

184312



26 JUN 1948

26 JUN. 1948

1843-2

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

CERTIFICADO DE ADICION

a la

PARENTE DE INVENCIÓN

Nº. 176.730, expedida el 7 de Octubre de 1.947

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por: "Un procedimiento de producir productos celulósicos de resistencia en húmedo mejorada"; por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a un procedimiento de obtener productos celulósicos de mejor resistencia a la hume-



184312

26 JUN 1948

dad, y es una mejora o modificación del invento de la patente número 176.730.

5 En dicha solicitud precedente se describe el procedimiento llamado de "adición de batidor", que desde entonces ha sido ampliamente adoptado para fabricar papel resistente a la humedad. Los detalles esenciales de dicho procedimiento son la adición a una suspensión en agua de un material de papel tal como material Kraft, trapos, sosa, sulfato, sulfito o madera triturada, de una solución coloidal de resina catiónica de melamina-formaldehído que tiene la propiedad de ser absorbidas selectivamente las fibras celulósicas, de manera que cantidades importantes de resina, suficientes para comunicar mejor resistencia a la humedad se aplican a las fibras desde una solución de resina relativamente diluída con subsiguiente formación de las fibras tratadas en una hoja afieltrada u otra forma de producto, y calentando este producto haciéndolo pasar sobre rodillos secadores calentados con vapor.

10 Las soluciones coloidales de resina catiónica de melamina-formaldehído usadas al practicar el procedimiento descrito, se preparan disolviendo un producto de condensación de melamina-formaldehído corriente, no polimerizado o polimerizado parcialmente, pero soluble en ácido, en agua acidificada con ácido suficiente, que no sea el sulfúrico, para producir un pH de unos 0.5 a unos 4.0 cuando se mide en una solución acuosa a 15% de la resina de melamina-formaldehído, con subsiguiente envejecimiento de estas soluciones acidificadas para convertir la resina a un estado



184312

5 cationico coloidal. En este estado se une una carga eléctrica positiva a las partículas de resina dispersadas coloidalmente, y por tanto la resina posee definidas propiedades cationicas y puede ser selectivamente absorbida de soluciones por celulosa y por fibras de material celulósico que tienen una carga eléctrica negativa. Los términos "resina cationica de melamina-formaldehido" designan una resina de melamina cargada positivamente que tiene la propiedad de ser absorbida selectivamente por material celulósico cargado negativamente, y los términos "solución coloidal de resina cationica de melamina-formaldehido" se emplean para definir una solución coloidal de dicha resina, por ejemplo, una entre las partículas de resina sean de un tamaño comprendido en el campo coloidal.

15 En la mencionada solicitud anterior se muestra que cantidades adecuadas de una solución coloidal de resina cationica de melamina-aldehido, que contiene 5-20% o más de sólidos de resina, pueden añadirse a la suspensión de material en el batidor o caja de material de una máquina de hacer papel, y que esta adición puede hacerse junto con la adición de arcilla, sulfato de aluminio, apresto de resina, talco y otros materiales de carga si se desea. La resina se puede añadir tambien con éxito al material que fluye a las máquinas refinadoras o desde ellas, tal como la máquina de 20 Jordan o en una caja de cabeza de una máquina papelera de Fourdrinier. La cantidad de resina cationica de melamina-formaldehido a aplicar a las fibras celulósicas depende del tipo de material y del grado de resistencia a la humedad



184312

26

5 y de resistencia al roce en húmedo y al dobléz que se desee. Ann pequeñas cantidades del orden de unas pocas décimas de 1%, a base del peso seco de la fibra, producirán una definida mejora en estas características de algunos materiales in-
cluyendo los que se han aprestado en el batidor con apresto de resina y alumbre. Cantidades del orden de 0.5-1% son muy eficaces en algunos casos, pero para la mayoría de fines se recomiendan cantidades de 2-4% del peso seco del material
celulósico fibroso, siendo la fibra medio preferida de 2-3%.

