



ESPAÑA

10 ES 11 21 22	NUMERO 488537	10 A1 FECHA DE PRESENTACION 13 FEB. 1980

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 29 05 764.5	32 FECHA 15.2.1979	33 PAIS ALEMANIA
CADUCADO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 8/00; D21H 3/38	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la preparación de copolimerizados conteniendo grupos hidroxilo."
--

71 SOLICITANTE (S) CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad alemana)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 4370 MARL 1 (Alemania Fed.) Lipper Weg 200
--

72 INVENTOR (ES) 1) Felix SCHULDE 2) Karl PETERLEIN 3) Klaus DIEDRICH
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. Carlos Roeb Ungeheuer.
--

1 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de copolimerizados conteniendo grupos de hidroxilo, en base de dicitopentadieno y anhídrido de ácido maléico. Estos copolimerizados se utilizan como medios para encolar la superficie del papel.

5 En la memoria de la patente de los EE.UU. 31 88 303 se describen productos, que se obtienen en la reacción de ácidos di o tricarbónicos α, β -insaturados, especialmente de anhídrido de ácido maléico, con dicitopentadieno a temperaturas por debajo de 115°C, en presencia de iniciadores radicales en un disolvente inerte. La temperatura se limita aproximadamente a 115°C para evitar una dedimerización de dicitopentadieno en ciclopentadieno con una subsiguiente reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y anhídrido de ácido maléico. Pueden emplearse como disolventes, hidrocarburos aromáticos, respectivamente alifáticos, como por ejemplo benzol, toluol, xilol, hexano, heptano o dicitopentadieno excedente. Además de estos disolventes también pueden utilizarse éteres, como dioxano o cetonas, pero tiene que precipitarse de ello al producto de reacción con un hidrocarburo.

10
15
20 Entran en consideración, como iniciadores radicales, compuestos del grupo de los peróxidos orgánicos, hidroperóxidos, oximas, nitrilos y compuestos azoaromáticos y diazoaromáticos en tanto que, por debajo de la temperatura de reacción, previamente dada, presenten una velocidad de descomposición suficientemente alta para iniciar la reacción y para mantenerla en marcha.

25
30 Pueden mencionarse como iniciadores radicales preferidos, azobisisobutironitrilo, laurilperóxido, benzoilperóxido, 1-

1 azocióhexancarbonitrilo, así como t-butilperbenzoato.

Los productos obtenidos por la reacción representan polvos -
frágiles, que no se funden hasta una temperatura de 300°C, -
sino que empiezan a descomponerse por encima de este valor,
Por ello se diferencian claramente de productos, que se han
5 obtenido por la reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y anhídrido de ácido maléico y que se funden en un alcance entre 30°C y claramente por debajo de 300°C.

Además se describe en la memoria expositiva de patente alemana 27 27 510 la utilización de sales amoniacales, solubles en
10 agua, de tales copolimerizados de dicitlopentadieno y anhídrido de ácido maléico como medios para encolar papel. La utilización de tales colas de papel sintéticas para el encolado superficial hace posible una aplicación sin adición de sales metálicas. Los copolimerizados, allí indicados, tienen la ventaja
15 frente a otros copolimerizados de ácidos carboxílicos insaturados y compuestos etilénicamente insaturados que se emplean como medios encoladores de papel, el que pueden utilizarse directamente como copolimerizado, respectivamente como sal de copolímero y no tienen que transformarse primeramente
20 como derivados, como por ejemplo, semiamidas, imidas, semiésteres, etc. Además de ello, los valores de encolado conseguidos son muy buenos. Es inconveniente en estos copolimerizados mencionados en la memoria expositiva alemana 27 27 510, de dicitlopentadieno y anhídrido de ácido maléico su difícil solubilidad en lejías de álcali acuosas (por debajo de 0,5%).
25 Por lo tanto, tienen que disolverse en soluciones de amoníaco acuosas. Por ello se limitan sus posibilidades de aplicación si, por razones de la técnica de trabajo, respectivamente -
30

