cantidad de la sal de aducto de colofonia, presente en
la suspensión acuosa que actúa como agente dispersante,
será aquélla que proporcione la dispersión estable desea-
15 da. La cantidad de material saponificado presente se ex-
presa como tanto por ciento del número total de grupos car-
boxilo (-COOH) disponibles, primitivamente presentes, que
han reaccionado para formar la sal (a la que se denomina
frecuentemente en la técnica como "el jabón"), tal como,
20 por ejemplo, la sal de sodio (-COONa). Por conveniencia,
este valor se indica en los ejemplos de trabajo como el
"grado de saponificación". Por ejemplo, en los ejemplos
un "grado de saponificación de 4%" indica que de los gru-
pos carboxilo primitivamente disponibles, el 4% de los mis-
25 mos ha reaccionado con álcali o ha sido saponificado con
álcali. El grado de saponificación puede variar entre
0,5% y 20%; sin embargo, se prefiere que se encuentre com-
prendido entre aproximadamente 4% y aproximadamente 10%.
Puede apreciarse que los ácidos de que está constituida la
30 colofonia tienen un grupo carboxilo disponible. En el caso

1 en que la colofonia haya sido hecha reaccionar con un com-
puesto ácido, según se ha especificado anteriormente, para
proporcionar una colofonia reforzada o una colofonia en
5 forma de aducto, el producto de reacción puede tener gru-
pos carboxilo disponibles adicionales proporcionados por
el compuesto ácido hecho reaccionar.

Así pues, el procedimiento de esta invención
consiste esencialmente en homogeneizar bajo una presión com-
prendida entre aproximadamente 140 kg/cm². man. y aproxima-
10 damente 560 kg/cm². man. una dispersión acuosa inestable
calentada a una temperatura comprendida entre aproxima-
damente 125°C y aproximadamente 180°C, preferiblemente entre
aproximadamente 130°C-160°C, cuya dispersión acuosa consta
esencialmente, en peso, desde aproximadamente 50% a apro-
15 ximadamente 75% de agua y entre aproximadamente 25% y
aproximadamente 50% de sólidos, estando constituidos esen-
cialmente los sólidos, en peso, por 0% a aproximadamente
95% de colofonia y por 100% a aproximadamente 5% de un
producto de reacción aducto de colofonia y un compuesto
20 ácido que contiene el grupo $\begin{array}{c} -C=C-C=O \\ | \quad | \quad | \end{array}$, estando comprendida
la cantidad de compuesto ácido en el aducto entre aproxi-
madamente 1% y aproximadamente 20% del peso total de só-
lidos, saponificándose una cantidad relativamente pequeña
del material a base de colofonia, estando comprendida su
25 cantidad representada como porcentaje de grupos carboxilo
disponibles del material a base de colofonia saponificada,
entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 20%.

En los ejemplos siguientes todas las partes y
porcentajes son en peso a menos que se especifique de otro
30 modo.

1 El ejemplo 1 ilustra la preparación de un aducto de colofonia.

Ejemplo 1

5 Se somete a formación de aducto a temperatura elevada, ácido fumárico, 160 partes, con colofonia fundida de "aceite de tall" (840 partes). El ácido fumárico se disuelve en la colofonia de "aceite de tall" fundida y reacciona proporcionando una masa de reacción. La masa
10 de reacción o producto, después de que substancialmente la totalidad del ácido fumárico ha reaccionado con la colofonia de "aceite de tall", se deja enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). La masa de reacción es una mezcla constituida por colofonia sin reaccionar y producto de reacción o aducto de colofonia-ácido fumárico. El
15 producto de reacción contiene 16% de ácido fumárico, substancialmente la totalidad del cual ha sido hecho reaccionar. El producto de reacción tiene un índice de acidez de 240.

20 Los ejemplos siguientes ilustran la invención usando como agente dispersante aniónico un jabón de un material a base de colofonia.

