

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 620**

51 Int. Cl.:
C07D 307/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09738065 .3**
96 Fecha de presentación: **24.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268627**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **ADITIVOS DE ENCOLADO DEL PAPEL, SU PROCESO DE PREPARACIÓN Y SU USO.**

30 Prioridad:
29.04.2008 EP 08155398
15.05.2008 US 53582 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.03.2012

73 Titular/es:
Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:
DE JONG, Aaldert, Johannes;
WERNER, Martin y
STRUCK, Oliver

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 376 620 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

Aditivos de encolado del papel, su proceso de preparación y su uso

La presente invención se refiere a nuevos aditivos de encolado del papel, a un proceso para preparar anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno por isomerización de α -olefinas seguida de reacción con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, y a su uso en la producción de papel y cartón. Además, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de agentes de encolado del papel a partir de un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado y olefinas internas isomerizadas, usando un metal alcalino como catalizador.

Los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno se usan ampliamente en la industria de fabricación de papel como aditivo de encolado del papel para mejorar las propiedades del papel, incluidos papeles finos, cartón reciclado y cartón de yeso. Los anhídridos alquenoilsuccínicos (ASA) son los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno usados más comúnmente. Los compuestos ASA tienen grupos reactivos funcionales que se cree se unen covalentemente a las fibras de celulosa y colas hidrófobas que se orientan hacia fuera de las fibras. La naturaleza y orientación de estas colas hidrófobas originan que las fibras repelan el agua. Los agentes comerciales de encolado basados en compuestos ASA se preparan típicamente a partir de anhídrido maleico y una o más α -olefinas y/u olefinas internas apropiadas, por ejemplo, olefinas internas C_{16} y/u olefinas internas C_{18} .

Las olefinas internas se preparan usualmente a partir de α -olefinas lineales isomerizando el doble enlace de la olefina desde una posición terminal a una posición interna. Las α -olefinas lineales tienen la estructura indicada en la figura 1

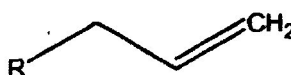


Figura 1

en la que R es un grupo hidrocarbonado alifático.

Sin embargo, las α -olefinas lineales sustancialmente puras que tienen la longitud de cadena apropiada requerida para compuestos ASA son más bien raras en el mercado y relativamente costosas. En la práctica, una porción sustancial de las α -olefinas del mercado tienen la estructura indicada en la figura 2

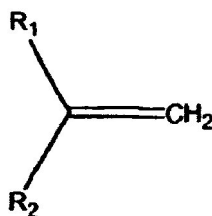


Figura 2

siendo R_1 y R_2 grupos hidrocarbonados alifáticos. Estas olefinas se denominan olefinas del tipo de vinilideno. El contenido de vinilideno y el grado de ramificación de las α -olefinas dependen mucho de los procesos de oligomerización de etileno realizados por los diferentes suministradores de α -olefinas. Estos procesos de producción difieren sustancialmente entre sí (véase, por ejemplo, *Industrial Organic Chemicals: Starting Materials and Intermediates*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, volumen 5, capítulo 2 titulado *Monoolefins*, páginas 2.870-2.873).

En general, las mezclas de α -olefinas que comprenden por lo menos 10% en peso de olefinas del tipo de vinilideno son más fáciles de adquirir (se pueden obtener, por ejemplo, de Ineos and Nizhnekamsneftekhim) y son más económicas y más fácilmente accesibles como materia prima que α -olefinas lineales sustancialmente puras. Esto es en gran medida debido a que cantidades grandes de las α -olefinas lineales disponibles se venden a la industria de ASA directamente o después de una etapa de isomerización. Por lo tanto, sería económicamente atractivo poder preparar anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno, con un rendimiento de aceptable a bueno, como aditivos del papel basados en α -olefinas que comprendan una cantidad sustancial de olefinas del tipo de vinilideno.

La patente de Estados Unidos número 6.231.659 describe anhídridos alquenoilsuccínicos para uso como agentes de encolado del papel, que son una mezcla de anhídridos alquenoilsuccínicos en los que los grupos alqueno tienen una longitud en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y en los que por lo menos el 97% en peso de los grupos alqueno están bifurcados en el átomo de carbono α en dos ramas ninguna de las cuales tiene menos de dos átomos de carbono. Estos anhídridos alquenoilsuccínicos se preparan a partir de anhídrido maleico y se componen de olefinas internas lineales o sustancialmente lineales o se componen de olefinas

lineales o sustancialmente lineales mezcladas con olefinas del tipo de vinilideno. También se pueden obtener por isomerización de las correspondientes α -olefinas usando pentacarbonilhierro como catalizador.

Los inconvenientes de este proceso homogéneo son que la etapa de isomerización sólo se puede realizar a temperaturas relativamente altas y que las olefinas obtenidas se tienen que purificar por destilación para eliminar restos no deseados del catalizador y coloración (originada por el catalizador y por productos de la descomposición del catalizador) antes de que puedan reaccionar con anhídrido maleico para formar compuestos ASA. Además, el rendimiento de compuestos ASA basados en α -olefinas que comprenden olefinas del tipo de vinilideno y que se han isomerizado usando pentacarbonilhierro como catalizador cuando se usan como agentes de encolado del papel es significativamente menor que si se usan compuestos ASA basados en α -olefinas lineales isomerizadas.

