

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 991**

51 Int. Cl.:
D21H 21/16 (2006.01)
D21H 17/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01937743 .1**
96 Fecha de presentación: **25.05.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1287202**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2003**

54 Título: **USO DE COMPOSICIONES DE ANHÍDRIDOS ALQUENILSUCCÍNICOS PARA ENCOLADO DE PAPEL.**

30 Prioridad:
30.05.2000 US 583129

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2011

73 Titular/es:
**HERCULES INCORPORATED
1313 N. MARKET STREET HERCULES PLAZA
WILMINGTON, DE 19894-0001, US**

72 Inventor/es:
**Zhang, Jian Jian y
Lai, Shiow-Meei**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 991 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de composiciones de anhídridos alqueniilsuccínicos para encolado de papel

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de anhídridos alqueniilsuccínicos y al uso de las mismas. Más particularmente, la presente invención se refiere a nuevas composiciones de anhídridos alqueniilsuccínicos y a su uso, por ejemplo, como agentes de encolado del papel.

Antecedentes de la invención

10 Los anhídridos alqueniilsuccínicos (ASA) se usan ampliamente en la industria de fabricación de papel como aditivo de encolado del papel para mejorar propiedades del papel, incluidos papeles finos, cartones reciclados y paneles de yeso. Los anhídridos alqueniilsuccínicos tienen grupos funcionales reactivos, que se cree se unen covalentemente a las fibras de celulosa, y colas hidrófobas, que se orientan fuera de las fibras. La naturaleza y orientación de estas colas hidrófobas hacen que las fibras repelan el agua.

15 Los agentes comerciales de encolado basados en anhídridos alqueniilsuccínicos se preparan típicamente a partir de anhídrido maleico y una o más olefinas apropiadas, generalmente olefinas C₁₄ a C₂₂. Los anhídridos alqueniilsuccínicos preparados a partir de anhídrido maleico y olefinas internas C₁₆, olefinas internas C₁₈ y mezclas de olefinas internas C₁₆ y C₁₈ están entre los anhídridos alqueniilsuccínicos usados más ampliamente.

20 Aunque los anhídridos alqueniilsuccínicos usados como agentes de encolado tienen un gran éxito comercial, frecuentemente pueden tener diversos inconvenientes, por ejemplo, el grado de encolado permitido con intervalos amplios de niveles de adición. En consecuencia, son necesarias nuevas y/o mejores alternativas a los agentes de encolado del papel de la técnica anterior, con mejor comportamiento, especialmente comportamiento fuera de máquina, y con balances económicos favorables. La presente invención va dirigida a estos fines, así como a otros fines importantes.

Resumen de la invención

25 En consecuencia, la presente invención va dirigida, en parte, a nuevos agentes de encolado del papel. Específicamente, en una realización se proporcionan procesos de encolado del papel que comprenden incorporar en el papel una composición de encolado que comprende anhídridos alqueniilsuccínicos que se obtienen por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas, en la que la mezcla de olefinas comprende:

- 3 a 10% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono,
- 30 20 a 30% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono,
- 10 a 25% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y
- 0 a 15% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono.

35 Otro aspecto de la invención se refiere a procesos de encolado del papel que comprenden incorporar en el papel una composición de encolado que comprende anhídridos alqueniilsuccínicos que se obtienen por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas que tienen por lo menos 14 átomos de carbono, en la que la mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:

- 0 a 15% de olefinas C₁,
- 20 a 40% de olefinas C₂,
- 40 0 a 25% de olefinas C₃,
- 0 a 25% de olefinas C₄,
- 0 a 25% de olefinas C₅ y
- 20 a 50% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores.

También otro aspecto de la presente invención se refiere a procesos para preparar papel encolado que comprenden:

(a) proporcionar una suspensión acuosa de pasta que incluye una composición de encolado del papel que comprende anhídridos alqueniilsuccínicos que se obtienen por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas, en la que mezcla de olefinas comprende:

- 3 a 10% de una olefina que tiene aproximadamente 14 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene aproximadamente 15 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene aproximadamente 16 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene aproximadamente 17 átomos de carbono,
- 10 a 25% de una olefina que tiene aproximadamente 18 átomos de carbono y
- 0 a 15% de una olefina que tiene aproximadamente 19 o más átomos de carbono,

5 y

(b) formar una hoja continua a partir de la suspensión de pasta de la etapa (a) y secar la citada hoja continua para obtener el papel.

También otro aspecto de la presente invención se refiere a procesos para preparar papel encolado que comprenden:

15 (a) proporcionar una suspensión acuosa de pasta en incluye una composición de encolado del papel que comprende anhídridos alqueniilsuccínicos que se obtienen por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas, en la que la mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:

- 0 a 15% de olefinas C₁,
- 20 a 40% de olefinas C₂,
- 0 a 25% de olefinas C₃,
- 0 a 25% de olefinas C₄,
- 0 a 25% de olefinas C₅ y
- 20 a 50% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores, y

20 y

25 (b) formar una hoja continua a partir de la suspensión de pasta de la etapa (a) y secar la citada hoja continua para obtener el papel.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones de encolado del papel que comprenden anhídridos alqueniilsuccínicos obtenidos por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas, en la que la mezcla de olefinas comprende:

- 3 a 10% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono,
- 20 a 30% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono,
- 10 a 25% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y
- 0 a 15% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono.

