

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 232 196
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
13.09.89

(51)

Int. Cl.⁴: **D 21 H 3/12, C 07 C 125/073**

(21)

Numéro de dépôt: **87400086.2**

(22)

Date de dépôt: **15.01.87**

(54)

Latex de diuréthane comme agent de collage en industrie papetière, son procédé de fabrication.

(30)

Priorité: **24.01.86 FR 8600997**

(43)

Date de publication de la demande:
12.06.87 Bulletin 87/33

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
13.09.89 Bulletin 89/37

(84)

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56)

Documents cités:
EP-A-0 165 150
DE-B-1 081 225
FR-A-1 164 190
FR-A-2 322 236

(73)

Titulaire: **ATOCHEM, 4 & 8, Cours Michelet La**
Défense 10, F-92800 Puteaux (FR)

(72)

Inventeur: **Beuzelin, Catherine, 9 rue Christian**
Dewet, F-75012 Paris (FR)
Inventeur: **Senez, Claude, 20 Grande Serpentine,**
F-60270 Gouvieux (FR)

EP 0 232 196 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un nouvel agent pour le collage en industrie papetière, plus particulièrement du papier et des cartons, consistant en un diuréthane cationique dispersé en milieu aqueux, sous forme de latex, et son procédé de préparation.

Les uréthannes cationiques, utilisés comme agents de collage pour l'industrie papetière, font déjà l'objet de brevets. Il s'agit toujours de polyuréthannes ou d'oligouréthannes cationiques. Il est par exemple connu de préparer un composé d'ammonium quaternaire, à partir d'un prépolymère à terminaison NCO, obtenu par addition d'un polyisocyanate sur un composé dihydroxylé aliphatique monomère, allongé par un diol aliphatique contenant un azote tertiaire salifiable et/ou quaternisable. C'est le cas, par exemple, du brevet français n° 2 256 937.

Dans le brevet français n° 2 322 236 sont décrits des polyuréthannes cationiques, produits de réaction de polyisocyanates de la série du diphenylméthane avec des N-alkyl-dialcanolamines en C₅-C₁₂ dont la chaîne alkyle est en C₁-C₆ et éventuellement avec des groupes réactifs servant de rupteur de chaîne, polyuréthannes portant des groupes ammonium protonisés et/ou quaternisés, en solution dans l'eau et utilisés pour le collage du papier. Ces produits, à faible poids moléculaire et bien qu'hydrophiles, sont reconnus par leurs inventeurs comme efficaces, comparativement aux produits cationiques pour le collage du papier connus antérieurement.

Selon l'invention, il a été trouvé que des molécules plus courtes, à savoir des diuréthannes, utilisés sous forme de latex, sont particulièrement efficaces pour le collage du papier dans la masse. Le collage du papier dans la masse consiste à incorporer lors de la formation de la feuille, des produits organiques destinés à réduire voire supprimer l'hydrophilie des papiers pour les rendre aptes à l'impression et à l'écriture.

L'invention concerne donc des produits pour le collage du papier, consistant en des diuréthannes portant des groupes ammonium quaternaires, susceptibles de s'adsorber sur la fibre cellulosique, et rendus ainsi hydrodispersibles pour former un latex prêt à l'utilisation.

Ce diuréthane cationique comporte au moins une chaîne aliphatique d'au moins 7 carbones, conférant un caractère hydrophobe propre à l'efficacité du collage.

L'invention comprend en outre le procédé d'obtention de ces latex à partir de toluène diisocyanate ou de diphenylméthane diisocyanate et de N-dialkylalcanolamines.

L'invention comprend ainsi un procédé pour le collage des papiers et cartons, caractérisé en ce que l'on peut utiliser ces produits de collage en milieu neutre. Il est entendu que le terme collage concerne aussi bien un collage dans la masse qu'un collage en surface.

Les diuréthannes utilisés selon l'invention sont des produits de réaction d'un polyisocyanate organique, en l'occurrence le toluène diisocyanate (TDI) ou le diphenylméthane diisocyanate (MDI), avec deux N-dialkylalcanolamines, identiques ou différentes, au moins une des alcanolamines étant N substituée par au moins une chaîne aliphatique comprenant au minimum 7 atomes de carbone et de préférence au moins 14 atomes de carbone. Ces produits de réaction sont convertis en diuréthannes cationiques, contenant des ammonium quaternaires, par réaction des azotes tertiaires des N-dialkylalcanolamines avec un agent quaternisant approprié.

La N-dialkylalcanolamine est de préférence modifiée en ammonium quaternaire avant de réagir avec le polyisocyanate mais le moment de la quaternisation de la N-dialkylalcanolamine tertiaire n'intervient aucunement sur le niveau d'efficacité du diuréthane comme agent de collage pour le papier. Le taux de quaternisation est tel que le diuréthane puisse être autodispersible, sans toutefois altérer le pouvoir hydrophobe du produit.

Les produits de l'invention sont donc des diuréthannes cationiques, possédant un pouvoir hydrophobe, dispersibles dans l'eau, pour former des latex stables susceptibles de s'adsorber sur les fibres celluloses et donc utilisables pour le collage du papier.

