



# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCESO PARA

ACONDICIONAR SUMINISTROS DE PULPA DE CELULOSA"

a favor de

E.I. du FORT DE NEMOURS and COMPANY

domiciliado en Wilmington, Delaware, EE.UU.

PRIORIDAD de la solicitud de patente estadounidense  
no. 171.731 del 7 de febrero de 1962.

INVENTOR Esperanza Parrish, de nacionalidad estadouni-  
dense.

**ANULADA**



### Introducción

Esta invención se relaciona con una nueva y útil composición de materia y con productos laminares formados con ella. Más específicamente, se relaciona con una pulpa para producción de papel, que contiene celulosa, y con productos laminares formados con ella. También se relaciona con un nuevo y útil proceso para la producción de papeles de glassine y de elevada resistencia.

### Estado del arte

En la fabricación de papel y otros productos laminares a partir de pulpas celulósicas, es práctica convencional el acondicionar el suministro (es decir los materiales fibrosos y no fibrosos que se mezclan conjuntamente en suspensión acuosa para producir finalmente un papel de ciertas características deseadas) batiendo y/o refinando dicho suministro para dotarle del grado de Carencia Standard Canadiense deseado para la operación particular de que se trate. La presente invención proporciona una partícula aditivo que cuando se halla presente en la pulpa antes o después del acondicionamiento, facilita la obtención de números inferiores de Carencia Standard Canadiense a partir de suministros de superiores números de carencia. El resultado suministro acondicionado proporciona papel de propiedades altamente deseables e inesperadas, particularmente cuando el papel se prepara de acuerdo con las enseñanzas aquí contenidas.

### Objetos

Es un objeto de esta invención el proporcionar una nueva y útil pulpa que contenga celulosa.

Otro objeto es el de proporcionar un suministro acondicionado que contenga celulosa para uso en la fabricación de papel.

Otro objeto es el de proporcionar un nuevo y útil papel que contenga celulosa y un proceso para su preparación.

Estos y otros objetos resultarán evidentes a lo largo de la



siguiente descripción y reivindicaciones.

Dibujos

Se comprenderá más fácilmente la invención con referencia a los dibujos.

5 La fig. I es una serie de curvas, descritas más detalladamente en el Ejemplo 1, en las que se traza el tiempo de batido en minutos como abscisa contra la Carencia Standard Canadiense como ordenada para tres diferentes pulpas de madera, cada una de ellas con y sin la partícula celulósica eterificada de que se trata en la presente invención.

10 Las figs. II a IV inclusive presentan una serie de curvas, descritas más detalladamente en el Ejemplo 1, en las que se traza el tiempo de batido de la pulpa en minutos como abscisa contra la resistencia tensil en libras por pulgada de papel producido a partir de la pulpa, representándose cada tipo de pulpa con y sin el aditivo de partículas celulósicas eterificadas de que se trata en la presente invención.

15 La fig. V muestra una serie de curvas, descritas más detalladamente en el Ejemplo 8, en las que la Carencia Standard Canadiense de la pulpa se traza como abscisa contra la resistencia hasta la rotura, en libras por pulgada cuadrada, del papel producido con la pulpa.

20 La fig. VI muestra una serie de curvas, descritas más detalladamente en el Ejemplo 8, en las que se traza la Carencia Standard Canadiense de la pulpa como abscisa contra el Puzado Spencer, en libras por pulgada cuadrada, del papel producido con la pulpa.

25 En la presente memoria deberán tenerse en cuenta las siguientes equivalencias: 1 pulgada = 2,54 cm; 1 pulgada<sup>2</sup> = 6,45 cm.<sup>2</sup>; 1 libra = 453 g.

Exposición de la invención

30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de material que comprende (I) una pulpa celulósica y (II) del



2 al 95% aproximadamente, basado en el peso de los sólidos presentes en la composición total de partículas precipitadas por corte de una celulosa eterificada microscópicamente uniforme, insoluble en agua e hidrofílica, que tiene un grado de sustitución sobre cadenas poliméricas celulósicas parcialmente sustituidas de 0,1 a 0,7 aproximadamente. La composición puede presentar la forma de una pulpa cruda útil como suministro en la fabricación de papel, en suspensión acuosa como componente de un suministro acondicionado, o bien presentar la forma de un producto laminar tal como papel. Aunque la naturaleza de la pulpa celulósica no es crítica, el uso del 5 al 95% aproximadamente en peso, basado en el peso de los sólidos presentes en la composición de las partículas de celulosa eterificada precipitadas por corte anteriormente identificadas en una pulpa de sulfito blanqueada y bien batida que tenga una Carencia Standard Canadiense de 500 a 100 aproximadamente, permite la formación de papel glassine que posee un grado de transparencia, impermeabilidad a los vapores, resistencia a las grasas, brillo superficial, lisura y capacidad de impresión posibles, si lo son, solamente en pulpas batidas con intensidad mucho mayor del arte anterior. El uso del 2 al 15% aproximadamente en peso, basado en el peso de los sólidos presentes en la composición, de las partículas celulósicas eterificadas y precipitadas por corte anteriormente identificadas, con pulpa kraft, transformada en una lámina mediante extensión sobre una superficie perforada con relajación de la lámina todavía húmeda para permitir su contracción en la dirección transversal en un 3 a un 20% aproximadamente y subsiguiente secado, tiene por resultado un papel exento de tensión de elevada resistencia tensil, alargamiento, absorción de energía, dureza, resistencia al plegado y resistencia a la abrasión comparable al material de papel kraft convencional del mismo peso básico. Independientemente de la naturaleza de la pulpa empleada, el uso de un 2% aproximadamente en peso por lo menos, basado



en el total de sólidos presente, de las partículas celulósicas eteri-  
ficadas antes descritas, permite una mejora en los procesos de fabri-  
cación de papel, que consiste en una sustancial reducción de la caren-  
cia del suministro de material sin incremento del tiempo de batido,  
5 mediante la adición de partículas celulósicas cianoetílicas al sumini-  
stro en lugar de batir la pulpa intensamente. Tal adición mejora tam-  
bien la formación de la lámina sobre el alambre, permite el uso de su-  
periores velocidades en las máquinas y el uso del suministro de mate-  
rial con una consistencia superior sin pérdida de una buena formación.