35 También otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones de encolado del papel que comprenden anhídridos alqueniilsuccínicos obtenidos por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas que tienen por lo menos 14 átomos de carbono, en la que la mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:

- 0 a 15% de olefinas C₁,
- 20 a 40% de olefinas C₂,
- 0 a 25% de olefinas C₃,
- 0 a 25% de olefinas C₄,

40

0 a 25% de olefinas C₅ y

20 a 50% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores.

5 También otro aspecto de la presente invención se refiere a procesos para preparar composiciones de encolado del papel que comprenden anhídridos alqueniilsuccínicos, en el que el proceso comprende poner en contacto anhídrido maleico con una mezcla de olefinas, en la que la mezcla de olefinas comprende:

3 a 10% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono,

20 a 30% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono,

20 a 30% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono,

20 a 30% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono,

10 10 a 25% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y

0 a 15% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono.

15 Otro aspecto de la presente invención se refiere a procesos para preparar composiciones de encolado del papel que comprenden anhídridos alqueniilsuccínicos, en los que el proceso comprende poner en contacto anhídrido maleico y una mezcla de olefinas que tienen por lo menos 14 átomos de carbono, en la que la mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:

0 a 15% de olefinas C₁,

20 a 40% de olefinas C₂,

0 a 25% de olefinas C₃,

0 a 25% de olefinas C₄,

20 0 a 25% de olefinas C₅ y

20 a 50% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores.

Estos y otros aspectos de la invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

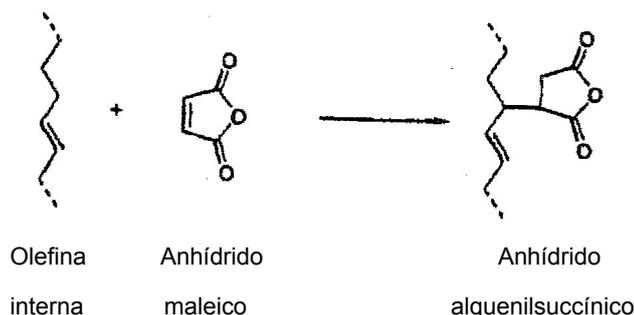
Breve descripción de los dibujos

25 Las figuras 1 y 2 son representaciones gráficas de procedimientos de ensayo de composiciones de encolado del papel de acuerdo con realizaciones de la presente invención y de composiciones de encolado de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención va dirigida, en parte, a nuevas composiciones de anhídridos alqueniilsuccínicos y a su uso como agentes de encolado del papel. Hablando en términos generales, el encolado del papel con composiciones de la presente invención implica en general incorporar las presentes composiciones en el papel. En la presente memoria, el término "incorporar" significa que las presentes composiciones se pueden incorporar en el propio papel (esto es, las composiciones actúan como agentes de encolado interno) o se pueden aplicar a la superficie del papel (esto es, las composiciones actúan como agentes de encolado superficial). En realizaciones preferidas, las presentes composiciones se pueden emplear como agentes de encolado interno.

35 Las composiciones de encolado de la presente invención comprenden preferiblemente anhídridos alqueniilsuccínicos. Se describen anhídridos alqueniilsuccínicos y métodos para su preparación, por ejemplo, en C. E. Farley y R. B. Wasser, "The Sizing of Paper", segunda edición, editado por W. F. Reynolds, TAPPI Press, 1989, páginas 51-62. Los anhídridos alqueniilsuccínicos están compuestos de cadenas de hidrocarburos insaturados que contienen grupos colgantes de anhídrido succínico. Los anhídridos alqueniilsuccínicos líquidos, que son en general los preferidos en los procesos y composiciones de la presente invención, se pueden obtener a partir de anhídrido maleico y olefinas adecuadas. Hablando en términos generales, los anhídridos alqueniilsuccínicos se pueden preparar poniendo en contacto una olefina, preferiblemente un exceso de una olefina interna, con anhídrido maleico a una temperatura y durante un tiempo suficientes para proporcionar el anhídrido alqueniilsuccínico, como se indica en el siguiente esquema de reacción:



5 Si la olefina empleada en la preparación de los anhídridos alquenilsuccínicos no es una olefina interna como es el caso, por ejemplo, de α -olefinas, puede ser preferible isomerizar primero la olefina para proporcionar una olefina interna.

10 Las olefinas que se pueden usar en la preparación de los anhídridos alquenilsuccínicos de la presente invención pueden ser lineales o ramificadas. Preferiblemente las olefinas contienen por lo menos 14 átomos de carbono. Más preferiblemente, la longitud de las olefinas usadas en la preparación de los presentes anhídridos alquenilsuccínicos puede variar de 14 a 22 átomos de carbono, incluidas todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél. Aún más preferiblemente, los anhídridos alquenilsuccínicos empleados en los presentes métodos y composiciones se pueden preparar a partir de olefinas que contienen 16 a 19 átomos de carbono y, lo más preferiblemente, a partir de olefinas que contienen 16 a 18 átomos de carbono. Los anhídridos alquenilsuccínicos que se pueden emplear en los presentes métodos y composiciones se pueden preparar, por ejemplo, combinando anhídrido maleico y mezclas de dos o más olefinas, como mezclas de dos o más olefinas C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀, C₂₁ y C₂₂, o preparando por separado anhídridos alquenilsuccínicos a partir de anhídrido maleico y, por ejemplo, olefinas C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀, C₂₁ y/o C₂₂, y mezclando los anhídridos alquenilsuccínicos preparados por separado. Se describen estructuras típicas de anhídridos alquenilsuccínicos, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos número 4.040.900.