Pour la préparation de ces diuréthannes, on utilise comme polyisocyanates les diisocyanates de 2 - 4 ou 2 - 6 de toluène, ainsi que leur mélange (TDI), et le diphenylméthane diisocyanate (MDI).

Par N-dialkylalcanolamines, on entend les composés organiques contenant deux chaînes aliphatiques reliées chacune à l'azote et un groupement hydroxy relié également à l'azote par une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée comportant 2 à 4 carbones, ou par une chaîne polyoxyalkylénique de degré de polycondensation compris entre 1 et 4.

Deux N-dialkylalcanolamines étant utilisées selon l'invention il est nécessaire qu'au moins une des deux chaînes aliphatiques d'au moins l'une des ces N-dialkylalcanolamines ne soit pas trop courte, car il n'est pas possible dans les conditions de l'invention, par réaction de deux N-dialkylalcanolamines à chaînes courtes avec le TDI ou le MDI, selon le procédé opératoire décrit par la suite, d'obtenir des latex efficaces pour le collage du papier. Il n'est cependant pas exclu d'utiliser une même N-dialkylalcanolamine possédant au moins une chaîne aliphatique en C, minimum.

Il est préférable, dans le cadre de l'invention, de mettre la N-dialkylalcanolamine tertiaire sous forme quaternisée avant sa réaction avec le TDI ou le MDI. Néanmoins, il n'est pas impossible de transformer l'amine tertiaire en ammonium quaternaire après, ou même pendant la formation du diuréthane. Les agents quaternisants qui conviennent sont en principe toutes les substances quaternisantes. On citera de préférence des composés contenant un halogène activé comme par exemple le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthyle, le chlorure de benzyle, le chlorure d'allyle, ou encore l'épichlorhydrine ou les esters actifs comme par exemple le sulfate de diméthyle.

organique, en présence ou non d'un catalyseur. Dans le cas où on emploie un solvant organique, la dilution est telle qu'on obtienne un extrait sec du diuréthane compris entre 20 et 75 %; la réaction d'addition étant exothermique, la température est limitée par le reflux du solvant.

5 Le diuréthane asymétrique est plus généralement obtenu, sous agitation, par addition lente d'une des deux dialkylalcanolamines, diluée dans un solvant organique, sur le polyisocyanate, de préférence en milieu solvant organique. On ajoute ensuite plus rapidement l'autre dialkylalcanolamine.

Lorsque le diuréthane final est obtenu par mélange de deux diuréthanes, par exemple l'un faiblement ou pas quaternisé, l'autre fortement ou 100 % cationique, il est préférable de travailler en milieu solvant pour réaliser la synthèse des deux diuréthanes.

10 Dans le cas où le taux de cationicité désiré est obtenu par quaternisation directe des azotes tertiaires, il n'est pas nécessaire de travailler en milieu solvant, à condition que ce taux de cationicité n'excède pas 30 %.

Après obtention du diuréthane, la solution organique de diuréthane cationique est mise en émulsion dans l'eau. Dans le cas où la synthèse cationique a été réalisée en l'absence de solvant, on dilue avantageusement le diuréthane cationique, dans un solvant approprié, tel que le chlorure de méthylène ou l'acétate d'éthyle, de 15 manière à avoir un extrait sec compris entre 20 et 60 %. La mise en émulsion dans l'eau du diuréthane, en solution dans le solvant, est facilitée par l'utilisation d'un tiers solvant. Ce solvant a pour but d'homogénéiser l'ensemble des trois constituants du mélange: le diuréthane, le solvant de solubilisation et l'eau. Par exemple, l'association de l'acétone au chlorure de méthylène, deux solvants dont le comportement est totalement opposé vis à vis de l'eau, favorise l'obtention de dispersions fines et stables.

20 La quantité de tiers solvant nécessaire à l'optimisation de la finesse de la dispersion est fonction de la quantité de solvant dans lequel le diuréthane est solubilisé. Dans le cas par exemple du couple acétone-chlorure de méthylène, il existe un intervalle de valeurs du rapport massique acétone/chlorure de méthylène en dehors duquel on obtient, après mise en émulsion du système et évaporation des deux solvants, des dispersions aqueuses de diuréthanes cationiques dont la taille des particules est supérieure à 0,4 µm, ce qui 25 conduit tôt ou tard à des phénomènes de sédimentation. La quantité d'eau nécessaire à la mise en dispersion doit être supérieure à un seuil, déterminé par la quantité totale des solvants, en dessous duquel il est impossible d'obtenir un latex stable et efficace.

Le mélange de la phase aqueuse et de la phase organique, en présence d'un tiers solvant, peut être effectué au moyen d'un dispositif mélangeur classique à fort pouvoir de cisaillement et permettant de travailler sous 30 des pressions élevées.

Industriellement on procède de préférence de la façon suivante: le diuréthane préalablement dissous dans un milieu organique approprié, l'acétate d'éthyle étant l'un des solvants préférés, est mis en émulsion aqueuse au moyen d'un homogénéiseur; l'emploi d'un tiers solvant n'étant pas exclu. Le ou les solvants sont ensuite éliminés par distillation.

