



C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I Ò N

a la patente número 134.381 a favor de la SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA EN BASILEA, residente en Basilea (Suiza), por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL".-

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente principal se describen distintos procedimientos que mejoran la fibra vulcanizada respecto de la sensibilidad al agua. Esta sensibilidad al agua, como es sabido, constituye el gran inconveniente de este, por otra parte muy bueno material, y los métodos en la misma descritos representan un gran progreso de principio.

El método I se ejecuta en dicha patente del modo siguiente: un material de celulosa absorbente en forma de hojas se hace pasar por un baño hidrolizador; las hojas



hidrolizadas se superponen en estado húmedo una encima de otra hasta alcanzar el espesor deseado, después de lo cual el medio hidrolizador es eliminado por lavado según el proceso de purificación usual. El material fibroso de este modo obtenido se impregna a continuación en una solución de resina, la cual es precipitada en el material en un baño de precipitación subsecuente, después de lo cual las sales solubles son eliminadas por un proceso de lavado que se efectua a continuación. Después de secar, se obtiene una fibra resinosa vulcanizada, muy resistente al agua.

El método II se ejecuta en dicha patente en la forma siguiente: una hoja de celulosa absorbente se hace pasar por un baño hidrolizador, que al mismo tiempo contiene en solución la resina de impregnación. Debido a ello, se produce simultaneamente la impregnación y la hidrolisis. Las hojas húmedas son superpuestas hasta alcanzar el espesor deseado, y el material de este modo estructurado se somete a la operación de purificación y se seca. Se obtiene igualmente una fibra vulcanizada resinosa muy resistente al agua.

El metodo III se ejecuta en la forma siguiente: primero se obtiene un papel resinoso, lo cual puede efectuarse según diversos procedimientos. La resina de impregnación puede ser agregada ya a la pulpa de papel en forma de una solución de resina recientemente precipitada, o en forma de una solución acuosa de resina, que es precipitada en presencia de fibras de celulosa, después de lo cual se procede a hacer un papel resinoso, según el modo de obtención usual. O bien, un papel absorbente puede ser impregnado por medio de una solución de resina, de la cual



La resina es precipitada por evaporación del medio disolvente o precipitandola sobre las fibras. En todos los casos, el papel resinoso es conducido a través de un baño de hidrolizar y las hojas húmedas son superpuestas hasta
45 alcanzar un espesor deseado. Luego se efectua el proceso de purificación conocido, se lava y seca, de forma que tambien en este caso se obtiene una fibra resinosa vulcanizada.

Se ha ideado un perfeccionamiento que significa un nuevo progreso del principio de la invención, convirtiendose el procedimiento de un procedimiento discontinuo, en un procedimiento continuo, debido a lo cual la fabricación es mas sencilla y de mayor rendimiento.

Se ejecuta de la forma siguiente:

55 Las hojas de papel, obtenidas según el método III de la citada patente, que contienen una resina conveniente, ventajosamente una resina de formaldehído-anilina insoluble, fusible, se someten a una reacción hidrolizadora, después de lo cual se lava y seca en capas
60 sueltas. Tambien las hojas de papel, obtenidas según el método II, después de la impregnación con la solución hidrolizadora resinosa, en vez de ser superpuestas en estado humedo, pueden ser tratadas en capas sueltas por un baño de precipitación, debido a lo cual la resina se separa
65 en forma sólida en el papel, siendo eliminado por lavado el medio hidrolizador. Luego se procede a secar. De igual modo como en el método I, las hojas de papel parcialmente hidrolizadas se impregnan a continuación con una solución de resina, se lava y seca.

70 Las hojas obtenidas según estos métodos que



contienen resina y celulosa parcialmente hidrolizada, se
superponen una encima de otra y se ligan completamente en
tre si, sometiéndolas a un prensado por calor. Con este
sencillo procedimiento se obtiene un material superpuesto
75 que practicamente posee todas las ventajas de los proce-
dimientos I, II y III, suprimiendo sus inconvenientes.