20 Olefinas representativas de partida que pueden reaccionar con anhídrido maleico para preparar anhídridos alquenilsuccínicos para uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, eicodéceno, eicoseno, heneicoseno, docoseno, 2-n-hexil-1-octeno, 2-n-octil-1-dodeceno, 2-n-octil-1-deceno, 2-n-dodecil-1-octeno, 2-n-octil-1-octeno, 2-n-octil-1-noneno, 2-n-hexil-1-deceno y 2-n-heptil-1-octeno. Entre estas olefinas, las preferidas son tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, eicodéceno, eicoseno, heneicoseno y docoseno. Otras olefinas que podrían ser adecuadas para uso en la preparación de anhídridos alquenilsuccínicos para uso en la presente invención, además de las indicadas anteriormente, deben ser evidentes a los expertos ordinarios en la técnica, una vez instruidos con las enseñanzas de la presente solicitud.

30 De acuerdo con la presente invención, sorprendente e inesperadamente se ha encontrado que ciertos anhídridos alquenilsuccínicos, especialmente mezclas de anhídridos alquenilsuccínicos obtenidos a partir de ciertas mezclas de olefinas, tienen propiedades y características ventajosamente mejores. Específicamente, se ha encontrado que anhídridos alquenilsuccínicos obtenidos a partir de anhídrido maleico y mezclas de olefinas, como los descritos en detalle en la presente memoria, se pueden usar como agentes muy eficaces de encolado del papel. Así, los anhídridos alquenilsuccínicos se pueden preparar a partir de una mezcla de olefinas o, como se ha indicado anteriormente, se pueden preparar individualmente y mezclarlos después para proporcionar la mezcla deseada de anhídridos alquenilsuccínicos. Las olefinas particulares que se pueden seleccionar para uso en la preparación de los presentes anhídridos alquenilsuccínicos pueden variar dependiendo de una diversidad de factores incluidos, por ejemplo, el papel particular que se ha de encolar, los componentes de la suspensión de pasta, etc. Hablando en términos generales, las olefinas particulares elegidas se pueden seleccionar basándose en criterios tales como, por ejemplo, la longitud de las olefinas (esto es, el número de átomos de carbono de la olefina) y/o la posición del doble enlace en las olefinas (esto es, la distribución del doble enlace).

45 En la presente memoria, el término "%" se refiere a % en peso, salvo que se indique lo contrario. Además, el % total de olefinas en las presentes mezclas no puede exceder de 100%. En una realización, la mezcla de olefinas empleadas en la preparación de los anhídridos alquenilsuccínicos comprende 3 a 10% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono, 20 a 30% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono, 20 a 30% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono, 20 a 30% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono, 10 a 25% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y 0 a 15% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono. Preferiblemente, la mezcla de olefinas empleadas en la preparación de los anhídridos alquenilsuccínicos puede comprender 3 a 7% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono, 20 a 27% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono, 20 a 27% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono, 20 a 26% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono, 13 a 20% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y 4 a 10% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono.

En otra realización, la mezcla de olefinas a partir de las cuales se pueden preparar los anhídridos alqueniilsuccínicos empleados en los métodos y composiciones de la presente invención tiene una distribución del doble enlace de 0 a 15% (y todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél) de olefinas C₁, 20 a 40% (y todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél) de olefinas C₂, 0 a 25% (y todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél) de olefinas C₃, 0 a 25% (y todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél) de olefinas C₄, 0 a 25% (y todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél) de olefinas C₅, y 20 a 50% (y todas las combinaciones y subcombinaciones de intervalos comprendidos dentro de aquél) de olefinas C₆ y superiores. Más preferiblemente, la mezcla de olefinas empleadas en la preparación de los anhídridos alqueniilsuccínicos puede comprender una distribución del doble enlace de 0 a 3% de olefinas C₁, 25 a 35% de olefinas C₂, 10 a 15% de olefinas C₃, 10 a 15% de olefinas C₄, 10 a 15% de olefinas C₅ y 30 a 44% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores. Aún más preferiblemente, la mezcla de olefinas empleadas en la preparación de los anhídridos alqueniilsuccínicos puede comprender una distribución del doble enlace de 0 a 2% de olefinas C₁, 30 a 35% de olefinas C₂, 12 a 15% de olefinas C₃, 13 a 14% de olefinas C₄, 10 a 12% de olefinas C₅ y 30 a 35% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores.