10 Componente de celulosa esterificada

Las partículas precipitadas por corte de celulosa esterificada  
útil en la presente invención se describen y reivindican en la solici-  
tud estadounidense nº 148.066 de Brody y otros, depositada el 27 de  
Octubre de 1961. Aunque se conocen en el arte ciertas celulosas eter-  
15 rificadas (MacGregor y otros, "J. Soc. Dyers and Colourists", 69,  
67-43, U.S.P. 2.522.627 y U.S.P. 1.914.172), los derivados de la soli-  
citud de Brody y otros se consideran nuevos y que poseen propiedades  
hasta ahora inalcanzables en el arte debido a una nueva disposición  
molecular. Además de ser hidrofílicos, insolubles en agua y microscó-  
20 picamente uniformes como queda descrito, los derivados de Brody y otros  
se caracterizan también por un elevado grado de absorción del agua  
(cuando están desaguados) y por una estructura molecular sustancialmen-  
te no cristalina pero bien ordenada que posee un alto nivel de movili-  
dad en segmentos de cadenas. Tales derivados pueden producirse median-  
25 te uno de varios procesos. El producto cianoetilado se produce muy  
convenientemente mediante la adición de acrilonitrilo y disulfuro de  
carbono a la batidora durante el proceso convencional de xantación,  
añadiéndose suficiente acrilonitrilo para proporcionar un grado de sus-  
titución entre 0,2 y 0,7 aproximadamente. Generalmente pueden usarse  
30 de 0,5 a 3,0 moléculas-gramo aproximadamente de acrilonitrilo por mo-



lécula-gramo de glucosa anhidra. La finalidad de la xantación es la de facilitar la solubilización del producto eterificado, pero no es esencial en la producción del producto cianoetilado. Así, la celulosa alcalina puede cianoetilarse mediante adición directa de acrilonitrilo a la misma, como más adelante se ejemplifica. Esta versión del producto reivindicado requiere un cáustico más concentrado para solubilizarlo, debido a la ausencia de los grupos xantatos. Además de la xantación y eterificación simultáneas, la primera puede ocurrir antes o después de la eterificación para producir una versión más fácilmente soluble.

La producción de ésteres aparte de los ésteres cianoetilados se efectúa poniendo en contacto la celulosa alcalina en forma sólida con el agente eterificador tal como un óxido alquilénico o clorhidrina etilénica. Cuando se emplea esta técnica con óxido alquilénico como agente eterificador, es esencial que la celulosa alcalina tenga un contenido cáustico inferior al 30% aproximadamente en peso, basado en la celulosa (y preferiblemente del 18 al 22% aproximadamente) y que se añada suficiente agente eterificador para proporcionar por lo menos un 30% aproximadamente en peso de óxido alquilénico, basado en el peso de la celulosa empleada en la reacción. El uso de celulosa alcalina de una concentración cáustica superior y/o el uso de una cantidad inferior de agente eterificador, favorecen generalmente la producción de un material de tipo rayón insensible al agua.

Las partículas precipitadas por corte de Brody y otros, que son útiles en la presente invención, se forman por precipitación del éster celulósico a partir de solución con una combinación de condiciones cortantes y un grado de coagulación que proporcione un valor cortante total ( $R'_g$ ), tal como aquí se define, entre 3 y 10.000 y preferiblemente entre 100 y 1.600 aproximadamente.

La dimensión del "valor cortante total" ( $R'_g$ ), se define por



la fórmula

$$R'_s = \frac{V_p}{V_s} R_p t$$

5 en la que  $V_p$  y  $V_s$  son las viscosidades del precipitante y de la solución etérea celulósica, respectivamente, en poises, medidas a sus respectivas temperaturas inmediatamente antes de combinar para formar el precipitante,  $t$  es el tiempo en microsegundos durante el cual el precipitado es deformable. Para uso como componente pulposo, es preferible que la longitud de las partículas precipitadas y desaguadas sea

10 de un valor comprendido aproximadamente entre 8 y 0,5 mm. Sin embargo, pueden elaborarse en algún equipo partículas tan largas de 20 mm. Las partículas inferiores a 0,001 mm son generalmente demasiado finas para ser de valor práctico. Se incluyen aquí en el Ejemplo 1 procesos típicos de preparación de estas partículas.

Procedimientos de ensayo y caracterización

15 Los procedimientos de ensayo y caracterización empleados en la medición de varias propiedades aquí reseñadas aparecen enumerados en la siguiente Tabla I. Salvo indicación en contrario, los números literales en clave indican ensayos TAPPI standards.

TABLA I

Propiedad	Procedimiento de ensayo
Carencia Standard Canadiense Abrasión CSI Intensidad dieléctrica	T 227-58 ASTM D-1175-55T (Método A) ASTM-D-149-55T (Fed. Spec. LP406B Método 4031)
Rotura Elmendorf Alargamiento Resistencia a las grasas Plegado MIT Estallido Mullen Opacidad Porosidad Punzado Spencer	T414M49 T457 T454M60 T423M50 T403M53 T425M60 T460M49 Thwing Albert Instrument Co., Filadelfia (Pa.)-Directions for Spencer Puncture Tester T451M60 T480M51
Rigidez Brillo superficial Resistencia tensil	T404 Revisado (Método Tappi propuesto bajo Proyecto Tappi 769)



Transmisión de vapor  
Resistencia hasta rotura

T404 Revisado (Método Tappi  
propuesto bajo Proyecto Tappi  
769)

Los siguientes Ejemplos se ofrecen para ilustrar la invención,  
sin que se pretenda limitar con ellos en modo alguno a la misma.