A los productos se puede facilmente incorpo-
rar una cantidad de resina mayor de los 10 - 15% aumentan-
do con ello su resistencia al agua. Bien que teoricamente
80 ello sea facilmente factible en los métodos II y III, no
es posible ejecutarlo practicamente, puesto que el peli-
gro de astillarse las capas individuales (deslaminado) en
el producto ya acabado es tanto mayor, cuanto mas resina
se halla incorporada, originandose con ello una adherencia
85 incompleta de la celulosa hidrolizada. Solo un laminado
seco con calor y presión vence completamente esta dificul-
tad y asegura el contacto entre las partículas de resina
de anilina y su soldadura o unión. Por tanto, mientras en
los métodos II y III, la celulosa hidrolizada constituye
90 el aglutinante propiamente dicho, en el nuevo método es
la resina de anilina la que desempeña este papel de aglu-
tinante. Este hecho explica facilmente porque en el nuevo
método un contenido mediano o superior de resina es favo-
rable, en contraposición con los métodos según la patente
95 nº 134.381, donde los mejores resultados se consiguen con
un contenido bajo en resina.

Otra ventaja del nuevo procedimiento en com-
paración con los métodos I, II y III de la patente nº134.381
es la notable rapidez de producción. Los métodos anterio-
100 res abarcan por lo menos una fase discontinua, a saber el



proceso de purificación, que es común a todos ellos. Este
proceso de purificación que lava o elimina las sales por
osmosa y difusión, no puede ser abreviado, ya que de otro
modo se producirían burbujas de agua, que harían inservi-
105 ble al producto. Para ello son necesarios días, semanas y
hasta meses, según el espesor del producto, que general-
mente oscila entre algunos milímetros hasta aproximadamen-
te 5 cm.

Según el nuevo procedimiento, esta fase de
110 purificación requiere tan solo un breve espacio de tiempo,
solo unos minutos, debido al reducido espesor en que el
producto es sometido a la purificación. La obtención pue-
de hacerse continua merced a que en el método III la ho-
ja de papel resinoso pasa primero por el baño hidroliza-
115 dor y luego por un sistema de baños de lavado y finalmente
por el secadero. O bien, en el método II la hoja de papel
impregnada con el líquido hidrolizador resinoso es condu-
cida directamente por un baño precipitante y luego por un
sistema de baños de lavado, para ser finalmente secada so-
120 bre un secadero de tambor o análogo. En el método I, la
hoja de celulosa parcialmente hidrolizada es a continua-
ción lavada y luego impregnada con la resina, se vuelve a
lavar y se seca. Según los tres métodos, después de este
breve proceso continuo, el papel seco está listo para el
125 prensado en caliente. Puede ser conservado para ser uti-
lizado mas tarde y en cualquier momento deseado pueden
hacerse del mismo placas espesas según se quiera, del ma-
terial acabado, superponiendo y prensando en caliente la
cantidad de hojas correspondiente, que contienen resina y
130 celulosa parcialmente hidrolizada. Condiciones de prensa-



do ventajosas son a 140 - 160°C y 70 kg/cm², o más, por ejemplo 200 kg/cm². Cualquier espesor deseado de material fibroso vulcanizado superpuesto hasta unos 10 cm. puede de este modo ser facil y rapidamente obtenido de forma que el tiempo de producción, generalmente largo, para el material espeso, queda de este hecho reducido a un minimo inesperado. Este hecho tiene un gran interés económico.

El material fibroso vulcanizado laminado, que de este modo se obtiene y que hasta ahora era desconocido, no solamente tiene un buen aspecto, sino que tambien posee buenas cualidades mecánicas y reducida absorción de agua, por ejemplo de un 4,0% después de haber permanecido 24 horas en agua a la temperatura ambiente de la habitación, empleando una muestra de 7,5 x 2,5 cm, de superficie por 1,5 mm de espesor.