Las olefinas que se pueden emplear en las mezclas de olefinas para la preparación de los anhídridos alqueniilsuccínicos para uso en la presente invención se pueden preparar usando procedimientos estándar de síntesis orgánica que deben ser evidentes a los expertos ordinarios en la técnica una vez instruidos con las enseñanzas de la presente solicitud. Además, hay disponibles comercialmente una gran diversidad de olefinas adecuadas, en forma individual o de mezclas. Las mezclas que pueden ser adecuadas para uso en la preparación de las presentes composiciones de encolado incluyen, por ejemplo, α -olefinas y olefinas internas NEODENE[®], disponibles comercialmente de Shell Chemical Co. Mezclas de olefinas particularmente adecuadas disponibles comercialmente son las mezclas de α -olefinas y olefinas internas NEODENE[®] que tienen los componentes de longitud de cadena (en % en peso) y los componentes con distribución de la posición del doble enlace (en % en peso) indicados en las tablas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1

Composición de la longitud de cadena de las olefinas

	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉ y superior	Peso molecular medio
Media	4,69	24,78	24,99	22,65	16,51	6,38	230,12
Máximo	6,23	26,97	26,97	25,39	19,84	9,52	231,34
Mínimo	3,41	22,88	23,18	20,66	13,06	4,64	228,76

Tabla 2

Distribución de la posición del doble enlace

Muestra	Olefina C ₁	Olefina C ₂	Olefina C ₃	Olefina C ₄	Olefina C ₅	Olefina C ₆ y superiores
1	1,44	27,34	13,97	12,87	14,28	30,1
2	1,43	28,79	14,79	12,62	11,73	30,63
3	1,19	26,34	14,21	12,60	11,78	33,89
4	1,31	25,76	14,58	13,33	12,2	37,06
5	1,21	26,04	14,54	12,96	11,2	34,05
6	1,33	26,56	14,45	13,13	10,06	34,27

Un producto NEODENE[®] particularmente adecuado para uso en los presentes métodos y composiciones es NEODENE[®] 1518.

También en realizaciones preferidas, los anhídridos alqueniilsuccínicos que se pueden emplear en los métodos y composiciones de la presente invención se pueden preparar mezclando dos o más mezclas de anhídridos alqueniilsuccínicos que tienen distribuciones diferentes del doble enlace. Por ejemplo, mezclando 70% en peso de anhídridos alqueniilsuccínicos obtenidos a partir de anhídrido maleico y 1% de olefina C₁, 18% de olefina C₂, 8% de

olefina C₃ y 73% de olefina C₄ y superiores y 30% en peso de anhídridos alquenilsuccínicos obtenidos a partir de anhídrido maleico y 12% de olefina C₁, 65% de olefina C₂, 7% de olefina C₃ y 16% de olefina C₄ y superiores se obtiene una mezcla de anhídridos alquenilsuccínicos que tienen distribuciones del doble enlace dentro del alcance de la presente invención, como la descrita en la presente memoria.

5 Las composiciones de encolado de la presente invención pueden impartir deseablemente al papel encolado resistencia particularmente ventajosa a líquidos ácidos, como tintas ácidas, ácido cítrico, ácido láctico, etc., en comparación con papel encolado con los agentes de encolado de la técnica anterior. Además de las propiedades ya mencionadas, las composiciones de encolado de la presente invención se pueden usar solas o, si se desea, combinadas con otros materiales como, por ejemplo, alúmina, pigmentos, cargas y otros ingredientes que se pueden
10 añadir típicamente al papel. Las composiciones de encolado de la presente invención se pueden usar junto con otros agentes de encolado para obtener efectos sinérgicos de encolado. Una ventaja de las presentes composiciones de encolado es que no disminuyen la resistencia del papel y, cuando se usan con ciertos aditivos, pueden en realidad contribuir a la resistencia total de las hojas acabadas. Para desarrollar todo el valor del encolado sólo se requiere condiciones suaves de secado o curado.

15 Como debe ser evidente a los expertos, una vez instruidos con las enseñanzas de la presente solicitud, el uso real de las presentes composiciones de encolado en la fabricación de papel puede ser objeto de una serie de variaciones de las técnicas, cualquiera de las cuales puede ser modificada a la luz de los requisitos específicos de los usuarios finales. Hablando en términos generales, puede ser deseable conseguir una dispersión uniforme de la composición de encolado por toda la suspensión de pasta, por ejemplo, en forma de gotitas minúsculas que pueden contactar
20 íntimamente con la superficie de las fibras. Se puede obtener una dispersión uniforme, por ejemplo, añadiendo la composición de encolado a la pasta con agitación intensa o añadiendo una emulsión completamente dispersa formada previamente. También, si se desea, se pueden añadir a la suspensión de pasta agentes dispersantes químicos.

25 Puede ser ventajoso usar, junto con las presentes composiciones de encolado, un material de naturaleza catiónica o capaz de ionizarse o disociarse de tal manera que produzca uno o más cationes u otros restos con carga eléctrica positiva. Se ha encontrado que dichos agentes catiónicos son útiles como medio que ayuda a la retención de las presentes composiciones de encolado así como para ponerlas próximas a las fibras de pasta. Entre los materiales que se pueden emplear como agentes catiónicos en los procesos de encolado se pueden citar, por ejemplo, alúmina, cloruro de aluminio, aminas grasas de cadena larga, aluminato sódico, poliacrilamidas sustituidas, sulfato
30 crómico, cola animal, resinas catiónicas termoestables y polímeros de poliamidas. Agentes catiónicos particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, derivados catiónicos de almidón, incluidos derivados de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias de almidón, y otros derivados catiónicos de almidón sustituido con nitrógeno, así como derivados de sulfonio y fosfonio de almidón. Dichos derivados se pueden preparar a partir de todos los tipos de almidón, incluidos almidón de maíz, tapioca, patata, maíz céreo, trigo y arroz. Además, estos
35 derivados pueden estar en su forma granular original o pueden ser productos transformados o pregelatinizados solubles en agua fría y/o se pueden emplear en forma líquida.