Ejemplo 1

Preparación de partícula celulósica esterificada

Se maceran láminas de borra de algodón convencionales en so-  
lución de sosa cáustica y seguidamente se prensan hidráulicamente en  
una relación ponderal de prensado de 3/1 (sólido/líquido). Luego se  
pican las láminas de celulosa alcalina y se mantienen para su ulte-  
rior elaboración en un espacio refrigerado a una temperatura inferior  
a 5°C. La celulosa alcalina de borra de algodón así producida tiene  
la siguiente composición:

Celulosa precipitable	31,2% en peso
Hidróxido sódico	15,75% en peso
Agua	53,05% en peso

Se cargan 20 libras de la anterior celulosa alcalina en una  
batidora de 12 galones. Se pone en rotación la batidora y se calien-  
ta a una temperatura interna de 25°C, en cuyo momento se añaden 969  
g (2,13 libras) de disulfuro de carbono y 1030 g (2,27 libras) de acri-  
lonitrilo, con un intervalo de 10 minutos. Durante la xantación y  
cianoetilación simultáneas, se mantiene la temperatura de la masa en  
reacción en 30°C aproximadamente. La reacción requiere aproximadamen-  
te 30 minutos y su terminación se indica por el cese de desprendimien-  
to de calor por la masa de la reacción. El producto de xantato de ce-  
lulosa cianoetílico se disuelve luego en una solución de hidróxido só-  
dico al 4% y se enfría a 5°C. En la Tabla II se indican las propieda-  
des de la viscosa de celulosa cianoetífica en este punto.

TABLA II



	Indice salino	=	18
	Viscosidad	=	grado 30 a 50 segundos <sup>Qu Pont</sup> a 18°C.
	% de celulosa	=	5,0 (aproximadamente)
5	% de alcalinidad	=	5,44
	% total de azufre	=	1,12
	% total de nitrógeno	=	0,43
	* Grado de sustitución etérea	=	0,42

\* Medido sobre partícula precipitada y regenerada.

10

La solución al 4% es precipitada por corte pasándola desde un colector a 19°C y bajo una presión de 80 libras por pulgada cuadrada aproximadamente, a través de 12 orificios de 0,02 pulgada de diámetro a una tubería de 1/8 de pulgada que pasa a través del colector, a través del colector, a través de cuya tubería se está pasando un precipitante acuoso conteniendo un 5% en peso de ácido sulfúrico y un 15% en peso de sulfato sódico a una temperatura aproximada de 35° C y bajo una presión aproximada de 120 libras por pulgada cuadrada. El sistema proporciona un valor cortante total de 351 aproximadamente. Las partículas fibrosas precipitadas son recogidas sobre una criba de alambre y comprimidas con un rodillo exprimidor formándose esterillas de media pulgada de espesor. Las esterillas se almacenan luego a la temperatura ambiente durante 30 minutos por lo menos para asegurar una completa regeneración de la celulosa cianofílica y luego se neutralizan y desaguan osmóticamente de manera simultánea mediante inmersión en un baño que contiene un 17% en peso de sulfato sódico y un 2% en peso de fosfato monohidrógeno disódico, ajustado a un pH de 5,0 a 6,0. Después de desaguar aproximadamente hasta un 10% en peso de sólidos, se centrifuga la masa hasta un 30% aproximadamente de sólidos en peso. Las partículas presentan una absorción de agua de 9 gramos aproximadamente de dicho líquido por gramo de partícula.

15

20

25

30



Uso de partícula celulósica eterificada como aditivo batidor

Se baten muestras de 200 g de pulpas de maderas comerciales a velocidad constante bajo una carga de 12 libras en una batidora Valley standard TAPPI T200M45, de laboratorio, de 1-1/2 libras de capacidad en suspensión acuosa a una consistencia de un 1% aproximadamente de sólidos durante varios períodos. Al progresar el batido, se retiran muestras y se determina la resultante Carencia Standard Canadiense. Las observaciones aparecen indicadas en la Fig. I, en la que las curvas G, O y P (que representan respectivamente madera molida, roble y pino meridional), relacionan el tiempo de batido en minutos como abscisa contra Carencia Standard Canadiense como ordenada. Se producen cuartillas con cada muestra retirada según el procedimiento TAPPI T205M58, con la excepción de que se emplea una cuartilla de 8 x 8 pulgadas que tiene un peso básico de 50 libras (24 x 36-500) del pino y el roble, y de 40 libras (24 x 36-500) de la madera molida. La resistencia tensil en libras por pulgada de estas cuartillas se traza como ordenada contra el tiempo de batido como abscisa en las Figs. II ("P" es pino), III ("O" es roble) y IV ("G" es madera molida).

Durante la misma operación de batido muestras retiradas de pulpa batida tienen suficientes partículas celulósicas eterificadas, preparadas como queda descrito, para proporcionar un 10% en peso de sólidos presentes en dichas partículas a una consistencia del 1%. La disminución en el tiempo de batido necesaria para obtener la misma carencia resultará evidente mediante una comparación de las curvas  $P_1$  (partículas más pulpa de pino meridional)  $O_1$  (pulpa de roble más partículas) y  $G_1$  (pulpa de madera molida más partículas) con las curvas P, O y G de la fig. I, al tiempo que la presencia de la partícula de celulosa eterificada proporciona un incremento en la resistencia tensil de láminas o cuartillas formadas con las mezclas que se muestran en las Figs. II, III y IV, respectivamente (siendo comparables las lá



minas P<sub>1</sub>, G<sub>1</sub> y O<sub>1</sub> en peso básico a las anteriormente descritas para cada figura).

El tiempo de batido puede reducirse también añadiendo las partículas de celulosa eterificada al suministro antes del refinado.