La solicitud de patente EP 1 424 322 describe un derivado de un ácido alqueniilsuccínico ramificado, de peso molecular bajo, que se puede obtener por reacción de un poliisobutileno de peso molecular bajo que tiene aproximadamente 8 a 32 átomos de carbono y en el que por lo menos aproximadamente el 50% en peso de los enlaces olefínicos del poliisobutileno comprende isómero metilvinilideno más isómero trisustituido, con un ácido insaturado, y un método para preparar dicho derivado que origina isómeros del derivado del ácido alqueniilsuccínico.

La solicitud de patente WO 00/79050 describe agentes de encolado del papel que son mezclas de anhídridos alqueniilsuccínicos en los que los grupos alqueniilo tienen una longitud en el intervalo de 6 a 40 átomos de carbono y en los que por lo menos el 97% en peso de los grupos alqueniilo están bifurcados en el átomo de carbono α en dos ramas ninguna de las cuales tiene menos de dos átomos de carbono.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado de preparación de anhídridos cíclicos sustituidos con alqueniilo. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de preparación de anhídridos cíclicos sustituidos con alqueniilo en el que se pueda usar como material de partida α -olefinas que tienen un porcentaje relativamente alto de isómeros del tipo de vinilideno y en el que los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueniilo resultantes tengan un rendimiento de encolado del papel de aceptable a bueno.

Estos objetivos se consiguen en el proceso de preparación de anhídridos cíclicos sustituidos con alqueniilo de acuerdo con la invención, proceso que comprende las etapas de:

- (i) someter uno o más hidrocarburos olefínicamente insaturados C_6 - C_{28} , de los que por lo menos el 30% en peso es una α -olefina, a una etapa de isomerización del doble enlace poniendo en contacto dichos hidrocarburos con un catalizador que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte, y
- (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos olefínicos C_6 - C_{28} isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, para formar el anhídrido cíclico sustituido con alqueniilo.

Los compuestos que se pueden usar como material de partida en el proceso de acuerdo con la presente invención son hidrocarburos olefínicamente insaturados que tienen una longitud de cadena de 6 a 28 átomos de carbono. El hidrocarburo olefínicamente insaturado también puede ser una mezcla de hidrocarburos olefínicamente insaturados C_6 - C_{28} . Preferiblemente, se usan hidrocarburos olefínicamente insaturados C_{16} - C_{24} o mezclas de estos. Lo más preferiblemente, se usan hidrocarburos olefínicamente insaturados C_{16} o C_{18} o una mezcla de hidrocarburos olefínicamente insaturados C_{16} y C_{18} .

Por lo menos el 30% en peso de estos hidrocarburos olefínicamente insaturados son α -olefinas. Preferiblemente, por lo menos el 50%, más preferiblemente por lo menos el 75%, aún más preferiblemente por lo menos el 90% y lo más preferiblemente por lo menos el 95% en peso de estos hidrocarburos olefínicamente insaturados son α -olefinas. Las ventajas del proceso de acuerdo con la presente invención son que las olefinas obtenidas no se tienen necesariamente que purificar por destilación antes de que puedan reaccionar con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, como anhídrido maleico, para formar un anhídrido cíclico alqueniilsuccínico, porque hay una coloración significativamente menor o incluso no hay coloración en absoluto cuando se usa el catalizador heterogéneo de acuerdo con la presente invención en comparación con procesos descritos de la técnica anterior en los que se usa un catalizador homogéneo. Además, al contrario que isomerizaciones bien conocidas catalizadas por un ácido en las que tiene lugar reagrupamientos del esqueleto carbonado que originan una ramificación significativa, usando el proceso de acuerdo con la presente invención no se produce dicha ramificación. Preferiblemente, por lo menos el 15%, más preferiblemente por lo menos el 25% y lo más preferiblemente por lo menos el 35% de las citadas α -olefinas con isómeros del tipo de vinilideno.

El catalizador usado en el proceso de acuerdo con la presente invención y que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte y un método para su preparación se describen, por ejemplo, en las patentes GB 1.416.317, GB 1.492.059, US 2.952.719 y US 3.897.509. El metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y mezclas de estos metales. De estos metales alcalinos, los preferidos son sodio y potasio, solos o mezclados entre sí, por ser más abundantes y menos costosos.

El metal alcalino usado como catalizador de la isomerización puede estar soportado sobre una gran diversidad de soportes. El soporte debe ser anhidro, esto es, exento o sustancialmente exento de agua. Esto se puede conseguir precalcinando el soporte. Esta precalcinación se realiza usualmente a una temperatura relativamente alta, por

ejemplo, de 400 a 700°C, y durante un tiempo suficiente para conseguir la eliminación sustancial de agua adsorbida o combinada del soporte. El soporte debe ser inerte, esto es, no debe reaccionar químicamente con el metal alcalino. Ejemplos de soportes que se pueden usar son óxido de aluminio (gamma, beta o theta), óxido de silicio, óxido magnésico, óxido de titanio, óxido de circonio, bauxita, caolines, piedra pómez, carbono activado y tamices moleculares. Más preferiblemente, el soporte es óxido de aluminio (denominado también comúnmente alúmina). Preferiblemente, el soporte tiene una superficie específica mayor que 25 m²/g, más preferiblemente mayor que 100 m²/g (determinada por el método BET). El soporte más preferido es óxido de aluminio gamma.