Los agentes catiónicos mencionados se pueden añadir a la suspensión de pasta antes de, junto con o después de la adición del agente de encolado. Para conseguir una distribución óptima, puede ser preferible añadir el agente catiónico después de las composiciones de encolado o combinado con estas. La adición de las composiciones de
40 encolado y/o el agente catiónico a la suspensión de pasta puede tener lugar en cualquier punto del proceso de fabricación de papel antes de la conversión final de la pasta húmeda en hoja o banda continua seca. Así, por ejemplo, las presentes composiciones de encolado se pueden añadir a la suspensión de pasta en la caja de entrada de la máquina de papel, pila holandesa, desintegrador húmedo y/o tina de pasta.

45 Para obtener un encolado ventajoso, puede ser deseable dispersar uniformemente los agentes de encolado por toda la suspensión de pasta, con un tamaño de partículas lo más pequeño posible, preferiblemente menor que 2 micrómetros. Esto se puede conseguir, por ejemplo, emulsionando las composiciones de encolado antes de añadirlas a la suspensión de pasta utilizando medios mecánicos como, por ejemplo, agitadores de alta velocidad, homogeneizadores mecánicos y/o por adición de un agente emulsionante adecuado. Los agentes emulsionantes
50 adecuados incluyen, por ejemplo, los agentes catiónicos antes mencionados así como emulsionantes no catiónicos incluidos, por ejemplo, hidrocoloides como almidones ordinarios, derivados no catiónicos de almidón, dextrinas, carboximetilcelulosa, goma arábiga, gelatina y poli(alcohol vinílico), así como diversos tensioactivos. Los tensioactivos adecuados incluyen, por ejemplo, trioleato de polioxietilensorbitol, hexaoleato de polioxietilensorbitol, laurato de polioxietilensorbitol y oleato-laurato de polioxietilensorbitol. Cuando se usen dichos emulsionantes no
55 catiónicos, puede ser deseable añadir por separado un agente catiónico a la suspensión de pasta después de la adición del agente emulsionado de encolado. Para preparar estas emulsiones usando un emulsionante, primero se debe dispersar éste en agua y añadir después la composición de encolado agitando intensamente. Alternativamente, se pueden emplear las técnicas de emulsificación descritas, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos número 4.040.900, cuya descripción se incorpora en su totalidad como referencia en la presente memoria.

60 En algunas circunstancias, se pueden obtener más mejoras en la resistencia al agua del papel preparado con las composiciones de encolado de la presente invención, por ejemplo, curando las bandas u hojas continuas resultantes o productos moldeados. Este proceso de curado puede implicar calentar el papel a una temperatura y durante un

tiempo adecuados para obtener la resistencia al agua mejorada deseada. Hablando en términos generales, el papel se puede calentar a temperaturas de aproximadamente 80 a aproximadamente 150°C durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos. Sin embargo, se debe indicar que este curado posterior puede no ser necesario para una operación exitosa de esta invención.

5 Por supuesto, las composiciones de encolado de la presente invención se pueden utilizar con éxito para el encolado de papel preparado a partir de todos los tipos de fibras celulósicas y combinaciones de fibras celulósicas y no celulósicas. Las fibras celulósicas que se pueden usar incluyen, por ejemplo, pasta kraft (al sulfato) cruda y blanqueada, pasta al bisulfito cruda y blanqueada, pasta a la sosa cruda y blanqueada, pasta al sulfito neutro, pasta semiquímica, pasta químico-mecánica, pasta mecánica y cualquier combinación de estas pastas. Estas
10 designaciones se refieren a fibras de pasta de madera que han sido preparadas por cualquiera de una diversidad de procesos usados típicamente en la industria de la pasta y papel. Además, también se pueden usar fibras sintéticas del tipo de rayón viscosa o de celulosa regenerada.

Se puede añadir todos los tipos de pigmentos y cargas al papel que se ha de encolar usando los métodos y composiciones de la presente invención. Dichos materiales incluyen, por ejemplo, caolín, talco, dióxido de titanio, carbonato cálcico, sulfato cálcico y tierra de diatomeas. También se pueden incluir en los presente métodos y
15 composiciones otros aditivos incluidos, por ejemplo, alúmina y otros agentes de encolado.

La cantidad de la presente composición de encolado que se puede emplear para encolar el papel puede variar dependiendo, por ejemplo, de la composición particular empleada de encolado, tipo particular de pasta empleada, condiciones operativas específicas, uso final contemplado del papel, etc. Hablando en términos generales,
20 inicialmente se pueden emplear cantidades menores de las composiciones de encolado y, si fuera necesario, se pueden incrementar hasta conseguir el efecto deseado de encolado bajo las circunstancias dadas. La cantidad deseable de la composición de encolado que se puede emplear en los presentes métodos y composiciones, basada en el peso seco de pasta en la hoja o banda continua final, puede variar de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 kilogramos por tonelada métrica (kg/t), incluidas todas las combinaciones y subcombinaciones
25 comprendidas dentro de este intervalo. En forma preferida, las presentes composiciones de encolado se pueden emplear en una cantidad de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 kg/t, siendo más preferida una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 kg/t. En realizaciones aún más preferidas, las composiciones de encolado del papel se pueden emplear en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 kg/t.