35 Selon le procédé, on obtient des latex de diuréthanes cationiques à des teneurs en matière sèche variant de 7 à 30 % en poids. La dimension des particules n'excède pas en général 0,2 µm, ce qui confère au latex une excellente stabilité.

Un autre point intéressant réside dans la possibilité d'utiliser les latex obtenus en milieu neutre, à pH 40 compris entre 6 et 9, évitant ainsi les nombreux inconvénients des collages classiques en milieu acide. Ils peuvent être utilisés avec toutes les charges usuelles de l'industrie papetière.

Dans les exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif, les parties, sauf indication contraire, sont indiquées en poids. La mise en dispersion aqueuse du diuréthane, après dissolution éventuelle dans un solvant, est réalisée à l'aide soit d'une sonde ultrasonique soit d'un homogénéiseur à forte action de 45 cisaillement fonctionnant sous pression de 400 à 700 bars.

EXEMPLE 1

50 Dans un réacteur surmonté d'un réfrigérant et muni d'un dispositif d'agitation, on introduit 238,5 parties de N-distéaryléthanolamine et 238 parties de chlorure de méthylène. Le mélange est porté à 30°C. On verse alors progressivement sous agitation 36 parties de toluène diisocyanate dilué dans 36 parties de chlorure de méthylène. Le mélange réactionnel s'échauffe. La vitesse d'introduction du TDI est telle qu'on puisse maintenir régulier le reflux du solvant. On obtient ainsi un diuréthane non cationique, à 50 % de matière sèche dans le 55 chlorure de méthylène.

Dans un second réacteur, équipé du même dispositif que précédemment, on introduit 126,7 parties de N-distéaryléthanolamine et 27,8 parties de sulfate de diméthyle. La température du milieu réactionnel monte jusqu'à 100°C environ. La quaternisation est terminée dès la fin de l'exothermie. On laisse alors sous agitation jusqu'à ce que la température du système soit revenue à environ 30°C. La N-distéaryléthanolamine, cationisée 60 à 100 % par rapport aux amines tertiaires, est ensuite diluée dans 157 parties de chlorure de méthylène, et on introduit progressivement, toujours sous agitation, 19 parties de TDI dilué dans 19 parties de CH₂Cl₂. On obtient ainsi un diuréthane 100 % cationique, à 50 % de matière sèche dans le chlorure de méthylène.

A 80 parties de la solution organique de diuréthane 100 % cationique, on ajoute 324,6 parties de solution organique de diuréthane non quaternisé. On obtient ainsi un diuréthane cationique à 50 % de matière sèche 65 dans le chlorure de méthylène, possédant un taux de quaternisation de 15 %.

Fabrication du latex

On ajoute 50 parties d'acétone à 25 parties de la solution organique de diuréthane quaternisé à 15 %, préparé précédemment. 150 parties d'eau sont alors ajoutées, et le mélange est émulsionné à l'aide d'une sonde ultrasonique. Le chlorure de méthylène et l'acétone sont ensuite éliminés par distillation. On obtient un latex à 10 % en poids de matière sèche, dont la dimension des particules est de 0,15 µm.

EXEMPLE 2**Quaternisation directe de l'amine**

On introduit dans un réacteur surmonté d'un réfrigérant et muni d'un dispositif d'agitation 367,5 parties de N distéaryléthanolamine et 16,4 parties de sulfate de diméthyle. L'amine partiellement quaternisée est ensuite diluée dans 385 parties de chlorure de méthylène. On introduit alors 132 parties d'une solution de chlorure de méthylène contenant 50 % de toluène diisocyanate. Le diuréthane cationique obtenu est à 50 % en matière sèche dans le chlorure de méthylène et possède un taux de quaternisation de 20 %.

Fabrication du latex

30 parties de cette solution de diuréthane dans le chlorure de méthylène sont mélangées à 70 parties d'acétone, puis émulsionnées dans 150 parties d'eau, avec une sonde ultrasonique.

Les solvants sont ensuite éliminés par distillation. On obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 9,2 % en poids et la dimension des particules de 0,15 µm.

EXEMPLE 3

A 150 parties de la solution de diuréthane dans le chlorure de méthylène préparée dans l'exemple 2, on ajoute 330 parties d'acétone. Ce mélange est ensuite émulsionné dans 900 parties d'eau, à l'aide d'un homogénéiseur. Les deux solvants sont ensuite éliminés par distillation. On obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 7,8 % en poids et la dimension des particules de 0,20 µm.

EXEMPLE 4

En utilisant le même appareillage et la même façon de procéder que dans l'exemple 2, on ajoute 2,52 parties de sulfate de diméthyle à 123,8 parties de distéarylamine oxyéthylée 2 fois. Après dilution de cette amine quaternisée à 10 % dans 225 parties de chlorure de méthylène, on introduit 83 parties d'une solution de chlorure de méthylène renfermant 30 % en poids de diphénylméthanediisocyanate.