El metal alcalino se puede depositar sobre el soporte de cualquier manera conveniente. Una manera que se ha encontrado particularmente ventajosa es vaporización del metal alcalino y paso de los vapores sobre el soporte. Este proceso se realiza a temperaturas relativamente bajas. El sodio, por ejemplo, funde a aproximadamente 97°C y, para impregnar con sodio un soporte seleccionado, se prefiere realizar la impregnación o deposición del sodio a temperaturas en el intervalo de 100 a 150°C. Esto se puede conseguir, por ejemplo, fundiendo sodio y dejando gotear sobre el soporte el sodio fundido o pasando una corriente de un gas inerte, como nitrógeno o argón, a través del sodio fundido y sobre un lecho del soporte seleccionado dispuesto en una zona distinta mantenida a la temperatura deseada mediante medios de calentamiento o enfriamiento conectados con aquélla. El potasio funde a aproximadamente 62°C y, por lo tanto, la impregnación del soporte seleccionado con potasio se puede realizar a temperaturas más bajas.

Otro método de preparar el catalizador de acuerdo con la presente invención que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte consiste en agitar el metal alcalino junto con el soporte, bajo una atmósfera inerte y a una temperatura superior a la temperatura de fusión del citado metal alcalino.

Se pueden obtener catalizadores con estabilidad mejorada frente al aire y agua usando aditivos particulares en el método de preparación. Más específicamente, el catalizador se prepara preferiblemente usando como aditivos carbonatos, sulfatos, hidróxidos u óxidos de los metales alcalinos antes mencionados. Los haluros de metal alcalino no son aditivos recomendados porque el soporte, en general, no puede resistir la temperatura (aproximadamente 800°C) a la que estos compuestos reaccionan con sodio o litio. Las temperaturas convenientes cuando se usan carbonatos como aditivos son las comprendidas entre 160 y 200°C. Si se usa un hidróxido como aditivo, el catalizador se prepara calentando un metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino y alúmina a una temperatura mayor que el punto de fusión del metal alcalino. El metal también se puede usar en forma de una aleación de dos o más clases de metales alcalinos. Un ejemplo típico de dicha aleación es una aleación de sodio-potasio. Ejemplos de hidróxidos de metal alcalino son hidróxidos de litio, sodio, potasio, rubidio y otros metales del grupo I de la tabla periódica. Se pueden usar una o más clases de estos hidróxidos. El metal alcalino e hidróxido de metal alcalino a emplear pueden ser, por ejemplo, litio e hidróxido de litio, sodio e hidróxido sódico, potasio e hidróxido potásico, rubidio e hidróxido de rubidio, sodio e hidróxido potásico o litio e hidróxido potásico. También es posible partir de soluciones que contengan compuestos que, durante su calentamiento, se convierten en otros compuestos de metal alcalino. Por ejemplo, se pueden usar bicarbonatos o formiatos, que se convierten ambos en carbonatos durante su calentamiento. Sin embargo, los formiatos son menos preferidos.

En una realización preferida de la presente invención, el catalizador se prepara usando un aditivo seleccionado del grupo que consiste en carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, bicarbonato sódico y bicarbonato potásico. Lo más preferiblemente, se usa carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico o hidróxido potásico.

La forma de las partículas del catalizador no es crucial. El catalizador se puede usar en forma de polvo, escamas, esferas, gránulos, anillos, extrudidos o en cualquier otra forma conveniente. Las partículas del catalizador se pueden usar en un intervalo amplio de dimensiones, por ejemplo, en forma de gránulos con un diámetro de 1 a 5 mm o en forma de polvo cuyas partículas tienen un tamaño de grano de malla 15-35 (diámetro máximo de aproximadamente 13-0,5 mm), de malla 30-80 (diámetro máximo de aproximadamente 0,595-0,177 mm) o de malla 100-325 (diámetro máximo de 0,15-0,04 mm). En general, la migración de los dobles enlaces se produce más rápidamente cuanto más pequeñas sean las partículas del catalizador.

Si para la preparación del catalizador se usa un aditivo distinto de un hidróxido de metal alcalino, el metal alcalino está presente en el catalizador preferiblemente en una cantidad mayor que 1% en peso, más preferiblemente mayor que 1,5% en peso y lo más preferiblemente mayor que 2% en peso, basado en el peso del soporte. El metal alcalino está presente en una cantidad preferiblemente no mayor que 70% en peso, más preferiblemente no mayor que 30% en peso y lo más preferiblemente no mayor que 15% en peso, basado en el peso del soporte. Si en la preparación del catalizador se usa como aditivo hidróxido de metal alcalino, el metal alcalino está presente en el catalizador preferiblemente en una cantidad mayor que 1% en moles, más preferiblemente mayor que 2% en moles y lo más preferiblemente mayor que 3% en moles, con respecto a la cantidad de aditivo. El metal alcalino está presente preferiblemente en una cantidad no mayor que 100% en moles, más preferiblemente no mayor que 40% en moles y lo más preferiblemente no mayor que 20% en moles, con respecto a la cantidad de aditivo. El aditivo se usa preferiblemente en una cantidad de por lo menos 1% en peso, más preferiblemente de por lo menos 1,5% en peso y lo más preferiblemente de por lo menos 2% en peso, basado en el peso del soporte. El aditivo se usa preferiblemente en una cantidad de 100% en peso como máximo, más preferiblemente de 70% en peso como máximo y lo más preferiblemente de 30% en peso como máximo, basado en el peso del soporte.