Ejemplo 2

25 Aproximadamente 1940 partes de colofonia de madera, aproximadamente 1160 partes de un aducto preparado conforme al Ejemplo 1, 4290 partes de agua y 370 partes de solución acuosa al 10% de hidróxido de sodio, se mezclan y calientan a una temperatura de 175°C aproximadamente. La mezcla
30 resultante calentada se hace pasar a través de un homo

1 geneizador a 210 kg/cm². man. para formar una dispersión
que se enfría inmediatamente a temperatura ambiente hacién-
dola pasar a través de un circuito de enfriamiento rápido.
La dispersión resultante tiene buena estabilidad y posee
5 un contenido de sólidos de aproximadamente 40%. Aproxima-
damente el 6% del peso de los sólidos es ácido fumárico en
forma de aducto. El grado de saponificación es de 7.1%.

Ejemplo 3

10 Aproximadamente 3000 partes de un aducto de 6%
de ácido fumárico con colofonia de "aceite de tall" tratada
con formaldehído, 4730 partes de agua y 740 partes de so-
lución acuosa al 10% de hidróxido de sodio, se mezclan y
calientan a una temperatura de aproximadamente 170°C. La
15 mezcla calentada resultante se hace pasar a través de un
homogeneizador a 210 kg/cm². man. para formar una disper-
sión que se enfría inmediatamente a temperatura ambiente
haciéndola pasar a través de un circuito de enfriamiento
rápido. La dispersión resultante tiene buena estabilidad
20 y posee un contenido de sólidos de aproximadamente 35%.

Aproximadamente el 6% del peso de sólidos es ácido fumárico
en forma de aducto. El grado de saponificación es de 15%.

La eficacia de encolado de cada una de las sus-
pensiones acuosas de los Ejemplos 2 y 3 fue ensayada pre-
parando hojas de prueba usando cantidades variables de só-
25 lidos de cola. Para preparar las hojas de prueba se sus-
pendió pasta kraft blanqueada Rayonier en agua dura normal
y se batió hasta 750 ml de refinado S-R en un batidor cí-
clico de Noble y Wood. Se hicieron adiciones de cola a
30 porciones de 2 litros de la suspensión batida que había sido

1 diluida hasta 2,5% en peso de sólidos. Se añade sulfato
de aluminio suficiente a cada suspensión encolada para pro-
porcionar un pH de aproximadamente 4,5, y la suspensión se
diluye después hasta obtener una consistencia de 0,27% en
5 el dosificador, usando agua de dilución de sulfato de alu-
minio-ácido.

El agua de dilución se prepara reduciendo el pH de
agua de dureza moderada a 5,0 con ácido sulfúrico, y añá-
diendo después sulfato de aluminio suficiente para propor-
10 cionar 5 p.p.m. de aluminio soluble. Porciones de un litro
de suspensión de pasta de dosificador se diluyen posterior-
mente con agua de dilución de sulfato de aluminio-ácido has-
ta una consistencia en el marco de molde de 0,025% con
objeto de formar hojas de prueba con un peso básico de 18,1
15 kg (resma de 500 hojas de 60 cm x 90 cm) usando un aparato
de fabricación de hojas de Noble y Wood. Se emplea un sis-
tema acuoso blanco cerrado. Las hojas formadas se prensan
en húmedo hasta un contenido de sólidos de 33% y después
se secan a 115°C sobre un secador de tambor de vapor. Todas
20 las hojas de prueba se acondicionan durante dos días a 22°C
y 50% de humedad relativa y se ensayan en este medio. La
resistencia a la penetración por Tinta de Ensayo nº 2 se
determina mediante el uso de un Ensayador de Encolado Her-
cules. El tiempo necesario para la penetración de la tinta
25 y reducir la reflectancia de la luz al 80% del valor inicial
de la hoja se usa para represetar el grado de encolado.

La Tabla I que figura a continuación indica los
resultados fotométricos de encolado para los encolados de
los ejemplos, a una concentración de cola de 0,5%. La con-
30 centración de cola es en peso y está basada en el peso de la

1 pasta seca. Así pues, por ejemplo, una concentración de cola de 0,5% indica que se añade 0,5% del peso del contenido de sólidos de la suspensión acuosa del ejemplo especificado, basado en el peso de la pasta seca.