Si en los presentes métodos y composiciones se emplea también un agente catiónico, la cantidad de agente catiónico puede variar dependiendo, por ejemplo, de la composición particular empleada de encolado, tipo particular de pasta empleada, uso final contemplado del papel, etc. Hablando en términos generales, inicialmente se pueden
30 emplear cantidades menores del agente catiónico y, si fuera necesario, se pueden incrementar hasta conseguir el efecto deseado bajo las circunstancias dadas. La cantidad deseable del agente catiónico que se puede emplear en los presentes métodos y composiciones, basada en el peso seco de pasta en la hoja o banda continua final, puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0 partes, incluidas todas las combinaciones y subcombinaciones comprendidas dentro de este intervalo, por 1,0 parte de composición de encolado.

Las composiciones de encolado de la presente invención también se pueden usar para impartir a tejidos celulósicos impermeabilidad al agua. Estas composiciones impermeables al agua se pueden aplicar al tejido en emulsiones acuosas similares a las usadas para el encolado del papel. Se puede rociar la emulsión sobre el tejido o se puede
40 sumergir éste en la emulsión para distribuir el material uniformemente por todo el tejido. Después se retira de la solución el tejido impregnado y se seca al aire. Después de secarlo al aire, el tejido se puede calentar, preferiblemente a una temperatura y durante un tiempo suficientes para conseguir el curado del agente impregnado en el tejido. Hablando en términos generales, el tejido se puede calentar a una temperatura superior a 100°C, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 125°C, durante un período de tiempo de aproximadamente
45 15 a aproximadamente 20 minutos. A temperaturas más bajas, se pueden necesitar períodos de tiempo mayores para realizar el proceso de curado. Para ser práctico comercialmente, el tiempo de curado debe ser lo más corto posible y preferiblemente menor que aproximadamente 1 hora. A temperaturas mayores, el curado térmico se puede realizar durante períodos de tiempo más cortos. El límite superior de la temperatura a la que se puede realizar el proceso de curado está limitado generalmente por la temperatura a la que el tejido empieza a oscurecerse o a decolorarse. La concentración de las presentes composiciones que se pueden emplear como impermeabilizantes al agua variarán dependiendo, por ejemplo, de la composición particular empleada, tejido particular empleado, uso final del tejido, etc. Hablando en términos generales, inicialmente se pueden usar cantidades menores de las presentes
50 composiciones y, si fuera necesario, se pueden incrementar hasta conseguir el efecto deseado de impermeabilidad al agua. Las concentraciones deseables de las presentes composiciones que se pueden emplear para conseguir impermeabilidad al agua, basadas en el peso del tejido, pueden variar de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2,5%, incluidas todas las combinaciones y subcombinaciones comprendidas dentro de este intervalo.

La invención se describe más en los siguientes ejemplos. Todos los ejemplos son ejemplos reales. Estos ejemplos se dan sólo con fines ilustrativos y no se deben considerar como limitativos de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Este ejemplo incluye una descripción de una comparación de mezclas de olefinas que se pueden emplear en la preparación de anhídridos alqueniilsuccínicos para uso en los métodos y composiciones de la presente invención y de anhídridos alqueniilsuccínicos empleados en la técnica anterior. Específicamente, la tabla 3 es una comparación, medida en % en peso de las olefinas C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ y C₆ y superiores usadas como componentes de mezclas de olefinas que se pueden usar en la preparación de anhídridos alqueniilsuccínicos empleados en la presente invención (ejemplos 1A y 1B) y de mezclas de olefinas que se pueden usar para preparar anhídridos alqueniilsuccínicos empleados en la técnica anterior (PA 1 y PA 2). Las olefinas de los ejemplos 1A y 1B son olefinas internas NEODENE obtenidas de Shell Chemical Co. La mezcla PA 1 se obtuvo de BP Amoco Chemicals y la PA 2 es un producto GULFTENE[®] disponible comercialmente de Chevron Chemicals Co.

Tabla 3

Distribución de la posición del doble enlace

Muestra	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆ y superiores
Ejemplo 1A	1,86	31,27	14,95	13,15	13,93	24,91
Ejemplo 1B	1,31	26,73	14,70	13,10	9,42	34,83
PA 1	1,26	10,61	7,74	12,23	10,36	57,80
PA 2	0,54	11,47	9,00	12,77	12,19	54,03

Ejemplo 2

Este ejemplo incluye una descripción de una comparación de la distribución del doble enlace en anhídridos alqueniilsuccínicos para uso en métodos y composiciones dentro del alcance de la presente invención y de anhídridos alqueniilsuccínicos de la técnica anterior. Específicamente, la tabla 3 es una comparación, medida en % en peso de las olefinas C₁, C₂, C₃ y C₄ y superiores usadas como componentes de los anhídridos alqueniilsuccínicos de la presente invención (ejemplo 2A) y de la técnica anterior (PA 3, PA 4 y PA 5). El ejemplo 2A se obtuvo a partir de anhídrido maleico y la mezcla de olefinas del ejemplo 1A. La mezcla PA 3 se obtuvo a partir de anhídrido maleico y olefinas internas C₁₆ obtenidas de Dixie Chemical Inc. Las mezclas PA 4 y PA 5 se obtuvieron a partir de anhídrido maleico y olefinas internas C₁₆ y C₁₈, respectivamente, obtenidas de Bercen Inc.