Para más detalles sobre cómo preparar catalizador de metal alcalino conveniente para su uso en el proceso de la presente invención véanse las patentes GB 1.416.317, GB 1.492.059, US 2.952.719 y US 3.897.509.

La etapa (i) del proceso de acuerdo con la invención, etapa de isomerización de las α -olefinas C_6-C_{28} , se realiza preferiblemente en una atmósfera inerte y a una temperatura entre 10 y 200°C, más preferiblemente a una temperatura entre 15 y 100°C y lo más preferiblemente a una temperatura entre 20 y 60°C. La etapa de isomerización se puede realizar en fase líquida o en fase gaseosa. Preferiblemente, la isomerización se realiza a presión atmosférica. Las olefinas isomerizadas obtenidas en la etapa (i) se pueden usar en la etapa (ii) sin purificarlas. Las α -olefinas se pueden poner en contacto con el catalizador de acuerdo con la presente invención de cualquier manera conocida en la técnica. La reacción se puede realizar, por ejemplo, en forma discontinua o pasando un flujo de la olefina a través de un reactor de lecho relleno.

La cantidad de catalizador usado con respecto a la cantidad total de olefina a isomerizar es preferiblemente por lo menos 1% en peso, más preferiblemente por lo menos 2% en peso y lo más preferiblemente por lo menos 4% en peso. Se emplea preferiblemente no más de 50% en peso, más preferiblemente no más de 40% en peso y lo más preferiblemente no más de 20% en peso de catalizador, con respecto a la cantidad de olefina a isomerizar.

En la etapa (ii) del proceso de acuerdo con la presente invención, los hidrocarburos olefinicos C_6-C_{28} resultantes de la etapa (i) se hacen reaccionar con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, como anhídrido maleico, a una temperatura y durante un tiempo suficientes para proporcionar el anhídrido cíclico sustituido con alquenilo, como se indica en la figura 3.

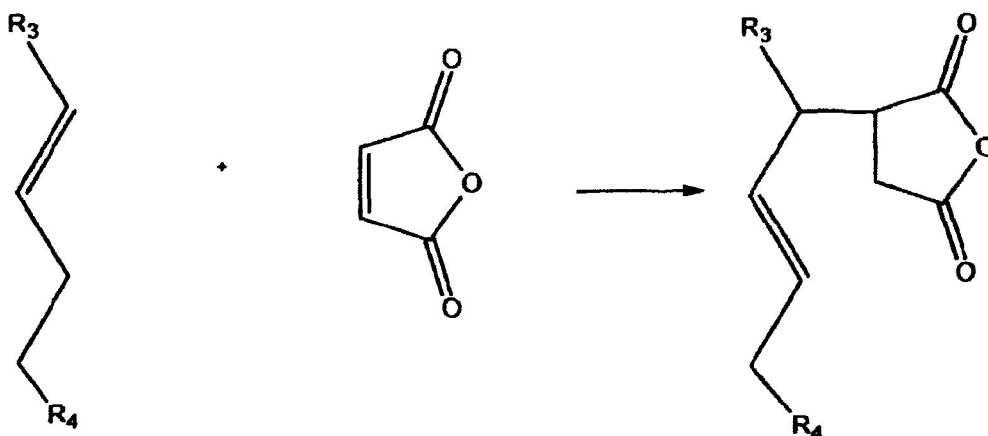


Figura 3

siendo R_3 y R_4 grupos hidrocarbonados alifáticos. Esta reacción se denomina reacción eno. La reacción eno requiere una temperatura relativamente alta puesto que su energía de activación es alta, aproximadamente 20 kcal/mol. La velocidad de la reacción también se incrementa mucho en función de la temperatura y, por lo tanto, es preferible usar una temperatura de reacción relativamente alta para formar el producto a una velocidad que sea por lo menos satisfactoria. La reacción se puede realizar de cualquier manera conocida en la técnica, por ejemplo, como se describe en la solicitud de patente WO 97/30039.

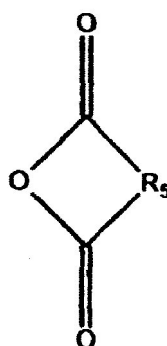
En el proceso de acuerdo con la presente invención, la reacción eno se realiza preferiblemente a una temperatura de por lo menos 150°C, más preferiblemente de por lo menos 180°C y lo más preferiblemente de por lo menos 200°C. La reacción eno se realiza preferiblemente a una temperatura no mayor que 300°C, más preferiblemente no mayor que 250°C y lo más preferiblemente no mayor que 230°C. El tiempo de reacción varía preferiblemente de 0,5 a 24 horas. Más preferiblemente, el tiempo de reacción es entre 2 y 14 horas. Lo más preferiblemente el tiempo de reacción es entre 5 y 9 horas. La relación de olefina a anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado es preferiblemente entre 0,8-2,0 y 1 (esto es, se usa 80 a 200% en moles). Más preferiblemente la relación de olefina a anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado es entre 1,0-1,5 y 1 (esto es, 100-150% en moles). Lo más preferiblemente, la citada relación es entre 1,1-1,3 y 1 (esto es, 110-130% en moles).