5 Tabla I

Resultados fotométricos de encolado en función de la concentración de cola

<u>Cola del Ejemplo</u>	<u>0,5%</u>
2	130
3	120

10 Como se ha indicado anteriormente, pueden ser usados agentes dispersantes aniónicos distintos de los basados en colofonia. El límite superior de la cantidad de tales agentes dispersantes aniónicos es crítica ya que un exceso puede tener un efecto adverso sobre el encolado y varía según el efecto del agente de dispersión particular. Puede usarse tanto como 5% (basado en la cantidad de material a base de colofonia) de agente de dispersión, aun cuando el límite superior será, de preferencia, 2,5%. El límite inferior es aquel que proporciona una dispersión estable con partículas de tamaño comprendido entre 0,1 y 1 micra. La cantidad mínima para este requisito es aproximadamente de 1%, aun cuando en la mayoría de los casos proporcionará mejores resultados 1,5%. Cuando el agente de dispersión se usa en combinación con un agente de dispersión a base de colofonia, puede usarse una cantidad tan pequeña como 0,1%.

25 Los ejemplos siguientes ilustran el uso de otros agentes dispersantes aniónicos.

30

Ejemplo 4

Se mezclan aproximadamente 1000 partes de aducto de 7,5% de ácido fumárico y colofonia de "aceite de tall" tratada con formaldehído, 1425 partes de agua y 75 partes de Ultrawet 30DS (30% de sólidos de alcohol-bencenosulfonato de sodio lineal) y se calienta a una temperatura de 170°C aproximadamente. La mezcla calentada resultante se hace pasar a través de un homogeneizador a 294 kg/cm². man. para formar una dispersión que seguidamente se enfría con rapidez a temperatura ambiente. La dispersión resultante tiene buena estabilidad y posee un contenido de sólidos de aproximadamente 40%.

Ejemplo 5

Aproximadamente 1000 partes de aducto de 7,5% de ácido fumárico con colofonia de "aceite de tall" tratada con formaldehído, 1800 partes de agua y 57 partes de Ultrawet 30DS se mezclan y calientan a una temperatura de aproximadamente 180°C. La mezcla calentada resultante se hace pasar a través de un homogeneizador a 175 kg/cm². man. para formar una dispersión que a continuación se enfría rápidamente a temperatura ambiente. La dispersión resultante tiene buena estabilidad y posee un contenido de sólidos de aproximadamente 35%.

Ejemplo 6

Aproximadamente 1000 partes de aducto de 6% de ácido fumárico con colofonia de "aceite de tall" tratada con formaldehído, 925 partes de agua y 85 partes de Ultrawet 30DS se mezclan a una temperatura de aproximadamente 170°C. La mezcla calentada resultante se hace pasar a través de un

1 homogeneizador a 210 kg/cm². man. para formar una disper-
sión que a continuación se enfría rápidamente a temperatura
ambiente. La dispersión resultante tiene buena estabilidad
y posee un contenido de sólidos de aproximadamente 50%.

5 Ejemplo 7

Una solución al 1% de Tamol SN (sal de sodio
naftilensulfónico condensado) en agua desionizada, se bom-
bea a la velocidad de 2100 partes por minuto a través de un
cambiador de calor para calentarla bajo presión a una tem-
10 peratura de 170°C, y después pasa a un mezclador intercála-
do en la conducción al que se bombea también a la velocidad
de 1400 partes por minuto colofonia de madera en forma de
aducto, fundida, (conteniendo 6% de ácido fumárico) que se
precalentó a 170°C. Esta mezcla se hace pasar a través de
15 un homogeneizador Manto-Gaulin que funciona a una tempera-
tura de 170°C y una presión de 280 kg/cm². man. La emul-
sión así formada se enfría rápidamente a una temperatura in-
ferior a 80°C introduciéndola en una corriente en circula-
ción de emulsión previamente enfriada. El tiempo durante el
20 que la solución de Tamol SN y la emulsión de colofonia se
mantuvieron por encima de 80°C fue inferior a tres minutos.
El contenido de sólidos de la emulsión estable así formada
es aproximadamente 40%.