#### Ejemplo 2

##### Producción de papeles tipo glassine

Se bate lentamente pulpa de sulfito blanqueada en una batidora Valley de 300 libras de capacidad tipo Hollander durante 3 horas y 50 minutos hasta una Carencia Standard Canadiense de 331 y se retiene en un primer compartimiento de la máquina. Un segundo compartimiento contiene 30 libras de las partículas de celulosa eterificada del Ejemplo 1, también a una consistencia del 1%. Se transfieren 30 libras de la pulpa al depósito que contiene partículas celulósicas eterificadas, resultando en una mezcla de un 50% de partículas celulósicas eterificadas y un 50% de sulfito. Parte de la mezcla de sulfito al 100% se transforma en papel de 30 libras por resma en una máquina Fourdrinier de fabricación de papel de 31 pulgadas que se usa como control. En la siguiente operación se bombean 8,5 libras de sulfito y 8,5 libras de partículas celulósicas eterificadas en 47 libras de sulfito del primer compartimiento, produciéndose una mezcla que contiene un 13% de partículas celulósicas eterificadas y que se convierte en varios centenares de pies de papel. Para la operación final, se prepara una mezcla que contiene un 20% en peso de partículas celulósicas eterificadas y se producen varios centenares de pies de papel con esta mezcla.

Los datos de la Tabla III muestran que la adición de las partículas celulósicas eterificadas producían propiedades análogas a las de la glassine en láminas fabricadas con pulpa de sulfito blanqueada de Carencia Standard Canadiense 300. Esto constituye una evidencia de la capacidad de las partículas para cerrar los poros de las láminas. Pueden verse la sustancial mejora en la resistencia a las grasas y el



obstáculo o barrera al vapor de agua. La gran disminución de opaci-  
dad le hace muy deseable para aplicaciones de transparencias. A  
efectos de comparación, se muestran también las propiedades del papel  
glassine convencional preparado con un material dotado de una caren-  
cia de 100.

5

TABLA III

Láminas de sulfito blanqueadas con una Carencia Canadiense de 300

	<u>Control</u>	<u>12% CyEC</u>	<u>20,3% CyEC</u>
Peso básico	32,5 lb/resma	36,3 lb/resma	29,6 lb/resma
Porosidad	220 segundos	1800 segundos	1800 segundos
Resistencia a las Grasas	30 segundos	1800 segundos	1680 segundos
Transmisión de vapores	455 g/m <sup>2</sup> /24 horas	80 g/m <sup>2</sup> /24 horas	85 g/m <sup>2</sup> /24 horas
Opacidad	51%	30%	25,4%

10

Láminas de sulfito blanqueadas con Carencia Canadiense 300 después su-  
persatinado

	<u>Control</u>	<u>12% CyEC</u>	<u>20,3% CyEC</u>
Peso básico	33,8 lb/resma	29,3 lb/resma	31,3 lb/resma
Porosidad	604 segundos	1800 segundos	1800 segundos
Resistencia a las grasas	30 segundos	90 segundos	1800 segundos
Transmisión de vapores	300 g/m <sup>2</sup> /24 horas	106 g/m <sup>2</sup> /24 horas	96 g/m <sup>2</sup> /24 horas
Opacidad	41%	25%	20%

20

Glassine convencional de lámina de sulfito blanqueada con Carencia Ca-  
nadiense 100 después de supersatinado

Peso básico	-	25 lb/resma
Porosidad	-	1800 segundos
Resistencia a las Grasas	-	1800 segundos
Transmisión vapores	-	200 g/m <sup>2</sup> /24 horas
Opacidad	-	16,3%

30



Ejemplo 3

Papel dieléctrico

Se mezclan partículas de celulosa eterificada preparadas según el Ejemplo 1 en varias proporciones con sulfito blanqueado y batido de Carencia Standard Canadiense 100. Se efectúan adiciones separadas del 20, 40, 60 y 80% en peso, basado en el total de sólidos presente, de las partículas y se forman láminas de 2 gramos en un molde para las mismas como se describe en el Ejemplo 1. Una serie de láminas ("A") se seca con aire a la temperatura ambiente; se prensa una segunda serie ("B") a 500 libras por pulgada cuadrada durante 10 minutos y a la temperatura ambiente, mientras que se prensa una tercera serie ("C") a 500 libras por pulgada cuadrada durante 8 minutos a 100°C. Se prueban las láminas en cuanto a su intensidad dieléctrica, con los resultados que se muestran en la Tabla IV.

TABLA IV

Intensidad dieléctrica (voltios desintegración/milésima de pulgada)

<u>% part.</u>	<u>% sulfito</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
100	0	489	929	517
80	20	647	829	332
60	40	463	579	416
40	60	517	492	391
20	80	417	447	338
0	100	348	380	329

Ejemplo 4

Opacidad de láminas de pulpa de sulfito

Se estudia el efecto de las partículas celulósicas eterificadas sobre la opacidad de láminas de pulpa de sulfito a diferentes niveles de adición de partículas. Se usan dos tipos de partículas (producidas en el Ejemplo 1); y con una consistencia en suspensión acuosa



del 1% de sólidos), sin batir y batidas durante 1 minuto en una Omnimixer de laboratorio (capacidad de un cuarto de galón) funcionando a plena velocidad. Se usan tres grados de pulpa de sulfito blanqueada, que tienen una Carencia Standard Canadiense de 120, 245 y 475 respectivamente. Las mezclas de partículas y pulpas se combinan con un suave mezclado para formar mezclas con un 1% de sólidos suspendidos y se forman con ellas papeles de 2 gramos en un molde de láminas, se disponen en capas y se secan siguiendo la técnica de formación de láminas del Ejemplo 1. Las opacidades de las diversas láminas se indican en porcentajes de luz incidente absorbidos por la lámina. Los resultados se indican en la Tabla V.