Es posible realizar la reacción entre los hidrocarburos olefinicos y el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado en presencia de un disolvente orgánico apolar. Sin embargo, esto es menos preferido porque el inconveniente de usar disolventes es que estos tienen que ser eliminados en una etapa distinta posterior. Por lo tanto, lo más preferiblemente el proceso se realiza en ausencia de disolventes. Sin embargo, si la viscosidad de los hidrocarburos olefinicos es demasiado alta, se recomienda añadir un disolvente apolar, como un alcano inferior fácilmente eliminable.

En una realización preferida, la etapa (ii) se realiza en presencia de un eliminador de radicales. Este eliminador de radicales sirve para reducir la cantidad total de subproductos, en particular aductos de peso molecular alto, que se pueden formar durante la etapa (i), en particular aductos de olefina-anhídrido-olefina.

5 Eliminadores convenientes de radicales son compuestos hidroxílicos aromáticos y aminas aromáticas. Ejemplos de dichos compuestos hidroxílicos aromáticos son fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, timol, carvacrol, durenol, isodurenol, di-t-butilhidroquinona, 2-, 3- y 4-aminofenoles, hidroquinona, resorcinol, catecol, timolhidroquinona, olivetol, 4-t-butilcatecol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y 4-metoxifenol. Ejemplos de aminas aromáticas convenientes son fenotiazina, difenilamina, 4,4'-tiobis(6-t-butil-o-cresol), disulfuro de tetrametiluramo, 2-aminodifenilamina, 4-aminodifenilamina, 4,4'-diaminodifenilamina, 2-hidroxidifenilamina, 3-hidroxidifenilamina, 4-hidroxidifenilamina, di-2-tolilamina, di-3-tolilamina, di-4-tolilamina, 3,4-ditolilamina, 1-naftilfenilamina, 2-naftilfenilamina, 1-naftil-2-tolilamina, 1-naftil-4-tolilamina, 2-naftil-2-tolilamina, 2-naftil-4-tolilamina y 9,10-dihidrofenzina. Más preferiblemente, el eliminador de radicales es una amina aromática. Lo más preferiblemente es fenotiazina.

El anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado de acuerdo con la presente invención es un compuesto de la fórmula general representada en la figura 4



15 Figura 4

siendo R_5 un grupo alqueno C_2-C_4 sustituido opcionalmente. Los sustituyentes posibles en el grupo alqueno C_2-C_4 incluyen grupos alquilo, grupos alqueno, grupos aralquilo y grupos aralqueno. El anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico. Lo más preferiblemente es anhídrido maleico.

20 Los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno obtenibles mediante el proceso de acuerdo con la presente invención y en los que los hidrocarburos olefinicamente insaturados C_6-C_{28} de los que por lo menos el 30% en peso es una α -olefina y por lo menos el 15% en peso de la citada α -olefina es un isómero del tipo de vinilideno se han isomerizado usando un catalizador que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte, son físicamente diferenciables de los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno preparados a partir del mismo material de alimentación pero mediante procesos de isomerización de la técnica anterior. Más particularmente, estos anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno difieren de anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno preparados a partir de α -olefinas lineales C_6-C_{28} isomerizadas y de anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno preparados a partir de la misma cantidad de isómero del tipo de vinilideno de hidrocarburos insaturados C_6-C_{28} pero isomerizados mediante un método de isomerización de la técnica anterior, en la naturaleza de la cadena alquénica. Más particularmente, difieren en la naturaleza de los sustituyentes presentes en esta cadena alquénica. Esta diferencia de estructura es evidente, por ejemplo, por su mejor rendimiento en el encolado del papel.

35 La presente invención se refiere además a un proceso para la preparación de un aditivo de encolado del papel, proceso en el que se hace reaccionar un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, que preferiblemente es anhídrido maleico, con uno o más hidrocarburos olefinicamente insaturados internos C_6-C_{28} , en los que los citados hidrocarburos olefinicamente insaturados internos C_6-C_{28} se han preparado sometiendo uno o más hidrocarburos olefinicamente insaturados C_6-C_{28} , de los que por lo menos el 30% en peso es una α -olefina, a una etapa de isomerización en presencia de un catalizador que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte. Las condiciones de la reacción y las realizaciones preferidas son las descritas anteriormente.

40 El aditivo antes descrito de encolado del papel es conveniente para usarlo en la producción de papel y cartón para proporcionar al papel repelencia al agua. Los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno son de naturaleza hidrófoba y, por lo tanto, no son fácilmente solubles en disolventes polares, como agua. Por lo tanto, antes de añadir el agente de encolado a la suspensión de pasta, el anhídrido cíclico sustituido con alqueno se dispersa en un medio acuoso. Sin embargo, puesto que los anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno tienden a descomponerse en presencia de agua y a perder, por lo tanto, su capacidad de encolado, preferiblemente las dispersiones de encolado que comprenden anhídridos cíclicos sustituidos con alqueno se usan casi inmediatamente después de su

preparación. Preferiblemente la dispersión de encolado se formula cerca de la localización de su uso pretendido, esto es, en la fábrica de papel.