A 55 parties de cette solution de diuréthane cationique, on ajoute 92 parties d'acétone. Le mélange est alors émulsionné dans 210 parties d'eau, avec une sonde ultrasonique. Après élimination des solvants, on obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 9,5 % en poids et la dimension des particules de 0,12 µm.

EXEMPLE 5

En employant le même équipement que dans l'exemple 4, à 71 parties d'une solution d'acétate d'éthyle renfermant 55 % en poids de toluène diisocyanate, on ajoute très lentement 216 parties d'une solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ contenant 35 % en poids de méthylstéaryl-aminométhyl-1-éthanol quaternisée à 17 %. Puis on introduit plus rapidement 94,1 parties de didodécyléthanolamine possédant le même taux de cationicité que la première alkanolamine disubstituée, diluée dans 120 parties d'acétate d'éthyle.

On émulsionne 135 parties de la solution de diuréthane cationique préparée précédemment dans 450 parties d'eau, en employant un homogénéiseur. Le solvant est ensuite évaporé. On obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 11,5 % en poids et la dimension des particules de 0,16 µm.

EXEMPLE 6

On opère selon l'exemple 2 en remplaçant la distéaryléthanolamine par une dialkyléthanolamine dérivant de l'huile de coprah et possédant des chaînes grasses en C₁₀ (10 %), C₁₂ (45 %), C₁₄ (16 - 20 %), C₁₆ (10 - 20 %), C₁₈ (15 %).

A 156,9 parties de cette amine quaternisée à 20 % diluée dans 100 parties de chlorure de méthylène, on ajoute goutte à goutte 108,3 parties d'une solution de chlorure de méthylène renfermant 26 % en poids de toluène diisocyanate.

A 25 parties de cette solution de diuréthane cationique, on ajoute 55 parties d'acétone. Le mélange est émulsionné dans 150 parties d'eau, avec une sonde ultrasonique. Après élimination des solvants, le latex renferme 8,7 % en poids de matière sèche et la dimension de ses particules est de 0,13 µm.

EXEMPLE 7

A 572,5 parties d'une distéaryléthanolamine quaternisée à 15 % par du chlorure de méthyle on ajoute goutte à goutte 90 parties de toluène diisocyanate.

Lorsque la réaction de dimérisation est terminée, le produit est mis en dispersion aqueuse, en l'absence de solvant, à l'aide d'un homogénéiseur. On obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 12,3 % en poids et dont la dimension des particules est de 0,3 µm.

EXEMPLE 8

A 141,2 parties de distéarylamine oxyéthylée une fois on ajoute 6,3 parties de sulfate de diméthyle. On ajoute ensuite 22,5 parties de toluène diisocyanate.

A 25 parties de diuréthane on ajoute 37,5 parties d'acétate d'éthyle. 180 parties d'eau sont alors ajoutées et le mélange est émulsionné à l'aide d'une sonde ultrasonique. Après élimination des solvants par distillation on obtient un latex de diuréthane quaternisé à 20 % dont la teneur en matière sèche est de 11,8 % en poids et dont la dimension des particules est de 0,14 µm.

EXEMPLE 9

A 380 parties de méthylstéarylamine oxyéthylée deux fois, quaternisée à 10 % par du chlorure de méthyle, on ajoute 125 parties de diphénylméthane diisocyanate.

A 40 parties du diuréthane cationique ainsi obtenu on ajoute 50 parties d'acétate d'éthyle. Ce mélange est ensuite émulsionné dans 300 parties d'eau, à l'aide d'un homogénéiseur. Après élimination du solvant par distillation on obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 11,3 % en poids et dont la dimension des particules est de 0,1 µm.

EXEMPLE 10

A 346 parties de méthylstéaryléthanolamine, quaternisée à 15 % par du sulfate de diméthyle, on ajoute 92 parties de toluène diisocyanate.

Lorsque la réaction de dimérisation est terminée, le produit est mis en dispersion aqueuse, en l'absence de solvant, à l'aide d'un homogénéiseur. On obtient un latex dont la teneur en matière sèche est de 12,3 % en poids et dont la dimension des particules est de 0,35 µm.

ESSAIS D'APPLICATION

Pour l'étude des propriétés de collage du papier relatives aux latex préparés dans les exemples, on détermine le COBB conformément à la norme AFNOR Q 03.018. Selon cette norme on détermine la quantité d'eau que peut absorber un papier ou un carton pendant un temps donné. On mesure le poids d'eau retenue par unité de surface pendant une durée fixée. Plus l'absorption d'eau est faible et meilleur est l'effet de collage. La détermination du COBB s'effectue sur un échantillon circulaire de 100 cm² de surface. Le temps de contact entre l'eau et l'échantillon de papier est de 50 secondes (COBB₆₀).

Dans tous les essais d'application présentés ci-après le taux d'agent de collage est donné en pourcentage

pondéral de substance active par rapport à la pâte sèche.

Deux séries d'essais (essais n° 1 à 6 et essais n° 7 à 14) sont réalisées pour déterminer les propriétés des latex préparés dans les exemples et utilisés en tant qu'agents de collage du papier dans la masse, en milieu neutre.