TABLA V

Opacidad de las láminas

<u>Porcentaje de partículas</u>	<u>Pulpa 245</u>	<u>Pulpa 475</u>	<u>Pulpa 120</u>
0	73,2%		
10	66,6%	70,8%	65%
20	55,6%	66,8%	61%
30	43,0%	60,4%	48%
40	35,6%	51,1%	35%
50	33,6%		30%
60	31,4%	50%	21%
100	12,7%		

Los Ejemplos 2 a 4 anteriores han ilustrado el uso de partículas celulósicas eterificadas como aditivo para papeles tipo glassine y de otras especialidades. Sin embargo, entra en el ámbito de la presente invención la obtención de productos de papel unilaterales o no homogéneos en los que se emplea una concentración densa de partículas celulósicas eterificadas sobre un lado del papel. El siguiente Ejemplo ilustra este aspecto de la presente invención.

Ejemplo 5



Láminas estratificadas de brillo extra

Se preparan láminas con diferentes porcentajes de pulpa de sulfito blanqueada y de las partículas celulósicas eterificadas del Ejemplo 1. Se emplean dos modos de construcción en las láminas designados por "B" y "L": en el B (mezcladas) los ingredientes se mezclan antes de verterse en el molde de las láminas (técnica del Ejemplo 1) y en el L (estratificadas) se extiende la pulpa de sulfito como sustrato y se depositan las partículas como capa surfactante sobre el sustrato. Se repiten las operaciones con pulpas de dos Carencias Standard Canadienses diferentes, 110 y 205. Se prensa cada lámina aproximadamente a 60 libras por pulgada cuadrada después de secarla al aire a la temperatura ambiente.

Las resultantes láminas son ensayadas en cuanto a su resistencia al desgarró y opacidad. Los resultados se indican en la Tabla VI. Además, se aprecia el brillo superficial de las láminas subjetivamente. Como ensayo final, se metalizan las láminas de manera convencional con un revestimiento ligero de aluminio evaporado y depositado sobre la superficie celulósica eterificada.

TABLA VI

<u>% Partícula</u>	<u>Carencia de sulfito</u>	<u>Construcción laminar</u>	<u>Desgarro Elmendorf (g/g/metro 2)</u>	<u>% Opacidad</u>
25	110	B	0,24	38
25	110	L	0,46	49
25	205	B	0,29	47
25	205	L	0,42	55
50	110	B	0,33	24
50	110	L	0,43	37
50	205	B	0,38	26
50	205	L	0,46	42

En cada caso, el papel estratificado tiene superior resistencia al desgarró con relación al papel mezclado, y la opacidad es también



mayor. El brillo superficial de las láminas estratificadas es muy elevado, mayor aún que en las láminas mezcladas. Las láminas metalizadas tienen una reflectancia muy elevada y las láminas estratificadas son sustancialmente más brillantes que la hoja de aluminio. Tales estructuras pueden hacerse también empleando máquinas convencionales de receptáculos múltiples, en las que se deposita una elevada concentración de partículas esterificadas sobre una superficie de materiales densos para papel. En el producto resultante, se obtiene un cartón denso, con un elevado nivel de brillo superficial, buena capacidad de impresión, buen comportamiento como barrera a los vapores y buena resistencia a las grasas, debido a las partículas de celulosa cianocelulosa presentes en un lado, al mismo tiempo que no se perjudica la resistencia estructural del producto, debido a los otros componentes presentes en las demás capas.

Los cartones estratificados del tipo descrito en el Ejemplo anterior presentan adicionales e inesperadas superioridades respecto a los materiales convencionales. Específicamente, la presencia de partículas de celulosa esterificada en la capa de superficie, además de proporcionar un mejor brillo superficial, una superior resistencia a las grasas y mejores propiedades como barrera a los vapores, proporciona también una mejor capacidad de encolado y una utilización más económica de la oola durante la formación de cajas. Además, el material superficial obtenido es muy superior en cuanto a capacidad de impresión respecto a los materiales convencionales para cajas.

#### Ejemplo 6

#### Adición de partículas celulósicas esterificadas a pulpa kraft.

Se baten 1000 libras de Kraft de pino meridional en una batidora Hollander durante 130 minutos hasta una Carencia Standard Canadiense de 550 cm<sup>3</sup>. El material tiene un pH de 9,0 y una consistencia de 3,55%. Se transfiere el material a un receptáculo de batidora y



a través de un Pony Jordan al receptáculo Fourdrinier, donde se diluye a una consistencia de 0,28%. Se elabora papel "A" de un peso básico de 45 libras (24 x 36-500) bajo condiciones standard a razón de 90 pies por minuto, para dar una lámina de 39 pulgadas en corte. Se elabora análogamente una segunda carga "B" de batidora con la operación adicional de una modificación comercialmente empleada de la elaboración convencional (tratamiento "Clupak" de la Patente estadounidense 2.624.245) para dar un alargamiento en la dirección de la máquina del 10% aproximadamente por lo menos. El proceso implica consolidación durante el secado para conseguir un papel extensible. La unidad "Clupak" se sitúa entre las secadoras segunda y tercera. La velocidad en el extremo seco es de 95 pies por minuto y después de la "Clupak" de 86 pies por minuto, con una presión de 20 libras por pulgada cuadrada aproximadamente sobre la capa. Estas dos operaciones sirven de control.