5 Para conseguir un encolado apropiado del papel o cartón, el tamaño de las partículas del anhídrido cíclico sustituido con alquenilo, contenido en la dispersión, debe ser inferior a un valor específico. Se obtiene un tamaño pequeño de partículas del anhídrido cíclico sustituido con alquenilo introduciendo fuerzas altas de cizalladura cuando se forma la dispersión usando una unidad de alta presión. La preparación se realiza, por ejemplo, en un homogeneizador o mezclador usando un compuesto polimérico soluble en agua, como un almidón cationizado, o un tensioactivo, como un polioxietileno aril éter.

10 Los anhídridos cíclicos sustituidos con alquenilo también se pueden usar para preparar diversos ésteres, amidas, imidas y otros derivados, que se usan en parte en aplicaciones similares a aquellas en las que se usan compuestos ASA, por ejemplo, como aditivos del petróleo y como inhibidores de la corrosión.

El proceso de acuerdo con la presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo A

15 Como material de partida se usaron α -olefinas C_{18} , de Ineos, que comprendían un cantidad alta de material de partida ramificado (aproximadamente 43% en peso de isómeros del tipo de vinilideno).

Ejemplo 1

20 En el ejemplo 1, este material de partida se isomerizó usando como catalizador sodio-alúmina. Con más detalle, se disolvieron 22 g (0,159 moles) de carbonato potásico en 49 ml de agua desmineralizada. Agitando, se añadió esta solución a 100 g (0,981 moles) de alúmina gamma (Merck; superficie específica 120-190 m^2/g). La alúmina impregnada se secó a 120°C durante 3 horas 30 minutos y posteriormente se calcinó a 500°C durante 3 horas 20 minutos. El material soporte se transfirió después a un recipiente de vidrio en el que se hizo el vacío con una bomba de aceite y se lavó con nitrógeno. El material soporte se almacenó bajo una atmósfera de nitrógeno hasta su uso.

25 Posteriormente, se agitaron 24,97 g del material soporte compuesto de $Al_2O_3-K_2CO_3$ durante 2 horas bajo vacío (bomba de aceite) a 160°C en un matraz de vidrio de dos bocas equipado con una varilla de agitación magnética. Después de lavar con nitrógeno, el material soporte se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadieron 1,290 g (0,056 moles) de sodio (Na) en una corriente de nitrógeno. Después de haberse completado la adición de sodio, se agitó el soporte durante otros 90 minutos adicionales a 160°C para terminar la generación del catalizador. El catalizador se obtuvo en forma de polvo de color azul/gris oscuro.

30 Después se dejó enfriar el catalizador a temperatura ambiente y se añadieron 374,87 g (1,485 moles) de una α -olefina C_{18} (de Ineos) en una corriente de nitrógeno. Posteriormente la mezcla de reacción se calentó a 62°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se retiró del reactor el isomerizado. No fue necesario el tratamiento posterior del isomerizado descrito en el caso de pentacarbonilhierro $[Fe(CO)_5]$ del ejemplo comparativo A.

35 A continuación se preparó anhídrido alqueniilsuccínico de la siguiente manera. Se añadieron al reactor, bajo una corriente de nitrógeno, 126,76 g (0,502 moles) de la olefina C_{18} isomerizada. Se calentó la olefina a 50°C y se añadieron a esta temperatura, bajo una corriente de nitrógeno, 40,96 g (0,418 moles) de escamas de anhídrido maleico (MSA). Después de que hubiera fundido el MSA (~53°C), la mezcla de reacción se hizo inerte haciendo el vacío (bomba de aceite) y lavando con nitrógeno (tres veces).

40 Posteriormente se subió la temperatura a 200°C en 15 minutos y, después de iniciar el reflujo del MSA, se incrementó la temperatura a 230°C en 1 hora 30 minutos.

Se mantuvo esta temperatura durante otras 5 horas 30 minutos y después se destiló a presión reducida (bomba de aceite) el exceso de olefina y el MSA que no había reaccionado. El anhídrido alqueniilsuccínico (ASA) se obtuvo en forma de líquido transparente de color pardusco.

45

Ejemplo comparativo A

En el ejemplo comparativo A se isomerizó el mismo material de partida usado en el ejemplo 1 usando pentacarbonilhierro como catalizador homogéneo de la misma manera descrita en la patente US 4.587.374. El catalizador homogéneo y los restos de éste, que originaron una intensa coloración marrón-naranja oscura del isomerizado, se separaron por destilación del isomerizado a presión reducida. Esta etapa que, debido a la naturaleza de la destilación, implica una pérdida de olefina isomerizada (producto), se tenía que incluir para evitar un impacto negativo sobre el color del ASA resultante.