25 Ejemplo 8

Una solución al 1,25% de Duponol ME (duPont Co.,
laurilsulfato sódico) en agua desionizada, se bombea a una
velocidad de 80 partes por minuto a través de un cambiador
de calor para calentarla, bajo presión, a una temperatura
de aproximadamente 150°C y después se hace pasar a un mez-
30 clador intercalado en la conducción, al que también se

1 bombean 40 partes por minuto de colofonia en forma de aduc-
to, fundida, que había sido calentada a aproximadamente
165°C. La colofonia en forma de aducto usada es un aducto
de 6% de ácido fumárico con colofonia de "aceite de tall"
5 tratada con formaldehído. Esta mezcla se hace pasar a tra-
vés de un homogeneizador Manton-Gaulin, siendo la tempera-
tura de 160°C aproximadamente y la presión de 210 kg/cm².
man. La emulsión se enfría rápidamente a una temperatura
inferior a 80°C haciéndola pasar a través de un cambiador
10 de calor. El tiempo de contacto durante el que la solución
acuosa y la emulsión están por encima de 80°C es de dos
minutos aproximadamente. El contenido de sólidos de la emul-
sión estable así formada es de 35% aproximadamente.

Ejemplo 9

15 Una emulsión al 1,1% de Aerosol OT (American
Cyanamid, éster dioctílico del ácido sodio-sulfosuccínico)
en agua desionizada se usa como emulgente, usando por otra
parte los materiales y el procedimiento del Ejemplo 7. Se
forma una emulsión estable con un contenido de sólidos de
20 aproximadamente 40%.

Ejemplo 10

Una solución acuosa al 2,5% de Alipol C0436
(GAF Corp., 58% de sal amónica del éster sulfato de un
alcoholfenol-poli(etilenoxi)etanol) se usa como emulgente,
25 usando por otra parte los materiales y el procedimiento del
Ejemplo 7. Se forma una emulsión estable con un contenido
de sólidos de 40% aproximadamente.

Ejemplo 11

Una solución que contenía 0,5% de hidróxido de
30 sodio y 0,2% de Duponol ME en agua desionizada, se usa como

1 la fase acuosa en el procedimiento del Ejemplo 7. Se obtiene una emulsión estable con un contenido de sólidos de aproximadamente 40%.

Ejemplo 12

5 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 2 excepto que se añaden 31 partes de Ultrawet 30DS a la solución de hidróxido de sodio. Se obtiene una emulsión estable con un contenido de sólidos de 48%.

Ejemplo 13

10 Una solución al 1,5% de Duponol WAQE (duPont Co., laurilsulfato sódico) en agua desionizada, se bombea a la velocidad de 100 p.p.m. a través de un cambiador de calor para calentarla bajo presión, a una temperatura de aproximadamente 140°C y después pasa a un mezclador intercalado
15 en la conducción al que se bombea también a la velocidad de 50 p.p.m. a aproximadamente 165°C, una colofonia de "aceite de tall" en forma de aducto, fundida, (que contenía 2,75% de formaldehído reaccionado y 8% de ácido fumárico reaccionado). Esta mezcla se hace pasar a un homogeneizador mantenido a
20 una temperatura de aproximadamente 155°C e inmediatamente a una corriente en circulación de emulsión previamente enfriada, para enfriar inmediatamente la emulsión a una temperatura inferior a 60°C. El contenido de sólidos de la emulsión estable resultante era de 35% aproximadamente.

Ejemplo 14

25 Se usa una solución al 3% de Duponol WAQE en agua desionizada para emulsionar la colofonia en forma de aducto utilizada en el Ejemplo 13 y usando la misma técnica, excepto que se emplearon partes iguales de la solución y de
30 resina fundida. Se obtiene una emulsión estable con un con-

1 tenido de sólidos de aproximadamente 51%

Para determinar la eficacia de encolado de la suspensión acuosa de los Ejemplos 4 a 14, se efectuaron experimentos de encolado superficial usando papel kraft blan-

5 quedado (18,1 kg por 500 hojas de 60 cm x 90 cm) preparada a pH 6,5 con 0,5% de sulfato de aluminio añadido. Las hojas fueron tratadas usando una pequeña prensa de encolar horizontal de laboratorio, añadiendo muestras de las suspensiones acuosas diluidas a aproximadamente 0,29%, al estrecha-

10 miento de la prensa de encolar y haciendo pasar hojas de papel a través de la solución antes de ser exprimidas por los rodillos de la prensa de encolar. Bajo estas condiciones las hojas captaron aproximadamente 70% de su peso de solución de la prensa de encolar obteniéndose aproximadamente

15 0,2% de cola aplicada a la hoja. Las hojas encoladas fueron secadas aproximadamente 20 segundos en un secador de tambor de laboratorio con la temperatura de la superficie en aproximadamente 93°C. Las hojas fueron envejecidas cuatro días después y se ensayaron usando solución de en-

20 sayo número dos con el Ensayo de Encolado Hércules a 80% de reflectancia. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	Cola del Ejemplo	Ensayo de encolado Hércules
		<u>Resultados en segundos</u>
25	4	130
	5	136
	6	115
	7	131
	8	141
30	9	118

(cont.)