Tabla 4

Distribución de la posición del doble enlace

Muestra	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ y superiores
Ejemplo 2 ^a	3	30	13	54
PA 3	1	18	8	73
PA 4	12	65	7	16
PA 5	9	67	7	16

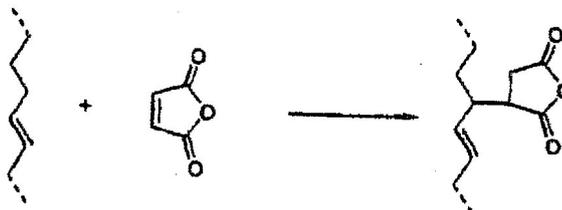
Ejemplo 3

Este ejemplo incluye una descripción de procedimientos de ensayo de composiciones de encolado del papel dentro del alcance de la presente invención y de composiciones de encolado del papel de la técnica anterior.

Se ensayó la eficiencia de encolado de las composiciones de encolado de los ejemplos 2A, PA 3 y PA 4 con cartón reciclado y papel fino, a varios niveles de adición. Los datos de esta evaluación se representan en las figuras 1 y 2. Los datos indican que el ejemplo 2A, que es una composición de encolado dentro del alcance de la presente invención, tuvo un comportamiento mejor que los ejemplos PA 3 y PA 4, que son composiciones de encolado de la técnica anterior, a niveles bajos de encolado de la pasta. El ejemplo 2A tuvo mejor comportamiento que los ejemplos PA 3 y PA 4 a todos los niveles de adición (véanse las figuras 1 y 2) y fue significativamente mejor que el PA 3 a niveles altos de adición en el estudio de papel fino (véase la figura 2).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de encolado del papel, que comprende anhídridos alquenilsuccínicos obtenidos por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas de acuerdo con la siguiente reacción:



- 5 en la que la citada mezcla de olefinas comprende:
- 3 a 10% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono,
 - 20 a 30% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono,
 - 20 a 30% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono,
 - 20 a 30% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono,
 - 10 a 25% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y
 - 0 a 15% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono,

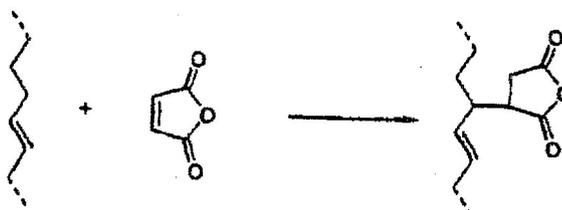
y en la que el término “%” se refiere a % en peso.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la citada mezcla de olefinas comprende:

- 15
- 3 a 7% de una olefina que tiene 14 átomos de carbono,
 - 20 a 27% de una olefina que tiene 15 átomos de carbono,
 - 20 a 27% de una olefina que tiene 16 átomos de carbono,
 - 20 a 26% de una olefina que tiene 17 átomos de carbono,
 - 13 a 20% de una olefina que tiene 18 átomos de carbono y
 - 4 a 10% de una olefina que tiene 19 o más átomos de carbono,

20 y en la que el término “%” se refiere a % en peso.

3. Una composición de encolado del papel, que comprende anhídridos alquenilsuccínicos obtenidos por reacción de anhídrido maleico y una mezcla de olefinas que tienen por lo menos 14 átomos de carbono de acuerdo con la siguiente reacción:



- 25 en la que la citada mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:
- 0 a 15% de olefinas C₁,
 - 20 a 40% de olefinas C₂,
 - 0 a 25% de olefinas C₃,
 - 0 a 25% de olefinas C₄,
 - 30 0 a 25% de olefinas C₅ y

20 a 50% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores,

y en la que el término “%” se refiere a % en peso.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la citada mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:

5 0 a 3% de olefinas C₁,

25 a 35% de olefinas C₂,

10 a 15% de olefinas C₃,

10 a 15% de olefinas C₄,

10 a 15% de olefinas C₅ y

10 30 a 44% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores,

en la que el término “%” se refiere a % en peso.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la citada mezcla de olefinas tiene una distribución del doble enlace de:

0 a 2% de olefinas C₁,

15 30 a 35% de olefinas C₂,

12 a 15% de olefinas C₃,

13 a 14% de olefinas C₄,

10 a 12% de olefinas C₅ y

30 a 35% de una mezcla de olefinas C₆ y superiores,

20 en la que el término “%” se refiere a % en peso.

6. Un proceso para encolar papel, que comprende incorporar en el papel una composición de encolado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la citada composición de encolado se incorpora internamente en el papel.

25 8. Papel encolado preparado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 6.