Se preparó el correspondiente anhídrido alqueni succínico añadiendo al reactor 154,10 g (0,610 moles) de la olefina C₁₈ isomerizada y 49,85 g (0,508 moles) de escamas de anhídrido maleico (MSA) bajo una corriente de nitrógeno. Se calentó la suspensión a 53°C y, después de que hubiera fundido el MSA, la mezcla de reacción se hizo inerte haciendo el vacío (bomba de aceite) y lavando con nitrógeno (tres veces). Posteriormente se subió la temperatura a 200°C en 15 minutos y, después de iniciar el reflujo del MSA, se incrementó la temperatura a 230°C en 1 hora 30 minutos. Se mantuvo esta temperatura durante otras 5 horas 30 minutos y después se destiló a presión reducida (bomba de aceite) el exceso de olefina y el MSA que no había reaccionado. El anhídrido alqueni succínico (ASA) se obtuvo en forma de líquido transparente de color pardusco.

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo A: rendimiento de encolado

El rendimiento de encolado del ASA obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 y del ejemplo comparativo A, respectivamente, se midió como índice de Cobb 60 (g/m²) (absorción de agua de la muestra) como se describe en la norma EN 20535 (antigua DIN 53132). Los ensayos de encolado se realizaron usando una suspensión compuesta de una mezcla 80/20 de pasta de frondosas/pasta de coníferas (grado de refino: 36°SR). Como carga se usó 15% en peso de carbonato cálcico (Hydrocarb 50 BG; de Omya) y el sistema de retención fue Compozil con 0,5% en peso de almidón catiónico de patata (Raisamyl 142) y 0,3% en peso de sol de sílice Eka NP 442 (de Eka Chemicals). Se usó sulfato de alúmina en una cantidad de 0,15% en peso, que originó un pH de 7,8 en la caja de alimentación. Se prepararon papeles de 75 g/m² en una máquina piloto de papel funcionando a 2 m/min.

Las emulsiones de ASA usadas como agente de encolado se prepararon emulsionando 15 g de ASA y 185 g de solución de almidón (4% de sólidos) con ayuda de un mezclador de cocina (Osterizer). Cuanto menor sea el índice Cobb mejor es el rendimiento de encolado y viceversa.

Como se puede deducir de la tabla 1, el ASA basado en la olefina procedente de la isomerización heterogénea tiene un rendimiento mucho mejor que el ASA basado en la isomerización homogénea.

Tabla 1

Índices de Cobb del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo A

Cantidad de ASA (kg/t)	Índice de Cobb	
	Ejemplo 1 Na sobre un soporte	Ejemplo comparativo A Fe(CO) ₅
0,6	33,5	59,7
0,9	24	28,5
1,2	21,7	24,5

Ejemplos 2-4

Como material de partida se usaron α-olefinas C₁₈ (de Chevron) que comprendían una cantidad baja de material de partida ramificado (aproximadamente 8% en peso de isómeros del tipo de vinilideno).

Ejemplo 2

El material de partida se isomerizó usando como catalizador sodio-alúmina. El Al₂O₃-K₂CO₃ usado como material soporte de este catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1. Posteriormente, en un matraz de vidrio de dos bocas, equipado con una varilla de agitación magnética, se agitaron durante 2 horas, bajo vacío (bomba de aceite) y a 160°C, 26,67 g del soporte de Al₂O₃-K₂CO₃. Después de lavar con nitrógeno, se añadieron 1,373 g (0,060 moles) de sodio (Na) en una corriente de nitrógeno y se agitó el soporte durante otros 90

minutos adicionales a 160°C para terminar la generación del catalizador. El catalizador se obtuvo en forma de polvo de color azul/gris oscuro.

Después el catalizador se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadieron al catalizador 394,5 g (1,563 moles) de una α -olefina C_{18} en una corriente de nitrógeno. Posteriormente la mezcla de reacción se calentó hasta 60°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se separó del reactor el isomerizado. No fue necesario ningún tratamiento posterior del isomerizado.

A continuación, se preparó anhídrido alqueniilsuccínico de la siguiente manera. Se añadieron al reactor, bajo una corriente de nitrógeno, 123,72 g (0,490 moles) de la olefina C_{18} isomerizada. Se calentó la olefina hasta 50°C y se añadieron a esta temperatura, bajo una corriente de nitrógeno, 40,04 g (0,408 moles) de escamas de anhídrido maleico (MSA). Después de que hubiera fundido el MSA (~53°C), la mezcla de reacción se hizo inerte haciendo el vacío (bomba de aceite) y lavando con nitrógeno (tres veces). Posteriormente se subió la temperatura a 200°C en 15 minutos y, después de iniciar el reflujo del MSA, la temperatura se incrementó a 230°C en 90 minutos.

Se mantuvo esta temperatura durante un tiempo adicional de 5 horas 30 minutos y después se destiló a presión reducida (bomba de aceite) el exceso de olefina y el MSA que no había reaccionado. El anhídrido alqueniilsuccínico (ASA) se obtuvo en forma de líquido transparente de color pardusco.

Ejemplo 3

En el ejemplo 3 el material de partida se isomerizó como se ha descrito en el ejemplo 2 usando como catalizador sodio-alúmina.

A continuación se preparó anhídrido alqueniilsuccínico de la siguiente manera. Se añadieron al reactor 125,87 g (0,499 moles) de olefina C_{18} isomerizada. Después la olefina se hizo inerte haciendo el vacío (bomba de aceite) y lavando con nitrógeno (tres veces). Posteriormente, se calentó la olefina a la temperatura de reacción (230°C). Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, se añadieron a la olefina gota a gota, en dos horas, 40,74 g (0,425 moles) de MSA fundido. Después de haberse completado la adición de MSA, se mantuvo la temperatura de 230°C durante 5 horas más. Después se destiló a presión reducida el exceso de olefina y el MSA que no había reaccionado. El anhídrido alqueniilsuccínico se obtuvo en forma de líquido transparente de color pardusco.