Se da a una tercera carga de batido (1100 libras) de Kraft meridional "C" una Carencia Standard Canadiense 600 en 155 minutos y se añade al receptáculo de la batidora un 8% de las partículas celulósicas esterificadas del Ejemplo 1. La adición de partículas disminuye la carencia a 410. Luego se bombea el material al receptáculo y se diluye hasta una consistencia de 0,37% y un pH de 7,7. Se elabora la lámina bajo condiciones finales húmedas standard. Controlando la temperatura de las secciones de la secadora (extremo anterior a 270°C y extremo final a 180°F) y procediendo con un tiro algo flojo (obtenido mediante fieltros aflojados), se obtiene relajación y contracción en dirección transversal, evidenciadas por una lámina final de 38 pulgadas en corte. La mitad del material se elabora de esta manera. El resto del material "D" se elabora a través del accesorio "Clupak" - ajustado para producir un alargamiento en la dirección de la máquina del 10% aproximadamente.

Los cuatro papeles obtenidos anteriormente se ensayan para la -



determinación de sus propiedades físicas. Las observaciones aparecen indicadas en la Tabla VII.

TABLA VII

		A	B	C	D
5	Peso básico (lbs/resma) (24 x 36-500)	46.0	47.0	45.6	43.5
	Tensil (lbs/pulgada) <sup>MD</sup>	26.0	13.4	33.9	25.0
	<sub>GD</sub>	14.3	10.5	25.6	17.9
	Alargamiento (%) <sup>MD</sup>	2.7	16.2	4.4	18.8
	<sub>GD</sub>	5.8	6.6	11.1	11.0
10	Resistencia hasta rotura (pulgada-lbs/pulgada cuadrada) <sup>MD</sup>	0.42	1.26	0.90	2.5
	<sub>GD</sub>	0.46	0.52	1.8	1.4
	Desgarro Elmendorf (gramos) <sup>MD</sup>	107	122	82	97
	<sub>GD</sub>	117	124	95	101
	Estallido Mullen (lbs/pulg.cuadrada)	25	29	49	52
15	Punzado Spencer (base de 2 capas) (pulgada-lbs/pulg.cuadrada)	2.4	3.2	3.9	6.5
	Plegado MIT <sup>MD</sup>	370	560	1660	1140
	<sub>GD</sub>	180	70	3110	2940
	Abrasión GSI (Ciclos) <sup>MD</sup>	4	2	25	104
	<sub>GD</sub>	9	10	130	122

20 = Propiedades en la dirección de la máquina

‡ Propiedades en la dirección transversal.

25 La comparación de los dos productos comerciales A y B demuestra que el papel B "kraft extensible" sacrifica la resistencia tensil a un alargamiento incrementado en la dirección de la máquina. Asimismo, la resistencia hasta la rotura en la dirección de la máquina resulta incrementada, pero en la dirección transversal permanece casi constante. La resistencia al desgarro resulta ligeramente incrementada, tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. La resistencia al estallido y la resistencia al punzado (propiedades

30 no direccionales) son mayores. La resistencia al plegado queda mejorada en la dirección de la máquina, pero es mucho más pobre en la -



- dirección transversal, mientras que la resistencia a la abrasión en la dirección de la máquina queda reducida a la mitad.

La siguiente comparación se efectúa entre los artículos A y C, el control y la forma más simple del producto de la presente invención. Casi todas las propiedades físicas de la lámina C resultan perfeccionadas respecto a las de la lámina A. La resistencia tensil se incrementa en ambas direcciones. El alargamiento es hasta de un 50% en la dirección de la máquina y hasta de un 80% en la dirección transversal. La resistencia hasta la rotura resulta duplicada en la dirección de la máquina y triplicada en la dirección transversal. Los incrementos en las propiedades de resistencia al plegado y a la abrasión se multiplican por factores que oscilan entre 4 y 15. Evidentemente, la lámina C ofrece un elevado potencial como material para la fabricación de bolsas.

Aun cuando el artículo C es comparable al material comercial de máxima calidad del artículo B, aparece como superior en la mayoría de las propiedades.

Finalmente, comparando los artículos B y D, que han recibido el tratamiento "kraft extensible", se observa en el artículo D un elevado rendimiento, como material sustancial isotrópico para la fabricación de bolsas. Todas las propiedades, a excepción de la resistencia al desgarró, son superiores a las del artículo B.

Tanto el artículo C como el D ofrecen papeles duros, de elevada resistencia tensil, de elevada absorción de energía e idealmente adecuados para la fabricación de bolsas y muchos otros usos finales.

#### Ejemplo 7

#### Preparación de papeles adecuados para fabricación de bolsas.

Los procedimientos del Ejemplo 6 constituyen operaciones en gran escala que implican la preparación de papeles de control y experimentales adecuados para la fabricación de bolsas de paredes múltiples.



5 Se realizan seis operaciones separadas en la misma máquina de fabricación de papel. Cinco de estas operaciones se efectúan con papeles de un peso básico de 50 libras por resma aproximadamente, mientras que la sexta se hace con un papel de un peso doble al indicado, es decir, de 100 libras por resma. La primera operación "A", es un control de pulpa kraft natural. La segunda "B", es un control del mismo papel kraft, que ha sido tratado bajo el proceso comercial "Clupak" para proporcionarle extensibilidad. En las operaciones "C", "D", "E" y "F" (empleándose en cada una de ellas el proceso "Clupak"), se usan mezclas de pulpa kraft y de las partículas celulósicas cianoetílicas del tipo preparado en el Ejemplo 1, incluyéndose en la operación "C" un 8% en peso de partículas y en las restantes operaciones un 6%. Los papeles formados son ensayados y las propiedades físicas aparecen resumidas en la siguiente Tabla VIII. Estas propiedades físicas se determinaron a 50° RH y 73°F.

10

15

TABLA VIII

(Ver cuadro en página 21).

Los ensayos de caída de bolsas realizados con las láminas de las operaciones C, D, E y F mostraron que estas bolsas eran notablemente superiores a las convencionales en cuanto a su resistencia a fallos por ruptura, hendiduras, desgarró, etc.