- 5 Selon les essais n° 1 à 6 un papier de 65 g/m² est préparé, dans des conditions s'apparentant à une fabrication industrielle, à partir d'une pâte de cellulose à fibres longues blanchie et raffinée à 24° SR à laquelle on ajoute l'agent de collage à différents taux. Des charges papetières telles que du carbonate de calcium et des agents de rétention sont éventuellement introduits dans la pâte. Des formettes de papier sont tirées sur la machine de laboratoire, connue sous l'appellation de "Formette Franck", séchées sous vide à 90° C pendant 5 minutes puis passées à l'étuve pendant 45 min à 130° C. La détermination du COBB₆₀ est effectuée 3 heures après mise en atmosphère ambiante. On donne ci-après les conditions particulières de chaque essai.

15 **Essai n° 1**

Le latex, préparé selon le procédé de l'exemple 1, est introduit dans la pâte diluée dans l'eau déminéralisée (8 g de cellulose par litre d'eau), en l'absence de toute charge papetière à la dose de 0,5 % en poids de diuréthane sec par rapport à la pâte sèche.

Essai n° 2

Dans la pâte diluée contenant 6,4 g de cellulose et 1,6 g de carbonate de calcium par litre d'eau, on introduit le latex, préparé selon le procédé de l'exemple 1, à la dose de 0,8 % de diuréthane sec par rapport à la pâte sèche. Un amidon cationique (cire de maïs) est également ajouté à la dose de 0,3 %, toujours par rapport à la pâte sèche.

Essai n° 3

Dans la pâte diluée contenant 6,4 g de cellulose et 1,6 g de carbonate de calcium par litre d'eau, on introduit le latex préparé selon le procédé de l'exemple 2, à la dose de 0,3 % de diuréthane sec par rapport à la pâte sèche, ainsi qu'un amidon cationique à la dose de 0,3 % et un polyacrylamide moyennement cationique, utilisé couramment dans l'industrie papetière, à la dose de 0,03 %.

Essai n° 4

Dans la même composition de pâte que dans l'essai précédent, on introduit le latex préparé selon le procédé de l'exemple 4, à la dose de 0,5 % de diuréthane sec par rapport à la pâte sèche, ainsi qu'un amidon et un polyacrylamide tous deux cationiques, respectivement à la dose de 0,25 % et 0,04 % par rapport à la pâte sèche.

Essai n° 5

Dans la pâte diluée, ayant même composition que celle de l'essai n° 3, on introduit 0,8 % de latex préparé selon le procédé de l'exemple 5, ainsi que les deux agents de rétention utilisés dans l'essai n° 3, à la dose de 0,3 % et 0,03 % respectivement.

Essai n° 6

Dans la pâte diluée de l'essai n° 5, on introduit le latex préparé selon le procédé de l'exemple 6, à la dose de 1 % de diuréthane sec par rapport à la pâte sèche, ainsi qu'une cire de maïs cationique à la dose de 0,28 % et un polyacrylamide modifié à la dose de 0,03 %.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1

Essai n°	Agent de collage (référence de l'exemple du latex utilisé)	Taux d'agent de collage (%)	COBB ₆₀ (g/m ²)
5			
1	1	0,5	19,3
2	1	0,8	15,7
3	2	0,3	18,7
4	4	0,5	16,3
10	5	0,8	20,8
6	6	1	21,9

Selon les essais 7 à 14 un papier de 70 g/m² est préparé sur une machine expérimentale, reproduction à échelle réduite d'une machine industrielle de type classique, dont la sécherie comporte une présécherie de 16 séchoirs, une size-press et une postsécherie de 6 séchoirs. Ledit papier est préparé à partir d'une pâte cellulosique, blanche et raffinée à 30°SR, comprenant 65 % en poids d'une cellulose à fibres courtes et 35 % en poids d'une cellulose à fibres longues. A cette pâte on ajoute du carbonate de calcium au taux de 25 % en poids par rapport à la totalité de la pâte, le produit de collage en différentes proportions et deux agents de rétention cationiques, l'un un amidon de maïs, l'autre un polyacrylamide, aux taux respectifs de 0,3 et 0,03 % en poids par rapport à la totalité de la pâte. Il est effectué par essai trois déterminations du COBB₆₀, à savoir:

- sur échantillon prélevé juste avant que le papier entre en size-press: détermination effectuée immédiatement après prélèvement de l'échantillon,
- sur échantillon prélevé juste après que le papier sorte de la machine: déterminations effectuées immédiatement et 48 heures après prélèvement de l'échantillon.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Essai n°	Agent de collage (ré- férence de l'exemple du latex utilisé)	Taux d'agent de de collage (%)	COBB ₆₀ (g/m ²)		
			Avant entrée en size- press	Après sortie de la machine	
			Détermi- nation immédiate	Détermi- nation immédiate	Détermi- nation après 48 heures
7	10	0,2	39	32	26,7
8	9	0,4	36,5	29,2	25,8
45	9	0,3	39	30,3	21,3
10	8	0,2	31	25,8	16,6
11	8	0,3	23,7	19,4	14,4
12	7	0,15	42	35,3	27
13	7	0,2	28,6	24,2	17,7
50	14	0,4	22,4	19,2	13,2