Ejemplo 4

En el ejemplo 4 el material de partida se isomerizó como se ha descrito en el ejemplo 2 usando como catalizador sodio-alúmina.

A continuación, se preparó anhídrido alqueniilsuccínico de la siguiente manera. Se añadieron al reactor 111,10 g (0,440 moles) de olefina C_{18} isomerizada. Posteriormente se añadieron a la olefina 6,5 mg de fenotiazina ($0,033 \times 10^{-3}$ moles; 0,009% en moles con respecto a la cantidad molar de MSA). Después la mezcla de olefina/fenotiazina se hizo inerte haciendo el vacío (bomba de aceite) y lavando con nitrógeno (tres veces). Posteriormente se calentó la mezcla a la temperatura de reacción (230°C). Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, se añadieron a la mezcla gota a gota, en dos horas, 35,96 g (0,367 moles) de MSA fundido. Después de haberse completado la adición del MSA, se mantuvo la temperatura de 230°C durante cinco horas más. Después se destiló a presión reducida el exceso de olefina y el MSA que no había reaccionado. El anhídrido alqueniilsuccínico (ASA) se obtuvo en forma de líquido transparente de color pardusco.

El análisis de los productos de los ejemplos anteriores mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) mostró (véase la tabla 2) que la adición de fenotiazina originó una reducción de la cantidad de subproductos, en particular de la cantidad de aducto de olefina-anhídrido maleico-olefina (OMO).

Tabla 2

Contenido de aducto de olefina-anhídrido-olefina (aducto 1)

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Eliminador (% en moles)	-	-	-	-	Fenotiazina (0,009)
OMO (%; GPC)	5,6	4,5	3,3	7,5	1,5

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un anhídrido cíclico sustituido con alqueniilo, que comprende las etapas de:
 - (i) someter uno o más hidrocarburos olefínicamente insaturados C_6-C_{28} , de los que por lo menos el 30% en peso es una α -olefina, siendo un isómero del tipo de vinilideno por lo menos el 15%, preferiblemente por lo menos el 25% en peso de la citada α -olefina, a una etapa de isomerización del doble enlace poniéndolos en contacto con un catalizador que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte, y
 - (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos olefínicos isomerizados C_6-C_{28} resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, para formar el anhídrido cíclico sustituido con alqueniilo.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado se selecciona del grupo que consiste en anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico.
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que está presente un eliminador de radicales durante la etapa (ii), seleccionándose el citado eliminador de radicales de compuestos hidroxílicos aromáticos y aminas aromáticas.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrocarburo olefínicamente insaturado es un hidrocarburo olefínicamente insaturado $C_{14}-C_{24}$, preferiblemente un hidrocarburo olefínicamente insaturado $C_{16}-C_{22}$, lo más preferiblemente un hidrocarburo olefínicamente insaturado C_{16} o C_{18} , o una mezcla de hidrocarburos olefínicamente insaturados C_{16} y C_{18} .
5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador comprende como metal alcalino sodio o potasio, solos o combinados con un compuesto de otro metal.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido magnésico, óxido de silicio-óxido de aluminio, óxido de silicio-óxido de aluminio-óxido magnésico, óxido de titanio, óxido de circonio, bauxita, caolines, piedra pómez, carbono activado y tamices moleculares.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el metal alcalino está presente en el catalizador en una cantidad de 1-30% en peso, basado en el peso del soporte.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte de alúmina es alúmina gamma, preferiblemente con una superficie específica de por lo menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de isomerización se realiza bajo una atmósfera inerte y a una temperatura de entre 10 y 200°C , preferiblemente entre 20 y 60°C .
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (i) se realiza a una temperatura de entre 150 y 300°C y en el que la relación de olefina a anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado es entre 0,8-2,0 y 1.
11. Uso de un anhídrido cíclico sustituido con alqueniilo, obtenible por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, como aditivo de encolado del papel en la producción de papel y cartón.
12. Proceso para la preparación de un aditivo de encolado del papel, en el que se hace reaccionar un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico, con uno o más hidrocarburos olefínicamente insaturados internos C_6-C_{28} y en el que los citados hidrocarburos olefínicamente insaturados internos C_6-C_{28} se han preparado sometiendo uno o más hidrocarburos olefínicamente insaturados C_6-C_{28} de los que por lo menos el 30% en peso es una α -olefina y siendo isómero del tipo de vinilideno por lo menos el 15%, preferiblemente por lo menos el 25% en peso de la citada α -olefina, a una etapa de isomerización en presencia de un catalizador que comprende un metal alcalino depositado sobre un soporte.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador comprende como metal alcalino sodio o potasio, solos o combinados con un compuesto de otro metal, y el soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio (gamma, eta o theta), óxido de silicio, óxido magnésico, óxido de silicio-óxido de aluminio, óxido de silicio-óxido de aluminio-óxido magnésico, óxido de titanio, óxido de circonio, bauxita, caolines, piedra pómez, carbono activado y tamices moleculares.