10 En la mencionada solicitud anterior se señala también el hecho sorprendente en extremo de que virtualmente sólo el ácido usado para poner la resina en el estado catiónico coloidal, se liberta de la resina cuando ésta es absor-
bida en el material de papel celulósico; el ácido se separa
15 con el agua blanca y por tanto no permanece en el papel u otros productos celulósicos para ocasionar ablandamiento o carácter quebradizo en el envejecimiento. Una vez que el material tratado se ha moldeado en una máquina papelera o de moldeo en húmedo, se seca en la forma ordinaria, por ejemplo,
20 haciendo pasar el papel sobre tambores calientes, que pueden calentarse con vapor a las temperaturas de desecación habituales de las fábricas de papel, de por ejemplo de 93,5-149°C, con lo cual se obtienen productos que no sólo poseen un alto grado de resistencia a la humedad, sino que tienen también
25 mejor resistencia al dobléz, siendo esto una característica que no se encuentra en el papel resistente a la humedad que se prepara impregnando papel terminado en una solución de resina.



184312

El procedimiento para obtener productos celulósicos de mejor resistencia a la humedad según dicha solicitud anterior comprende: preparar una suspensión de fibras celulósicas en agua, añadir a la solución una suspensión coloidal de resina catiónica de melamina-aldehído, absorber cantidades importantes de dicha resina en las fibras celulósicas, formar con las fibras tratadas un producto afieltrado, y calentar este producto para curar en él la resina de melamina-aldehído. Según la mejora ofrecida por el presente invento, dicha suspensión contiene desde unas 40 a unas 150 partes por millón de ión sulfato disuelto. Los resultados obtenidos por control de la concentración de ión sulfato de este modo, y las mejoras de funcionamiento alcanzables con estos resultados, constituye los importantes adelantos técnicos que forman el asunto adicional de la presente solicitud.

Se ha descubierto que la retención de la resina catiónica coloidal de melamina-formaldehído por las fibras celulósicas para hacer papel en suspensión acuosa resulta profundamente afectada por la presencia de cantidades pequeñas pero definidas de ion sulfato disuelto en el agua en que se suspende el material de papel. Los ensayos hechos con material de papel Kraft batido y diluido a variables consistencias en agua desionizada y tratado con cantidades variables de una solución catiónica coloidal de melamina-formaldehído y ácido clorhídrico han demostrado que en la ausencia de ion sulfato disuelto la cantidad de retención de resina es función de la consistencia del material; por ejemplo, a consistencias relativamente bajas del orden de 0.6% de concentra-

184312



ción de fibras, solo como un 1% de resina, a base del peso
seco de la fibra, es retenido cuando se añade 3% de la resi-
na al material, al paso que a consistencias de material más
altas la retención es mayor. Sin embargo, la adición de un
5 sulfato soluble en agua, tal como sulfato sódico o aluminico,
al agua del procedimiento, en cantidades correspondientes a
unas 50-150 partes por millón de ion sulfato disminuye este
efecto de consistencia del material y aumenta la retención
de la resina, particularmente a las consistencias (0.2% a 1%)
10 usadas en la mayoría de las fábricas de papel.

Las investigaciones han demostrado también
que los efectos adversos de grandes concentraciones (más de
200 partes por millón) de ion sulfato sobre la retención
y resistencia en numero obtenidas con la resina catiónica
15 coloidal de melamina, pueden disminuirse absorbiendo la resi-
na en la pulpa de papel finamente dividida a consistencias
de material relativamente altas del orden de 2-6% o más, y
ésta es otra importante ventaja del invento.

También se encuentran ventajas en la presencia
20 de cantidades definidas de ion sulfato del orden de 50-150
partes por millón en el agua usada para suspender el material
de papel, cuando se usan cantidades relativamente grandes
de la resina catiónica coloidal de melamina-formaldehido del
orden de 5% a 10%, a base del peso seco del material de pa-
25 pel. En la solicitud anterior se llama la atención acerca
de una aparente "saturación" de la fibra cuando se ha absor-
bido 3-4% de la resina, y se dice que la misma cantidad de
resina se recoge tanto si se añade 5% como 10%, a base del



184312

peso de la fibra. Pero ahora se ha descubierto que la cantidad de resina catiónica retenida por las fibras para hacer papel aumenta en razón directa de las cantidades de resina añadida hasta un contenido de resina del orden de 6-7%, cuando se añade 10% de resina, a base del peso seco de la fibra, cuando el agua en que dichas fibras están suspendidas contiene de unas 50 a 150 partes por millón de ion sulfato. Este descubrimiento es de especial ventaja en la obtención de productos celulósicos moldeados en húmedo, tales como platos, cucharas y similares, en que puede ser deseable un contenido de resina de melamina-formaldehído curable mayor de lo que se necesita ordinariamente para mejorar la resistencia a la humedad.