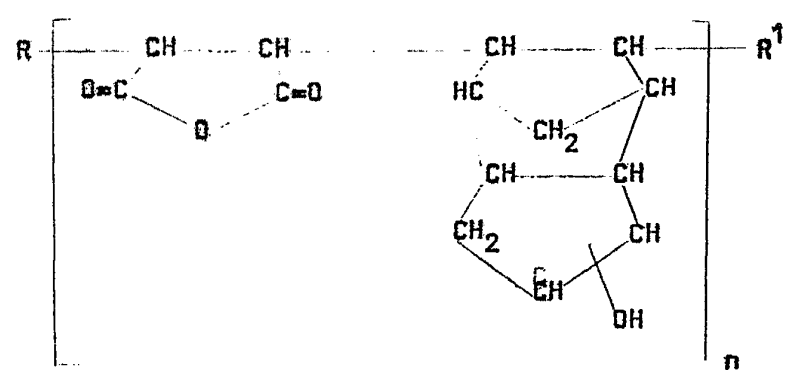
1
5
10
15
20
25
30

fisiológicas, tiene que renunciarse a la utilización de amoníaco.

En el presente invento se describen copolimerizados conteniendo grupos hidroxilo, en base de diciticlopentadieno y anhídrido de ácido maléico, junto con su procedimiento de preparación, que pueden emplearse como medios encoladores para la superficie del papel y que no presentan los inconvenientes arriba indicados.

Los copolimerizados conteniendo grupos hidroxilo, según el invento, se obtienen porque se agrega agua a los copolímeros de anhídrido de ácido maléico y diciticlopentadieno. Ahora se ha encontrado sorprendentemente que la agregación de agua tiene lugar, en su parte muy predominante, en el doble enlace existente en el resto de diciticlopentadieno del copolímero y solo se saponifica una parte muy reducida de los grupos anhídrido.

El objeto del invento, es por lo tanto, la obtención de copolimerizados conteniendo grupos hidroxilo de anhídrido de ácido maléico y diciticlopentadieno de la fórmula general:



1 en que R y R₁ pueden ser iguales o diferentes y H, C₁ - C₄ significan alquil-isobutironitrilo, eventualmente fenilo sustituido con halógeno, C₁ - C₈ fenilalquilsustituido, C₁ - C₁₄ alcoxi, C₁ - C₁₄ aciloxi o eventualmente benzilo sustituido con halógeno y N = 3-10.

5 El objeto del invento es además un procedimiento para la obtención de copolimerizados conteniendo grupos hidroxilo de anhídrido de ácido maléico y dicitlopentadieno según la reivindicación 1, caracterizado porque un copolimerizado de anhídrido de ácido maléico y dicitlopentadieno a temperaturas

10 por debajo de 115°C en presencia de iniciadores radicales, - preparado en disolventes inertes, se hace reaccionar con agua en exceso o con ácido sulfúrico acuoso durante 1 - 10 - horas a temperaturas de 70 - 110°C, agregándose el agua predominantemente al doble enlace del resto de dicitlopentadienilo.

15 El objeto del invento es además el empleo de los copolimerizados conteniendo grupos hidroxilo de anhídrido de ácido maléico y dicitlopentadieno, según la reivindicación 1, como -

20 medios aniónicos para encolar la superficie del papel.

Los grupos extremos R y R¹ proceden, bien sea de los disolventes utilizados en la preparación de los copolimerizados de dicitlopentadieno y ácido maléico, como por ejemplo, benzol, toluol, xilol, heptano o hexano, o se trata de productos de

25 disociación de los iniciadores utilizados individualmente como peróxido de benzilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de laurilo, t-butilperbenzoato o di-isopropil-peroxidicarbonato.

Para agregar agua al doble enlace del resto de dicitlopentadienilo los copolimerizados de partida, que presentan un pe-

30

1 so molar medio de alrededor de 700 hasta 2,500 se calientan durante algún tiempo en ácido sulfúrico acuoso al 25% o en exceso de agua. El agregado de agua en H_2SO_4 se termina más rápidamente que en agua pura, pero fundamentalmente no se necesita una acidulación. En el transcurso de la reacción, los

5 grupos de anhídrido de ácido succínico, existentes en el copolimerizado de partida solamente se saponifican en una pequeña parte, pero en su parte más predominante al agua se agrega al doble enlace existente en el resto de dicitlopentadienilo, como puede deducirse de los espectros infrarrojos de los copolimerizados de partida, respectivamente según el