20

Ejemplo 8

Comparación con el aditivo de las batidoras comerciales

Se bate kraft de pino meridional sin blanquear de una consistencia del 1% en una batidora Valley de laboratorio de 1,5 libras para proporcionar una serie de muestras de Carencias Standards Canadienses de 715, 597, 436, 305 y 170. Se transforman porciones de cada uno de los citados materiales en cuartillas como controles (curva (1) de las figs. V y VI), conteniendo una segunda serie un 5% en peso basado en los sólidos presentes en el aditivo "Cato No. 8" del papel kraft comer

25

30

Tabla VIII

	A	B	C	D	E	F
Garcenia mezcla kraft, en el alambre	650	650	650	650	650	715
Peso básico (lbs/resma - 24 x 36-500)	49,6	50,6	52,1	48,7	98,9	48,3
Tensil (lbs/pulgada)	23,8 10,2	11,7 9,2	32,2 23,0	24,7 21,2	65,3 40,2	24,0 19,1
% Alargamiento	1,5 3,1	11,8 3,8	12,8 6,6	10,5 6,1	10,0 6,9	9,8 5,0
Dureza (pulgada-lbs/pulg. cuadrada)	0,23 0,22	0,83 0,26	2,08 1,05	1,55 0,88	3,60 1,93	1,31 0,65
Desgano Elmendorf (grams)	98 91	99 127	100 116	98 107	191 273	101 122
Punado Spencer (pulg -lbs/pulg. cuadrada)	1,17	1,96	6,20	4,82	> 12,0	3,85
Estallido Mullen (lbs/pulg.cuadrada)	22,8	20,8	55,0	49,0	108,0	42,0
Plegado MIT (ciclos)	80 25	130 30	3050 940	1880 840	2640 1270	1970 630
Porosidad (seg./100 cm3)	3,0	4,9	91,6	27,3	59,0	13,4
Abrasion C.S.I. (ciclos)	8,0 3,5	8,3 5,8	134 163	198 132	730 580	63 65
Rigidez Clark	1,720 62,6	18,1 37,5	42,6 61,4	40,2 57,4	199 208	41,7 63,3

5

10

15

20

25

30





cial vendido por la National Starch Co. (curva "2" de las figs. V y VI) y una tercera serie contiene un 5% en peso basado en el total de sólidos presente de partículas celulósicas esterificadas del Ejemplo 1 (curva "3" de las figs V y VI). Las partículas del Ejemplo 1 se añaden como mezcla al 1%. El almidón catiónico se mezcla en agua a una consistencia del 3%, se calienta a 195°C, se disuelve y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos, diluyéndose luego a un nivel del 1% de sólidos y se usa con esas concentración. De los 15 tipos diferentes de papeles así producidos, se secan algunos bajo tensión sobre una placa caliente (curvas de líneas continuas de las figs. V y VI) mientras otros se secan en condición relajada (curvas de líneas discontinuas de las figs. V y VI). Después del secado, se ensayan todas las láminas o cuartillas para determinar su resistencia hasta la rotura y el punzado Spencer. Estos valores se trazan como ordenadas contra la Carencia Standard Canadiense como abscisa en las Figs. V y VI. La superioridad de la lámina de la presente invención es evidente mediante una consideración de las citadas curvas.

Ejemplo 9

Efecto de las partículas celulósicas esterificadas sobre el papel kraft de pino meridional con elaboración convencional y relajación.

Se producen artículos de papel empleando kraft de pino meridional. Una porción del papel se produce mediante el proceso comercial standard, mientras que una segunda porción es relajada en húmedo durante la noche en su elaboración, después de lo cual se seca. Se emplean varios porcentajes de partículas celulósicas esterificadas del Ejemplo 1. Se produce una lámina de control sin ningún aditivo (muestra "A") y se emplean un nivel de adición del 4% (muestra "B") y un nivel de adición del 9% (muestra "C") con el proceso standard y el proceso modificado. Las propiedades de las diversas láminas aparecen indicadas en las Tablas IX y X.



TABLA IX

Elaboración standard

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
5	Tensil (lbs/pulgada)	MD 29,1 CD 14,2	36,3 18,8	43,9 24,2
	Alargamiento (%)	MD 3,6 CD 6,6	3,1 7,0	3,6 11,6
	Estallido (lbs/pulg.cuadrada)	41,6	55,3	79,0
	Plegado (MIT) (ciclos)	MD 895 CD 270	1525 1650	5250 3490
10	Desgarro Elmendorf (g/g/m <sup>2</sup> )	MD 1,38 CD 1,59	1,07 1,11	1,04 1,10
	Peso resma libras (24x36-500)	51	47	52
	Resistencia hasta rotura	MD 0,47 CD 0,47	0,72 0,90	0,98 1,91

15 Adicionalmente, unos experimentos realizados en máquinas de producción de papel y cuartillas, usando aproximadamente un 2,5% de las partículas del Ejemplo 1, demuestran también unas sustanciales mejoras de las propiedades físicas.

TABLA X

Papeles secados a máquina después de un período de relajación mientras siguen húmedos.

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
20	Tensil (lbs/pulgada)	MD 26,1 CD 13,9	39,0 18,7	45,2 21,6
	Porcentaje alargamiento	MD 5,0 CD 8,3	6,0 12,1	7,1 15,0
	Estallido (lbs/pulg.cuadrada)	48,7	74,8	94,6
25	Plegado (MIT) (ciclos)	MD 715 CD 710	4120 1525	7580 2790
	Desgarro Elmendorf (g/g/m <sup>2</sup> )	MD 1,26 CD 1,57	1,03 1,25	0,90 1,00
	Punzado Spencer (pulg-lb/pulg. cuadrada)	1,8	2,3	3,0
30	Abrasión (ciclos)	49	51	54
	Peso resma libras (24x36-500)	MD 0,84 CD 0,79	1,42 1,57	1,90 2,34