Como en la patente 134.381 se comprobó que tambien en esta invención podia emplearse una resina de formaldehído-anilina insoluble, infusible, inodora que se obtiene por la reacción de 1 mol de anilina en solución acido-mineral con mas de 1 mol de formaldehído. Su insolubilidad en todos los medios disolventes corrientes, su caracter termoplastico, su infusibilidad, resistencia mecánica y propiedades hidrofugas le hacen para este fin particularmente apta. Es asimismo de suma importancia el que no sea disuelta o hecha de otro modo inservible por el cloruro de zinc.

Tambien pueden emplearse otras resinas para mejorar la resistencia al agua, según la presente invención; resinas de anilina fusibles o resinas de naturaleza química mas diversa pueden ser empleadas del modo análogo



tales como por ejemplo las resinas de fenol, las resinas naturales, resinas de estírol y análogas.

En lugar de soluciones de cloruro de zinc que se emplean generalmente en la fabricación de fibra vulcanizada, pueden emplearse también ácidos sulfúricos de 60 - 70%. De igual modo que en la fabricación de papel de pergamino vegetal, el efecto de apergaminado, que es un efecto de hidrólisis, puede obtenerse también con el papel resinoso. De un modo singular la resina de anilina, aun siendo una base débil y quedando completamente disuelta después de una reacción prolongada con ácidos, no es eliminada del papel. La breve acción del ácido, necesaria para la hidrólisis de la celulosa, en unión con el lavado subsecuente y el baño de alcalí, basta para obtener hojas de un colorido claro con carácter de pergamino, mecánicamente resistente.

Por medio de este procedimiento de apergaminado, en el que se emplea el ácido sulfúrico, pueden así mismo superponerse capas espesas después del procedimiento húmedo, igual como en el proceso de fibra, en el cual se emplea cloruro de zinc. La presencia del ácido sulfúrico durante un tiempo tan largo no solamente disolvería la resina de anilina sino que también hidrolizaría completamente las fibras de celulosa, es decir que destruiría por completo el material. A pesar de que el papel resinoso solo se halla en contacto con el ácido sulfúrico justamente durante el breve tiempo necesario, como es indispensable en la fabricación de pergamino vegetal, se obtienen los referidos buenos resultados en lo que antecede. En contraste con el procedimiento al cloruro de zinc se obtiene



segun el presente procedimiento mejor resultado si, antes
del lavado y secado definitivo, el acido es primero comple-
tamente neutralizado. Es conveniente advertir una vez mas
que todas estas operaciones pueden ser ejecutadas de un
195 modo continuo, debido al espesor limitado del papel emplea-
do.

Estas hojas resinosas, apergaminadas, se pres-
tan a la fabricación de un producto completamente nuevo:
la pergamina vegetal superpuesta de considerable espesor.
200 Mientras el pergamino vegetal puede ser fabricado solo de
un espesor muy limitado, debido al efecto destructor de
la hidrolisis del acido, este papel de pergamino resinoso,
según queda expuesto en lo que antecede, puede ser super-
puesto hasta alcanzar el espesor que se quiera, y sometido
205 do a un procedimiento de prensado en caliente. Debido al
contenido en resina termoplástica que obra como aglutinan-
te, las capas quedan perfectamente unidas, obteniendose
un material superpuesto de un colorido amarillo, mecani-
camente resistente, que se caracteriza por su capacidad
210 de absorción de agua singularmente baja. La unión de las
hojas se efectua bajo una presión considerable, por ejem-
plo de 70 - 280 kg/cm² y unos 150°C durante 15 - 30 minu-
tos. Las condiciones, naturalmente, varian algo, según el
contenido de resina y el espesor del producto prensado.

215

Ejemplo 1

292 g. de papel de trapos que contiene aproxi-
madamente un 5% de humedad, se amasa durante 15 minutos
en un batidor de laboratorio de unos 12 l. de capacidad.
La solución de resina de anilina se obtiene de la forma
220 siguiente: 129 g. de clorhidrato de anilina (1 mol) se di-



suelven en agua, diluyéndose en 500 cm³. Se agregan 92,2
cm³ de formaldehído de 39,9 vol.% de contenido a 25°C y
la solución roja se deja reposar durante 15 - 30 minutos,
elevándose la temperatura a unos 50°C. El volumen total
225 de esta solución es de 590 cm³, conteniendo unos 105 g. de
resina de anilina, calculado al peso seco.