Cola del Ejemplo	Ensayo de encolado Hércules
	<u>Resultados en segundos</u>
10	112
11	138
12	133
13	125
14	110

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:


1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 426.810 concedida el 25 de Mayo de 1976 por: "Procedimiento para preparar una dispersión acuosa esencialmente estable de un material a base de colofonia" que está adaptada para usar en el encolado de fibras celulósicas para fabricar papel que comprenden homogeneizar bajo

1 una presión comprendida entre aproximadamente 140 kg/cm².
man. y aproximadamente 560 kg/cm². man, y a una temperatura
comprendida entre aproximadamente 125°C y aproximadamente 180°C,
una dispersión acuosa inestable que contiene, en peso, en-
5 tre aproximadamente 25% y aproximadamente 50% de sólidos, es-
tando constituidos esencialmente los sólidos, en peso, por
una cantidad comprendida entre 0% y aproximadamente 95% de
colofonia y entre 100% y aproximadamente 5% de un producto
de reacción aducto de colofonia y un compuesto ácido que con-
10 tiene el grupo -C=C-C=O , estando comprendida la cantidad de
compuesto ácido que forma parte del aducto entre aproxima-
damente 1% y aproximadamente 20% del peso total de sólidos,
llevándose a cabo el procedimiento se lleva a cabo en pre-
sencia de un agente dispersante aniónico.

15 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, carac-
terizadas además porque el agente dispersante aniónico es
un material a base de colofonia saponificada, estando com-
prendida la cantidad del mismo representada como porcenta-
je de grupos carboxilo disponibles del material a base de
20 colofonia saponificada, entre aproximadamente 0,5% y apro-
ximadamente 20%.

25 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, carac-
terizadas además porque el agente dispersante aniónico es
un emulgente sintético, estando comprendida la cantidad
de agente dispersante aniónico entre aproximadamente 1% y
aproximadamente 5%, basada en los sólidos de la emulsión.

4ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, ca-
racterizadas además porque la cantidad de agente dis-
persante aniónico está comprendida entre aproximadamente
1,5% y aproximadamente 2,5%.



1 5ª.- Mejoras según la reivindicación 2ª,
caracterizadas además porque el contenido de sólidos está
comprendido entre aproximadamente 30% y aproximadamente 50%,
y el contenido de agua está comprendido entre aproxima-
5 mente 70% y aproximadamente 50%.

 6ª.- Mejoras según la reivindicación 5ª,
caracterizadas además porque los sólidos están constitui-
dos esencialmente, en peso, por una cantidad comprendida
entre 0% y aproximadamente 85% de colofonia y entre 100%
10 y aproximadamente 15% de producto de reacción aducto; en
el que la cantidad de compuesto ácido en forma de aducto
está comprendida entre aproximadamente 4% y aproximadamen-
te 8%.


 7ª.- Mejoras según la reivindicación 6ª,
15 caracterizadas además porque la cantidad del material a
base de colofonia saponificada está comprendida entre
aproximadamente 4% y aproximadamente 10%.

 8ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª,
en las que el agente dispersante aniónico es una sal de
20 un ácido alcohilaril-sulfónico.

 9ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, en
las que el agente dispersante aniónico es una sal de un
hemiéster alcohílico del ácido sulfúrico.

 10ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª,
25 en las que el agente dispersante aniónico es una combina-
ción de un material a base de colofonia saponificada y un
emulgente sintético.

 11ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE
LA PATENTE PRINCIPAL Nº 426.810 CONCEDIDA EL 25 DE MAYO
DE 1.976 POR: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA DISPERSION



1 ACUOSA ESENCIALMENTE ESTABLE DE MATERIAL A BASE DE COLOFO
NIA.

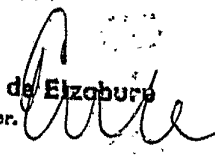
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 JUN 1977

P.A.

Oscar de Elizaburo
Por Poder.



10

15

20

25