10 invento. En los espectros infrarrojos de los copolimerizados de partida se encuentran, a 3040 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} y 740 cm^{-1} , bandas del doble enlace del resto de dicitlopentadienilo; en el alcance entre 1650 y 1900 cm^{-1} se encuentran solo dos fuertes

15 bandas en 1860 y 780 cm^{-1} para los grupos de anhídrido. En los espectros infrarrojos de los copolimerizados según el invento ya no existen las bandas de doble enlace, han permanecido las bandas para los grupos anhídrido y además de ello se encuentran en 3450 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} dos bandas para los

20 grupos carboxilo, que se han producido en la hidrólisis de algunos grupos anhídrido. De la intensidad de estas bandas puede deducirse que se han hidrolizado menos de 10% de los grupos anhídrido.

25 Para hacer solubles en agua los copolimerizados según el invento, que contienen grupos anhídrido, se los transforma con bases, en sus sales. En ello, sin embargo, según la experiencia, no tienen que neutralizarse todos los grupos carboxilo, ya que en general es suficiente un grado de neutralización de

30

1 80% - referido al número de todos los grupos carboxilo. En-
tran en consideración como cationes, ante todo, iones de ál-
cali como sodio y potasio, así como amonio y/o mono-, di e
trialquilamonio, con un total de hasta 6 átomos de carbono.
Además de ello, pueden utilizarse los copolimerizados, según
5 el invento, en forma de sus productos de reacción con amonia
co o con aminas primarias alifáticas o aromáticas, como por
ejemplo, etilamina o anilina o aminas secundarias, como por
ejemplo dietilamina, morfolina o piridina para obtener las
correspondientes semiaminas. Estos productos de reacción po-
10 seen igualmente excelentes propiedades como colas para la su-
perficie del papel.

la cantidad necesaria para el encolado del papel de los copo-
limerizados según el invento está situada entre 0,01 y 3, pre-
ferentemente entre 0,1 y 1% de peso, referido al peso del pa-
15 pel.

Los copolimerizados, empleados como medios encoladores de la
superficie del papel en el sentido del invento, pueden combi-
narse con almidones aniónicos, usuales para el encolado del
20 papel. Las flotaciones de colas, así obtenidas, en caso re-
querido pueden mezclarse con los aditivos usuales. La elabo-
ración puede efectuarse según las tecnologías usuales en la
fabricación del papel.

Ejemplo 1.

25 100 gr. de copolimerizado de anhídrido de ácido maléico y di-
ciclopentadieno se calentaron en 400 gr. de ácido sulfúrico
acuoso al 25% durante 3 horas a reflujo. Seguidamente el copo-
limerizado se separó por filtración, se lavó cuidadosamente -
30 con agua y se secó. El polvo obtenido tuvo un punto de reblan-

1 decimiento superior a 300°C. A partir de este producto pueden prepararse con lejía de álcali soluciones al 20 - 25%.

Ejemplo 2.

5 100 gr. de copolimerizado de anhídrido de ácido maléico y diciticlo-
pentadieno se calentaron en 400 gr. de agua durante 8 ho-
ras. Seguidamente el copolimerizado se separó por filtración
y se secó. El polvo blanco obtenido tuvo un punto de reblanda-
cimiento superior a 300°C. Con lejía de álcali pueden prepa-
rarse, a partir de este producto, soluciones al 20-25%.

Ejemplo 3.

10 El copolimerizado, preparado según el ejemplo 1 o 2, se disol-
vió en acetona. Para la reacción en semiamida se introdujo a-
moníaco en la solución obtenida. Durante la reacción se preci-
pitó la semiamida como polvo blanco. Después del secado, su
15 punto de reblandecimiento estuvo situado por encima de 300°C.
Los copolimerizados obtenidos según los Ejemplos 1, 2 y 3, a-
sí como, para la comparación, un copolimerizado (4) no trata-
do ulteriormente, de anhídrido de ácido maléico y diciticlo-
pentadieno, se combinaron con un almidón de maíz oxidado en flo-
taciones de cola al 10%. Los copolimerizados, a este fin, se
20 disolvieron en solución de amoníaco acuosa (= medios encola-
dores Ia, IIa, IIIa y IVa). Además de ello los copolimerizados
obtenidos según el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 se disolvieron en
lejía de sosa y se elaboraron en flotaciones de cola al 10%
25 (= medios encoladores Ib, IIb). El copolimerizado de compara-
ción, no tratado, de diciticlo-pentadieno y anhídrido de ácido
maléico, se disolvió solo en alrededor de 0,3% en la lejía de
sosa y, por lo tanto, utilizando NaOH, no puede elaborarse pa-
30 ra obtener una flotación de cola. La proporción de cuerpo só-