El invento se describirá más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es un gráfico que muestra el efecto de las mayores cantidades de sulfatos disueltos sobre la retención de la resina coloidal catiónica por el material de papel y sobre la resistencia tensil del papel después de formar y calentar para curar la resina hasta un estado insoluble en agua.

La figura 2 es un gráfico similar que muestra el aumento de la retención de resina y de la fuerza tensil en húmedo al añadir cantidades crecientes de la resina catiónica de melamina-formaldehído cuando se suspende material Kraft en agua que contenga 75 partes por millón de ion sulfato.

La figura 3 es una ilustración gráfica del



1948

184312

aumento inmediato en la retención de resina y en la fuerza tensil en húmedo que tiene lugar al añadir ion sulfato a la suspensión acuosa de resina coloidal de melamina y fibra celulósica, y

5 La figura 4 muestra la extensión del aumento de retención de resina y resistencia a la humedad al aumentar las consistencias del material en presencia de grandes cantidades de ion sulfato disuelto, del orden de 400 partes por millón.

10 Para obtener los resultados representados en las figuras 1, 3 y 4, la cantidad de resina catiónica de melamina-formaldehído empleada fué de 3%, a base del peso seco de la fibra, que era fibra Kraft blanqueada. En las figuras 1, 2 y 3 el material tenía una consistencia de 0.6%. En la
15 figura 3, "alumbre" significa $Al_2(SO_4)_3$ combinado con unas catorce moles de H_2O , que también se conoce con el nombre de alumbre de papeleros. En todos los casos, la solución catiónica de resina de melamina se preparó por el siguiente procedimiento:

20 Se usó una resina de melamina-formaldehído seca por pulverización que contenía unas tres moles de formaldehído combinado por cada mol de melamina. Esta resina se añadió con agitación a agua que previamente se había acidificado con 0.8 moles de ácido clorhídrico por cada mol de
25 melamina y calentado a $60^{\circ}C$, correspondiendo las cantidades de resina y agua acidificada a unos 6 kilos de resina por cada cuatro litros y medio. La solución diáfana resultante se dejó reposar y enfriar a la temperatura ambiente, y se



184312

6 JUN. 1940

envejeció durante un total de por lo menos ocho horas, usualmente por la noche. Esto dió por resultado la formación de una solución coloidal de resina catiónica de melamina-formaldehído.

5 Los resultados representados en la figura 1 de los dibujos se obtuvieron preparando una serie de hojas de material de papel Kraft batidas con agua desionizada. Se añadieron cantidades variables de sulfato sódico o sulfato de aluminio a muestras de la suspensión de la pulpa batida, que
10 luego se trataron con la resina catiónica de melamina-formaldehído, se moldearon para formar papel y se secaron en un minuto a unos 116°C. Con excepción del pH del material tratado por resina, todas las demás variables conocidas se mantuvieron constantes.

15 Para mostrar el efecto de añadir ion sulfato al material de papel después de añadir la solución coloidal de resina catiónica de melamina-formaldehído se preparó una serie de tandas en hojas de papel en la cual el ion sulfato variable en concentración desde 0 a 400 partes por millón,
20 se añadió después de la resina. La figura 1 permite ver que la retención según las curvas de concentración de sulfato que representan los dos distintos órdenes de adición coincide en gran manera hasta una concentración de ion sulfato de 50-60 partes por millón, pero no ocurre una disminución im-
25 portante de retención de resina o de fuerza tensil en húmedo cuando el ion sulfato está en concentración más alta de 100 partes por millón. Estos hechos recalcan lo conveniente de añadir la resina de la concentración óptima de ion sulfato



184312

(50-150 p.p.m.) con subsiguiente dilución del material con agua de instalación ordinaria de mayor concentración de ion sulfato cuando se aplica el procedimiento en fábricas de papel a las cocidas de agua con un contenido de ion sulfato virtualmente en exceso de 150 p.p.m.