270 cm³ de esta solución de resina, que contie
ne unos 48 g. de resina de anilina, se agregan a la pulpa
de trapos amasada en el batidor y se continua mezclando
230 durante otros diez minutos. Luego se agregan al batidor
20 g. de hidroxido de sodio disueltos en 250 cm³ de agua,
y se continua mezclando durante otros 10 minutos. La resi
na de anilina ha quedado precipitada en, alrededor y en
tre las fibras. Esta mezcla de un 15% de resina de anilina
235 y 85% de pulpa, calculados en peso seco, puede ya sea ser
lavada sobre un filtro, hasta dejarla completamente libre
de cloruro de sodio, o bien, se puede emplear directamente
para la fabricación de hojas de papel, por ejemplo, por
medio de un molde de papel de hojas de laboratorio.

240 Las hojas, después de secas, son sumergidas
en una solución standard-concentrada de cloruro de zinc
de unos 72°Bé, y luego por capas separadas son lavadas y
secadas. En escala industrial o técnica este procedimien
to se ejecuta continuamente. Las hojas obtenidas se em
245 plean para la fabricación de fibra vulcanizada superpues
ta, superponiéndose las hojas en estado seco y prensándose
en caliente, por ejemplo a 155°C y 140 kg/cm² durante 15
minutos. El producto obtenido muestra una perfecta unión
de las capas y se caracteriza por una absorción de agua
250 notablemente reducida, a saber con una plaquita de 2,5 x



7,5 cm y 2,4 mm de espesor, un 9,8%, después de permanecer durante 24 horas en agua a la temperatura ambiente de habitación.

Ejemplo 2.

255 105 g. de resina de anilina húmeda, pura se obtienen del modo siguiente: 95 g. de anilina se adicionan a 200 cm³ de agua. A esta solución se mezclan 100 cm³ de ácido clorhídrico de 34%, elevándose la temperatura a 25°C y el volumen a 500 cm³. A continuación se agregan 90 cm³
260 de formaldehído de 40 vol.% y después de permanecer reposando durante 30 minutos la solución rojo-oscuro caliente se neutraliza, agregándosele bajo agitación una solución de 42 g. de hidróxido de sodio, disuelto en 1000 cm³ de agua. Se forma un precipitado pesado, espeso, de resina
265 de anilina un colorido amarillento. La mezcla se lava con agua en un filtro de vacío, hasta que el producto filtrado quede libre de cloruros.

Entretanto se preparan 245 g. de pulpa de papel de trapos, calculados al peso seco, amasándose bien en un
270 batidor de laboratorio. A continuación se agrega en estado húmedo toda la cantidad de resina de anilina que se acaba de obtener. Después de que la mezcla que contiene un 30% de resina de anilina y un 70% de celulosa (calculado en peso seco) haya sido bien amasada durante media a una hora
275 en el batidor, se transforma en papel utilizando un molde de papel de hoja. Después de secas, las hojas son sumergidas durante $\frac{1}{2}$ minuto aproximadamente en una solución de ácido sulfúrico de 65%, se lava durante unos minutos en agua, sumergiéndose después en una solución de lejía de soda
280 cáustica de 5% hasta que el color rojo haya completamente



te pasadoa amarillo claro. Despues dichas hojas son siste-
maticamente lavadas para eliminar las sales y el exceso
de lejia de sosa caustica, y finalmente se secan, superpo-
nen y prensan en caliente, según se indica en el ejemplo 1.
285 El producto obtenido posee una perfecta unión de las capas
y se caracteriza por una muy baja absorción de agua. Un
trozo de este producto de 2,5 x 7,5 cm.superficie, por 1
mm. de espesor indicaba, después de haber permanecido en
agua fria durante 24 horas, una absorción de agua de un
290 7,4%.