En ce qui concerne l'effet de collage conféré au papier par les agents de collage selon l'invention on voit que:

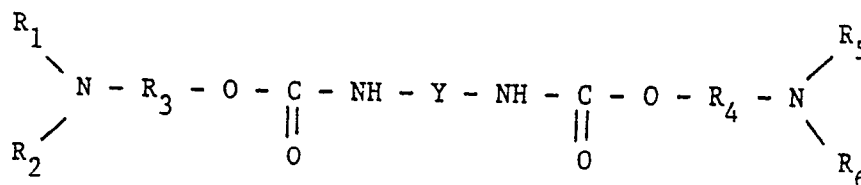
- deux jours après la préparation du papier il est satisfaisant dans tous les essais effectués et excellent dans les essais 10, 11, 13 et 14, à des taux d'agent de collage ne dépassant pas 0,4 %,
- il est déjà satisfaisant dès que le papier sort de la machine dans les essais 11, 13 et 14 et même excellent dans les essais 11 et 14,
- avant le passage du papier en size-press il est suffisamment élevé, dans les essais 11, 13 et 14, pour permettre l'emploi industriel de la size-press à des taux d'agent de collage ne dépassant pas 0,4 %.

Revendications

1. Agent de collage pour l'industrie papetière à base d'uréthane cationique, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de latex de diuréthane de formule:

5

10

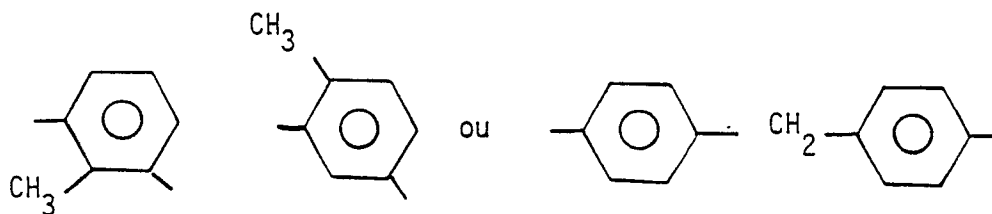


15 dans laquelle:

20

- R_1 , R_2 , R_5 et R_6 représentent des radicaux alkyles et au moins l'un d'entre eux possède au minimum 7 atomes de carbones,
- R_3 et R_4 sont choisis parmi les radicaux alkylène en C_2 à C_4 ou les radicaux polyoxyalkyléniques de degré de polycondensation compris entre 1 et 4,
- Y représente l'un des groupements aryles suivants:

25

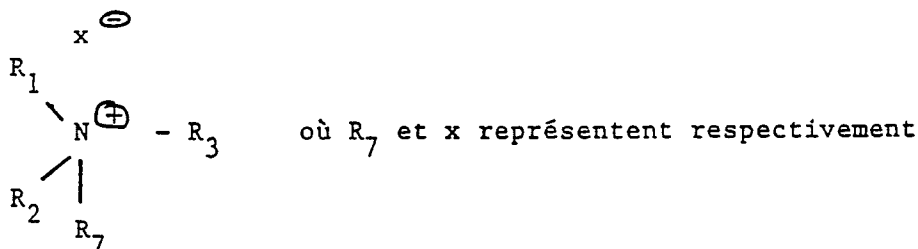


30

- une partie des atomes d'azote tertiaire de la formule précitée étant quaternisés sous la forme:

35

40

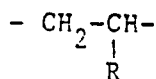


45

où R_7 et x représentent respectivement le reste cationique et l'anion d'un agent quaternisant $R_7 x$.

2. Agent de collage selon la revendication 1 caractérisé en ce que les radicaux alkylène sont de formule:

50

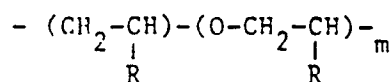


avec $R = H, CH_3$ ou C_2H_5 .

55

3. Agent de collage selon la revendication 1 caractérisé en ce que les radicaux polyoxyalkyléniques sont de formule:

60



avec $K = H, CH_3$ ou C_2H_5 et $1 \leq m \leq 3$.

4. Agent de collage selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le taux de quaternisation par rapport aux azotes quaternisables se situe entre 10 et 50 %.

65

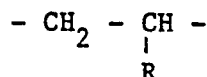
5. Agent de collage selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il résulte du mélange de deux

diuréthannes, l'un étant partiellement ou non cationisé, l'autre étant partiellement ou à 100 % quaternisé, le rapport de ces diuréthannes étant tel qu'il corresponde au taux de quaternisation final désiré.

6. Procédé de préparation de l'agent de collage des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un polyisocyanate avec deux N-dialkylalcanolamines, identiques ou différentes, le cas échéant quaternisées avant, pendant ou après la réaction avec le polyisocyanate et à disperser le(s) diuréthane(s) dans l'eau sous forme de latex.