Los resultados de la figura 2 se obtuvieron preparando una serie de hojas de material de papel Kraft batido con agua desionizada, variando la cantidad de resina catiónica de melamina-formaldehído añadida de 0.5% a 5% del peso seco de la fibra, con adición y sin ella de 75 partes de millón de ion sulfato, basado en el paso del agua. Esta concentración particular de ion sulfato se empleó porque se había descubierto, por los resultados representados en la figura 1 que a esta concentración se obtenía la retención máxima de 3% de la resina de melamina. Las curvas muestran claramente que el aumento en la retención de resina y en la resistencia tensil en húmedo que se obtiene añadiendo el ion sulfato.

La figura 3 de los dibujos representa con mayor detalle el efecto mencionado al hablar de la figura 1, o sea, el inmediato aumento en la retención de resina y en la resistencia en húmedo que puede obtenerse añadiendo cantidades óptimas de ion sulfato una vez que se ha añadido a la suspensión de material de papel la resina catiónica de melamina-formaldehído. Al preparar esta serie de hojas, la fibra Kraft fué batida en agua desionizada y se añadió diluida con agua desionizada a 0.6% de consistencia y 3% de la resina catiónica de melamina-formaldehído, basado



en el peso seco de la fibra. Muestras de ésta se tomaron a intervalos después de la adición de la resina, y con ellas se hicieron hojas, y se añadió 3% de alumbre (basado en el peso seco de la fibra y correspondiendo a unas 70 partes
5 per millón de ion sulfato) una vez que el resto del material tratado por resina se había dejado en reposo 60 minutos. Luego se tomaron otras muestras periódicamente y se hicieron con ellas hojas, y todas las hojas fueron analizadas en cuanto al contenido de resina y a la fuerza tensil en húmedo.
10 El aumento importante tanto en la retención de resina como a la resistencia en húmedo es evidente por el dibujo.

La figura 4 del dibujo muestra el efecto de variaciones en la consistencia del material en presencia de grandes cantidades de ion sulfato disuelto. Los resultados
15 representados en dicha figura se obtuvieron tratando con resina catiónica de melamina-formaldehído un número de tandas de material Kraft blanqueado batido a consistencias comprendidas entre 0.6% y 10%, al paso que se mantenía una concentración de ion sulfato de 400 partes por millón en la sus-
20 pensión de material antes de añadir la resina. El tiempo de contacto de la resina y la fibra se mantuvo constante en una hora, después de lo cual la consistencia del material se reguló a 6.0% y la fibra se convirtió en hojas que se calentaron un minuto a unos 115°C para curar la resina, y luego
25 se ensayaron en cuanto al contenido en resina y la fuerza tensil en húmedo.

Las mejoras obtenibles aplicando el invento a la fabricación comercial de productos celulósicos que



184312

contienen resinas de melamina-formaldehído, son evidentes por los hechos arriba expuestos. Al fabricar el papel resistente a la humedad y otros productos celulósicos moldeados en húmedo en distritos de agua fina en que el agua usada
5 por la fábrica contiene considerablemente menos de 40-50 partes por millón de ion sulfato disuelto, está indicada la adición de sulfato soluble en agua tal como el sódico o el amónico. Por otra parte, las fábricas situadas en distritos de agua gorda, donde el agua contiene mucho más de
10 150 partes por millón de ion sulfato disuelto deben o bien emplear agua parcialmente desionizada para mantener el contenido de sulfato dentro del campo de 50-150 partes por millón o deben añadir la resina catiónica coloidal de melamina-aldehído al material de papel cuando este último está
15 dispersado en agua que contiene más de 200 partes por millón de ion sulfato disuelto a consistencias relativamente altas del orden 3-6% o mayor.

Similarmente, las fábricas de papel en distritos de agua fina que emplean alumbre u otros sulfatos en sus
20 procedimientos de fabricación de papel, deben añadir la resina catiónica coloidal de melamina-aldehído en un punto del tratamiento del material después de añadir el alumbre u otro sulfato para aprovechar su contenido de sulfato, y aumentar así el contenido de ion sulfato del agua hasta una concentración
25 dentro del campo de 50-150 partes por millón. Por otra parte, las fábricas que emplean agua que contiene mucho más de 100 partes por millón de sulfato disuelto deben añadir las soluciones catiónicas de resina de melamina a las suspensio-



184312

nes acucias de material de papel antes de añadir alumbre u otros materiales de apresto o de tratamiento que contengan sulfato. La ventaja de este método de operación se demuestra por las curvas de la figura 1 del dibujo.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 28 de junio de 1947, bajo el número 757.750, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15 1ª. - Un procedimiento según la patente número 176.730 para obtener productos celulósicos de mejor resistencia a la humedad preparando una suspensión de fibras celulósicas en agua, añadiendo a dicha suspensión una solución coloidal de resina catiónica de melamina-aldehído, absorbiendo cantidades importantes de esta resina en las fibras celulósicas, formando con las fibras tratadas un
20 producto afieltrado, y calentando el producto afieltrado para curar su resina de melamina-aldehído, caracterizado por el hecho de que dicha suspensión contiene de unas 40 a unas 150 partes por millón de ion sulfato disuelto.