Ejemplo 3.

Hojas de papel alfa y hojas de papel de tra-
pos se sumergen durante unos segundos en la solución de re-
sina de anilina, descrita en el ejemplo 1. Las hojas impreg-
295 nadas se colocan durante unos minutos en una lejia de sosa
caustica de 5%, a consecuencia de lo cual la resina de ani-
lina pura precipita en, alrededor y entre las fibras de pa-
pel. Después de que el colorido rojizo de la solución de
resina se haya transformado completamente en un blanco ma-
300 tizado d-e amarillo, las hojas se lavan bien en agua co-
rriente y se secan.

Estas hojas de papel, impregnadas de resina
se sumergen a continuación en una solución de cloruro de
zinc de unos 72°Bé, trabajandose de la siguiente forma:

305 Las hojas todavia húmedas se lavan y secan en
capas sueltas, es decir sin superponerlas una encima de otra.
De este modo se obtienen hojas de papel delgadas que con-
tienen resina de anilina, cuya parte de celulosa se trans-
forma en fibra vulcanizada. Se superponen por ejemplo doce
210 de estas hojas y se prensan en caliente a 155°C durante 15



minutos, empleandose una presión de aproximadamente 210 kg/cm². Se obtiene una hermosa placa de color claro castaño, que se caracteriza por una baja absorción de agua.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

215	Material	Superposición (laminado)	Espesor	Absorción de agua después de una su- mersión durante 24 horas
	papel-alfa	muy buena	1,45 mm	3,6%
	papel de trapos	muy buena	1,63 mm	4,0%

220 Como puede verse, el material laminado, resistente al agua, puede ser en forma de fibra vulcanizada, que se puede obtener empleando cloruro de zinc, o bien puede ser un material apergaminado, obtenido empleando ácido sulfuroso. Sin embargo, también puede emplearse ácido fos-

225 fórico y substancia análogas, que poseen un efecto hidrolizador sobre la celulosa.

N O T A

Es objeto de este certificado de adición a la patente N^o 134.381 "Mejoras en el objeto de la patente principal" que se caracterizan y definen por--

230 las reivindicaciones siguientes, que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:-

1. Procedimiento para la obtención de un material de capas superpuestas muy resistentes al agua, caracterizado porque delgadas hojas secas, compuestas de fibra

235



de celulosa parcialmente hidrolizadas y de una resina hidrofuga se superponen y someten a una compresión en caliente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual como resina hidrofuga se emplea una resina de formaldehído-anilina infusible, insoluble y termoplástica.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual una hoja de celulosa en forma de papel es impregnada con una resina hidrofuga, después de lo cual la celulosa es parcialmente hidrolizada y después de lavada y secada subsecuentemente, las hojas obtenidas son superpuestas en capas prensadas en caliente.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual una hoja de celulosa en forma de papel es parcialmente hidrolizada y luego impregnada con una resina hidrofuga, y, después del lavado y secado, las hojas obtenidas son superpuestas en capas y prensadas en caliente.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la celulosa en forma de pulpa es impregnada con una resina hidrofuga, a continuación de lo cual se obtiene con dicha pulpa un papel resinoso, el cual, después de la subsecuente hidrolisis parcial, lavado y secado, es superpuesto en capas y prensado en caliente.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el cual una hoja de celulosa en forma de papel, simultáneamente con la hidrolisis parcial de la celulosa, es impregnada con una resina hidrofuga, y después del subsecuente lavado y secado, las hojas son superpuestas en capas y prensadas en caliente.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1



a 6, en el cual la compresión en caliente se efectua a una temperatura de 140 - 160°C y con una presión de 50 - 300 kg/cm².

8. Mejoras en el objeto de la patente principal.

370

La presente memoria consta de catorce hojas fo
liadas y escritas por una sola cara.

Madrid, a 8 de Mayo de 1934.

JAME ISERN MIRALLA
F. P.