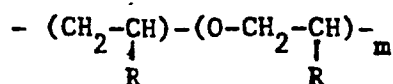
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que chacune des N-dialkylalcanolamines est choisie parmi les composés organiques contenant deux chaînes aliphatiques reliées chacune à l'azote et un groupement hydroxy relié également à l'azote par une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée, comportant 2 à 4 atomes de carbone, ou par une chaîne polyoxyalkylénique de degré de polycondensation compris entre 1 et 4.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la chaîne aliphatique est de formule:



avec R = H, CH₃ ou C₂H₅.

9. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la chaîne polyoxyalkylénique est de formule:



avec R = H, CH₃ ou C₂H₅ et 1 ≤ m ≤ 3.

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9 caractérisé en ce que la réaction s'effectue en milieu solvant.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le solvant est le chlorure de méthylène.

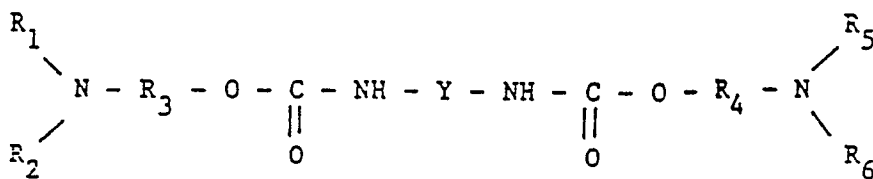
12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 11 caractérisé en ce que le diuréthane est dispersé dans l'eau en présence d'un tiers solvant.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le tiers solvant est l'acétone.

14. Procédé selon l'une des revendications 6 à 13 caractérisé en ce que le solvant est éliminé du latex par distillation.

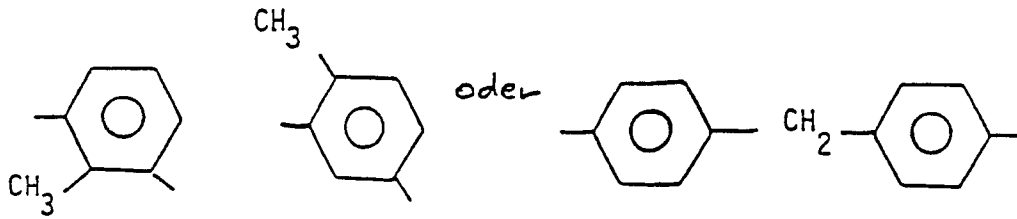
Patentansprüche

1. Leimungsmittel für die Papierindustrie auf Basis von kationischem Urethan, dadurch gekennzeichnet, daß es in der Form eines Diurethanlatex der Formel

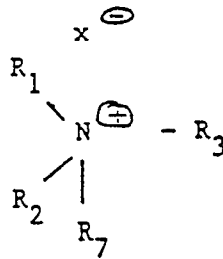


vorliegt, worin:

- R₁, R₂, R₅ und R₆ Alkylreste darstellen und wenigstens einer davon wenigstens 7 Kohlenstoffatome besitzt,
- R₃ und R₄ aus C₂- bis C₄-Alkylresten oder Polyoxyalkylenresten mit einem Polykondensationsgrad zwischen 1 und 4 ausgewählt sind,
- Y eine der folgenden Arylgruppen darstellt:

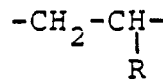


ein Teil der tertiären Stickstoffatome der vorgenannten Formel in Form von



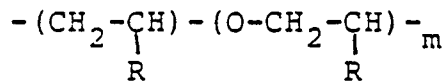
quaternisiert sind, worin R₇ und x jeweils den kationischen Rest und das Anion eines Quaternisierungsmittels R₇ x darstellen.

2. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylreste die Formel aufweisen:



mit R = H, CH₃ oder C₂H₅.

3. Leimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxyalkylenreste die Formel aufweisen:



mit R = H, CH₃ oder C₂H₅ und 1 ≤ m ≤ 3.

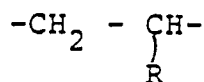
4. Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternisierungsgrad in Bezug auf die quaternisierbaren Stickstoffe zwischen 10 und 50 liegt.

5. Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der Mischung von zwei Diurethanen resultiert, von denen eines teilweise oder nicht kationisiert ist und das andere teilweise oder zu 100 % quaternisiert ist, wobei das Verhältnis dieser Diurethane so ist, daß es dem gewünschten schließlichen Quaternisierungsgrad entspricht.

6. Verfahren zur Herstellung eines Leimungsmittels der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, daß man ein Polyisocyanat mit zwei gleichen oder verschiedenen N-Dialkylalkanolaminen, gegebenenfalls vor, während oder nach der Reaktion mit dem Polyisocyanat quaternisiert, reagieren läßt und das (die) Diurethan(e) in Wasser in Form eines Latex dispergiert.