2ª. - Un procedimiento según se reivindica



26 JUN 1948

184312

en el punto 1º, caracterizado por añadir a la suspensión una cantidad de la solución coloidal de la resina catiónica de melamina-formaldehído que contiene de 0.5% a 10% de dicha resina, a base del peso seco de las fibras celulósicas.

5

3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque se diluye dicha suspensión a consistencias de fabricación de papel, después de la operación de absorción añadiendo agua que contiene más de 150 partes por millón de ion sulfato disuelto.

10

4º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º, caracterizado por el hecho de que el agua añadida contiene alumbre.

15

5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que la suspensión de fibras celulósicas en agua contiene de 0.1% a unos 10% de peso de dichas fibras.

20

6º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que la resina es una resina catiónica de melamina-formaldehído.

7º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 176.730.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Me-



184312

meria consta de catorce hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 JUN. 1948
P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder
[Handwritten signature]

184312



1/111

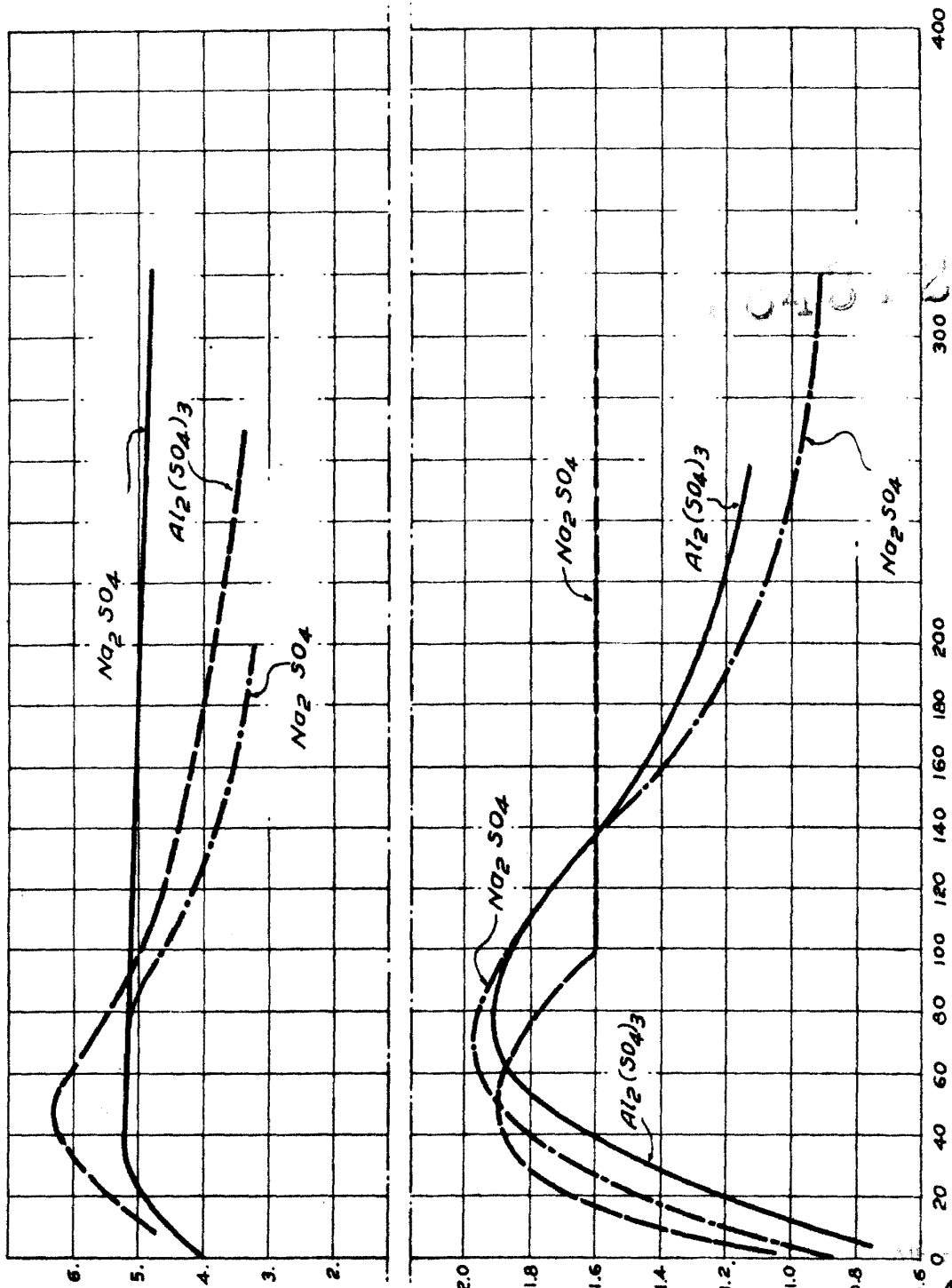


Fig. 1.

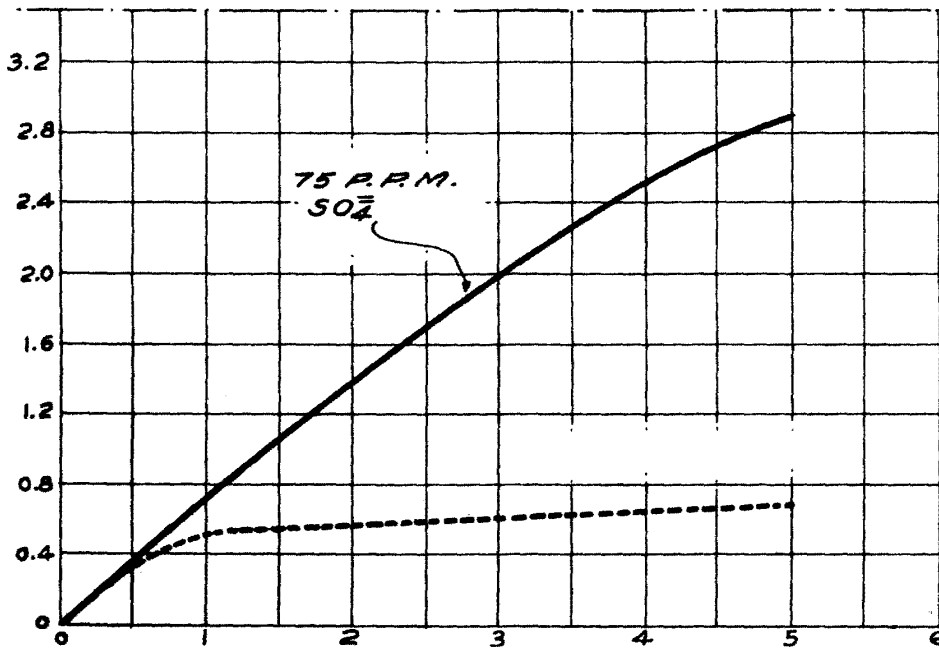
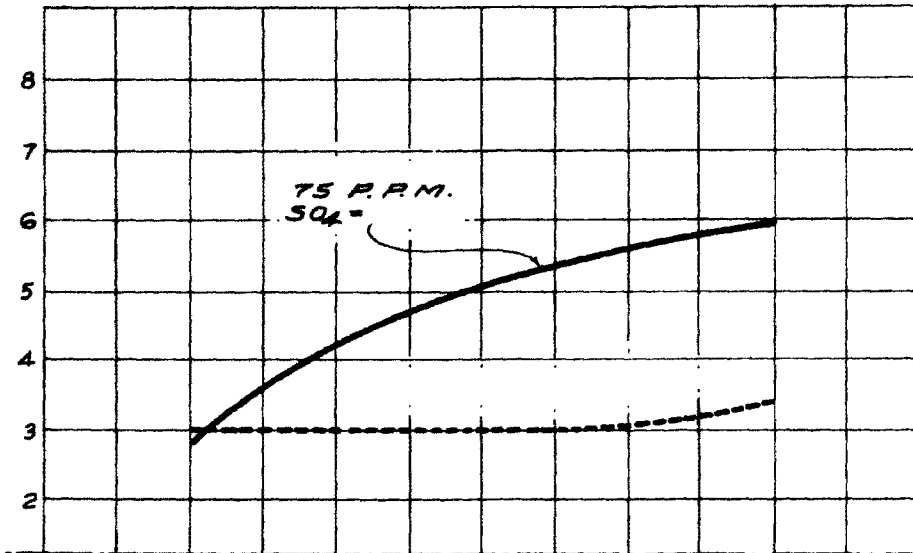
184312



1948

26

Fig. 2.