1 lido de medio encolador respecto al almidón, importó 1,5:8,5
 Estas flotaciones de cola con un valor pH de alrededor de 9
 (medios encoladores Ia-IVa) respectivamente alrededor de 11
 (medios encoladores Ib, IIb) se aplicaron en una prensa enco-
 5 ladora de laboratorio sobre un papel no encolado, libre de
 madera, de 80 gr., de modo que la cantidad aplicada de medio
 encolador (como producto sólido) importó 0,6% del peso del
 papel. Las propiedades de papel, obtenidas del papel seco,
 se contienen en la Tabla 1.

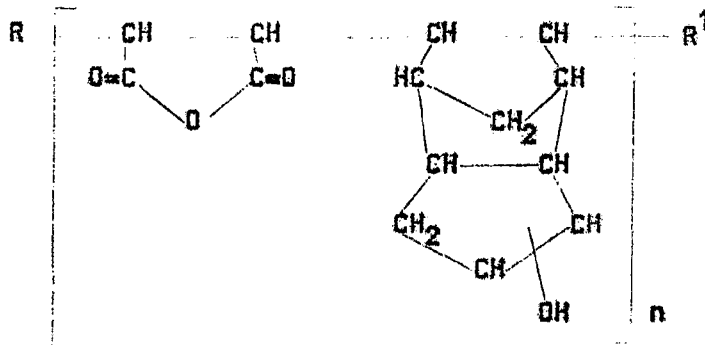
10 TABLA 1

Medio encolador	Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IVa	Sin
Absorción de agua DIN 53 132 sec/g/m ²	10/12	10/17	10/13	10/17	10/12	10/16	1/89
Grado de encolado DIN 53 145 sec	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1
Altura de aspira- ción, 10 min. DIN 53 106 mm.	1-2	2-3	2-4	2-3	2-3	3-4	44
Resistencia al arranque Dannison-Test	20	20-18	20-18	20-18	20	18	11

15 Análogamente a los ejemplos precedentes se formularon los me-
 dios encoladores I-IV para obtener flotaciones de cola y se
 aplicaron en una prensa encoladora de laboratorio, con la -
 25 diferencia de que se utilizó un papel, previamente encolado
 en la masa con 0,4% de cola de resina. Las propiedades de -
 papel conseguidas se contienen en la Tabla 2.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de copolimerizados con-
teniendo grupos hidroxilo, de anhídrido de ácido maléico y
díciclopentadieno, de la fórmula general:



en que R y R¹ puedan ser iguales o diferentes y significan
H, C₁-C₁₄ alquil-isobutironitrilo, eventualmente fenilo ha-
lógeno-sustituido, fenilo C₁-C₃ alquil-sustituido, alcoxi
C₁-C₁₄, aciloxi C₁-C₁₄ o eventualmente benzilo halógeno sus-
tituido y n = 3-10, caracterizada porque un copolimerizado
de anhídrido de ácido maléico y díciclopentadieno preparado
a temperaturas por debajo de 115°C en presencia de iniciado-
res radicales en disolventes inertes se hace reaccionar con
agua en exceso o con ácido sulfúrico acuoso durante 1-10 ho-
ras, a temperaturas de 70-110°C, agregándose al agua predom-
inantemente al doble enlace del resto de díciclopentadieni-
lo.

2.- " Procedimiento para la preparación de copolimerizados
conteniendo grupos hidroxilo. "

1
5
10
15
20
25
30

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva. Consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a **13 FEB. 1980**

CARLOS ROEB
P. P.
[Handwritten signature]
Fdo.: Pedro Matamoren