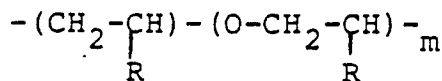
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß jedes der N-Dialkylalkanolamine aus organischen Verbindungen ausgewählt ist, die zwei jeweils an den Stickstoff gebundene aliphatische Ketten und weiterhin eine über eine lineare oder verzweigte aliphatische Kette mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Polyoxyalkylenkette mit einem Polykondensationsgrad zwischen 1 und 4 an den Stickstoff gebundene Hydroxygruppe enthalten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Kette die Formel aufweist:



mit R = H, CH₃ oder C₂H₅.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxyalkylenkette die Formel aufweist,



mit R = H, CH₃ oder C₂H₅ und $1 \leq m \leq 3$.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Methylenchlorid ist.

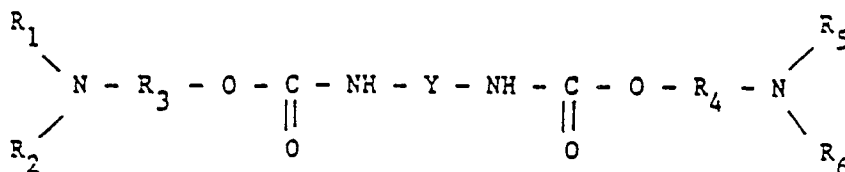
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Diurethan in Wasser in Gegenwart eines dritten Lösungsmittels dispergiert ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, daß das dritte Lösungsmittel Aceton ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel durch Destillation aus dem Latex entfernt wird.

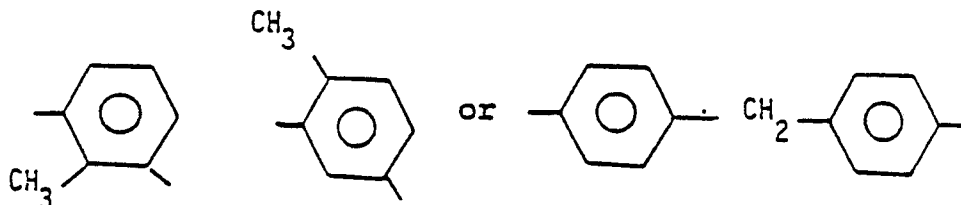
Claims

1. Adhesive bonding agent for the papermaking industry, based on a cationic urethane, characterized in that it is in the form of a diurethane latex of formula:

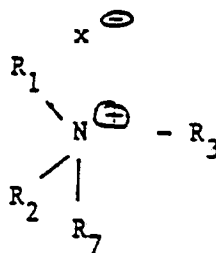


in which:

- R₁, R₂, R₅ and R₆ denote alkyl radicals and at least one of them contains at least 7 carbon atoms,
- R₃ and R₄ are chosen from C₂ to C₄ alkylene radicals or polyoxyalkylenic radicals of a degree of polycondensation of between 1 and 4,
- Y denotes one of the following aryl groups:



- some of the tertiary nitrogen atoms of the abovementioned formula being quaternized in the form:



where R₇ and x respectively denote the cationic residue and the anion of a quarternizing agent R₇ x.

2. Adhesive bonding agent according to Claim 1, characterized in that the alkylene radicals are of formula:



with R = H, CH₃ or C₂H₅.

10 3. Adhesive bonding agent according to Claim 1, characterized in that the polyoxyalkylene radicals are of formula:



with R = H, CH₃ or C₂H₅ and 1 ≤ m ≤ 3.

20 4. Adhesive bonding agent according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the degree of quaternization relative to the quarternizable nitrogens lies between 10 and 50 %.

5. Adhesive bonding agent according to one of Claims 1 to 4, characterized in that it results from the mixing of two diurethanes, one being partially or not cationized, the other being partially or 100 % quarternized, the ratio of these diurethanes being such that it corresponds to the desired final degree of quaternization.

25 6. Process for the preparation of the adhesive bonding agent of Claims 1 to 5, characterized in that it consists in reacting a polyisocyanate with two N-dialkylalkanolamines, which are identical or different, quarternized if appropriate before, during or after the reaction with the polyisocyanate and in dispersing the diurethane(s) in water in the form of a latex.

30 7. Process according to Claim 6, characterized in that each of the N-dialkylalkanolamines is chosen from organic compounds containing two aliphatic chains, each linked to the nitrogen, and a hydroxyl group also linked to the nitrogen by a linear or branched aliphatic chain containing 2 to 4 carbon atoms, or by a polyoxyalkylenic chain with a degree of polycondensation of between 1 and 4.

8. Process according to Claim 7, characterized in that the aliphatic chain is of formula:



with R = H, CH₃ or C₂H₅.

40 9. Process according to Claim 7, characterized in that the polyoxyalkylenic chain is of formula:



with R = H, CH₃ or C₂H₅ and 1 ≤ m ≤ 3.

10. Process according to one of Claims 6 to 9, characterized in that the reaction is carried out in a solvent medium.

50 11. Process according to Claim 10, characterized in that the solvent is methylene chloride.

12. Process according to one of Claims 6 to 11, characterized in that the diurethane is dispersed in water in the presence of a third solvent.

13. Process according to Claim 12, characterized in that the third solvent is acetone.

55 14. Process according to one of Claims 6 to 13, characterized in that the solvent is removed from the latex by distillation.

60

65