[Handwritten signature]

184312



PC 100

Fig. 3.

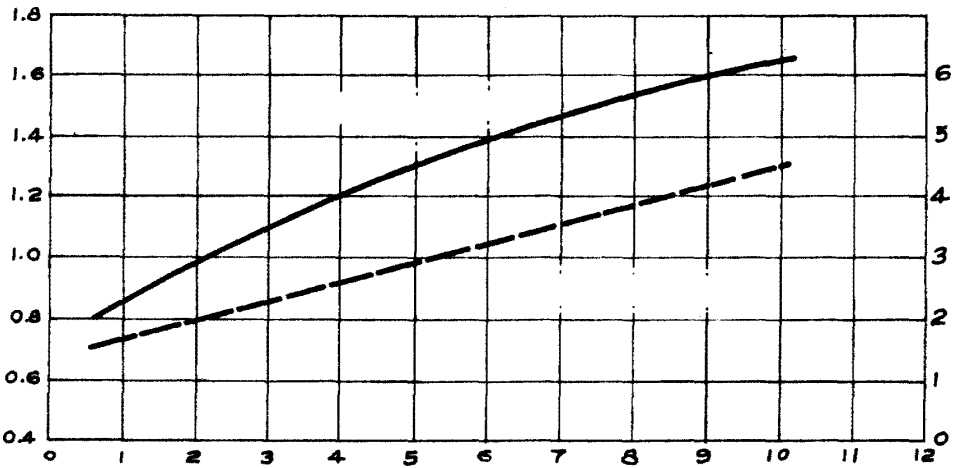
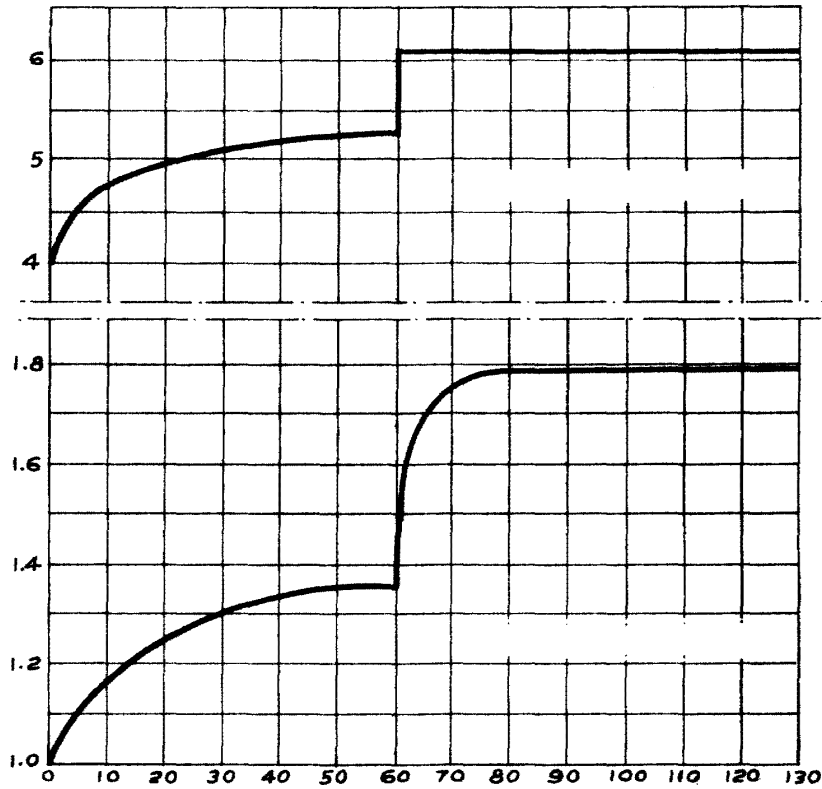


Fig. 4.

Albert Einstein