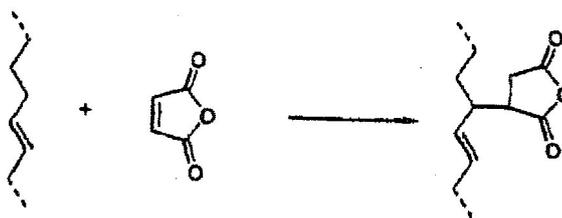
9. Un proceso para preparar papel encolado, que comprende:

(a) proporcionar una suspensión acuosa de pasta que incluye una composición de encolado del papel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y

30 (b) formar una hoja continua a partir de la citada suspensión de pasta de la etapa (a) y secar la citada hoja continua para obtener el papel.

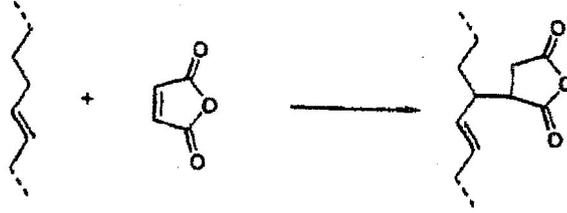
10. Papel preparado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 9.

11. Un proceso para preparar una composición de encolado del papel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso comprende hacer reaccionar anhídrido maleico con una mezcla de olefinas como la definida en la reivindicación 1 de acuerdo con la siguiente reacción:



35

12. Un proceso para preparar una composición de encolado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el proceso comprende hacer reaccionar anhídrido maleico con una mezcla de olefinas como la definida en la reivindicación 3 de acuerdo con la siguiente reacción:



**ASA - HST fuera de máquina, 20% de ácido
(Cartón reciclado)**

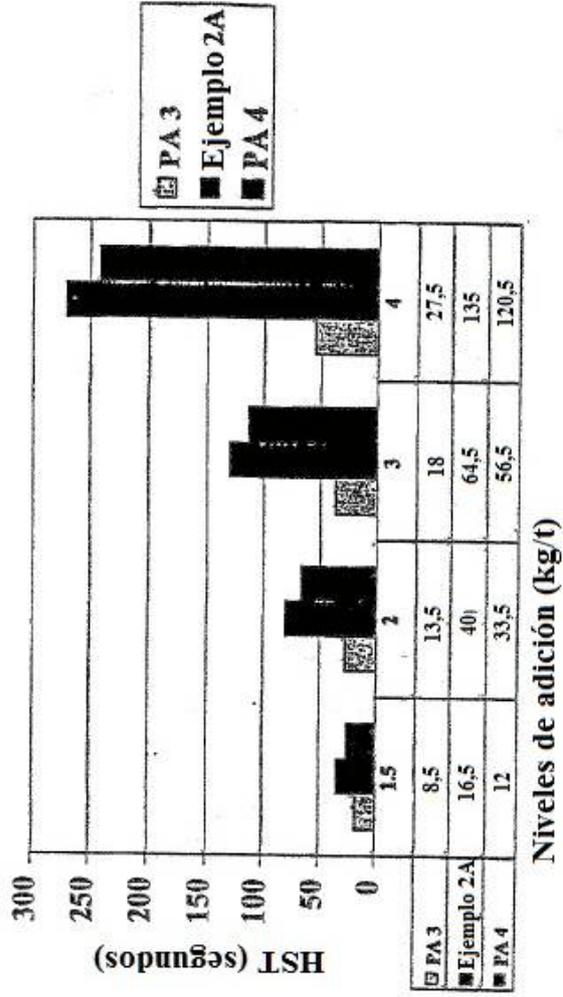


FIGURA 1

**ASA - HST fuera de máquina, Tinta #2
(Papel fino)**

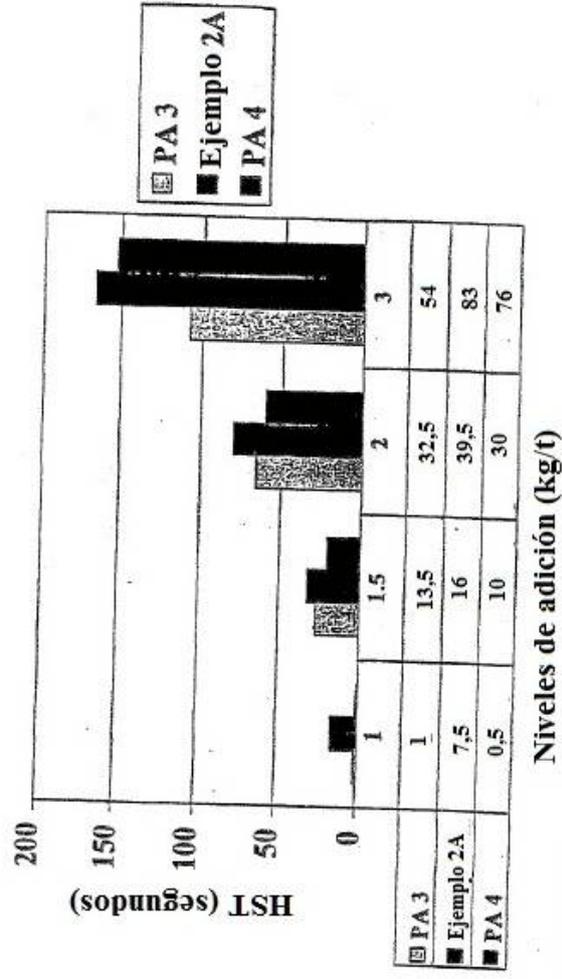


FIGURA 2