5

10

15

En las técnicas convencionales de fabricación de papel es práctica habitual pasar la lámina tensa sobre el fieltro a fin de evitar su arrugamiento y abombamiento. Sin embargo, la presente invención proporciona una lámina húmeda capaz de relajamiento al salir de la sección húmeda de la prensa, una lámina que se relaje así y una lámina que después de relajarse muestra sustanciales mejoras en rendimiento, específicamente en cuanto a dureza y resistencia isotrópica. En la práctica a gran escala de la presente invención, la lámina húmeda que sale de la sección húmeda de la prensa con un contenido aproximado de agua del 65% en peso, se pasa sobre el fieltro con una tensión mínima en la dirección de la máquina para permitir una máxima relajación en la dirección transversal e igualmente alguna en la dirección de la máquina. Se recomienda un mínimo de contracción en dirección transversal del 32%, y preferiblemente del 4 al 6%. Al trabajar con cuartillas, se ha conseguido una contracción de hasta un 20% en cada dirección, acompañado de unos resultados beneficiosos.

20

Con maquinaria de fabricación de papel sin modificar, la máquina trabajará preferiblemente con la lámina floja, con un tiro cero o inferior. Con maquinaria secadora festoneada o de túnel, el sistema permite obtener hasta un 10% de relajación en la dirección de la máquina. Esto proporciona una lámina final de una dureza máxima.

25

Aunque el solicitante no desea limitarse a ninguna teoría de trabajo, se supone que la relajación como queda descrita anteriormente permite un realineamiento de las fibras celulósicas en una configuración más irregular. Sin embargo, la irregularidad de las fibras no puede responder por sí sola de la elevada dureza de los productos presentes. Cuartillas de pulpa kraft, de una distribución fibrosa completamente irregular necesariamente, no poseen tal dureza. Es evidente que se consigue en la presente invención alguna combinación de efectos sinérgicos y beneficiosos, aun cuando el mecanismo en virtud del cual

30



funciona aquella no es del todo conocido.

El ejemplo 10 siguiente se ofrece para establecer una comparación de los tiempos de batido de la composición de la presente invención y una pulpa del arte anterior.

Ejemplo 10

Se efectúan 3 evaluaciones de batido usando una batidora Valley de 1-1/2 libras para obtener una pulpa de Carencia Standard Canadiense 100. Un control de pulpa de sulfito blanqueada al 100% recibe un batido máximo usando un peso de 12 libras y 3 onzas, mientras que se trabaja un segundo control al nivel mínimo de batido sin emplear ningún peso. El primer control requiere 18 minutos para alcanzar la deseada carencia, mientras que el segundo requiere 11 horas. En la tercera evaluación se emplea una adición del 5% de partículas celulósicas esterificadas del Ejemplo 1, usando la batidora a la velocidad máxima. En este caso se requiere un período de batido inferior a 7 minutos para alcanzar una carencia de 100. El sulfito blanqueado y de mínimo batido proporciona una cuartilla de papel que tiene una resistencia tensil de 8,8 libras/pulgada/onza/yarda cuadrada. La pulpa batida en un máximo forma un papel de una resistencia tensil de 4,7 libras/pulgada/onza/yarda cuadrada. La pulpa de la presente invención forma un papel de una resistencia tensil de 8,9 libras/pulgada/onza/yarda cuadrada.

Ejemplo 11

Se producen papeles a partir de suspensiones que contiene un 15% en peso de sólidos de partículas celulósicas esterificadas producidas según (a) y (b) siguientes, cada uno de ellos con un 85% en peso de una pulpa de sulfito que tiene una Carencia Standard Canadiense de 300, usando la técnica de fabricación de papel del Ejemplo 1.

Se efectúa un vacío de 5 mm de mercurio aproximadamente en un matraz y en un tubo graduado vertical conectado a aquel mediante vál-



5 vulas, después de cargar el matraz con 150 gramos de celulosa alcalina y el tubo con 17,9 gramos de óxido etilénico condensado. La válvula existente entre el tubo de óxido etilénico y el matraz se cierra y se funde el óxido etilénico congelado mediante un baño de agua de hielo. Luego se deja destilar óxido etilénico gaseoso en el matraz que contiene la celulosa alcalina, a un ritmo tal que se controle la temperatura de la reacción a un valor no superior a 45°C. El tiempo total de la reacción es de 5-1/2 horas. La celulosa eterificada así formada tiene un grado de sustitución de 0,45 aproximadamente.

10 Se disuelven 164,3 gramos de la celulosa alcalina hidroxietilada así producida en 660 ml de NaOH acuoso al 4%. El contenido teórico de sólidos es del 6,7%. Se emplea la solución para formar partículas precipitadas por corte de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, siendo de 300 aproximadamente el valor total de corte del sistema.

15 A 454 gramos de celulosa alcalina picada se añaden 24 gramos de CS<sub>2</sub> en un matraz. Se voltean las partículas en el matraz durante 80 minutos a 27°C. Al conjunto de partículas de xantato de celulosa se añaden 51,5 grs. de acrilonitrilo y se voltea el conjunto durante 20 80 minutos más. Tan pronto como se añade el acrilonitrilo, cambia el color de la masa de naranja a amarillo. Seguidamente se disuelven las partículas xantadas y cianoetiladas (277 gramos) en 968 gramos de NaOH al 3,7% durante un período de 2-1/2 horas a 5°C. Se precipitan 25 por corte 80 gramos de esta solución viscosa en 300 ml de un baño de un 5% de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y un 15% de SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> en un mezclador Waring a un voltaje máximo. Las partículas lavadas presentan una absorción de agua de 10,0 gramos por gramo y un contenido de nitrógeno del 3,80%, equivalente a un D.S. de 0,51.

#### Ejemplo 12

30 Se bate un material de trapo de algodón en una batidora Valley



de 1-1/2 libras a una Carencia Standard Canadiense de 180 aproximadamente. Una cuartilla de este material, producida con el uso de la técnica de fabricación de papel del Ejemplo 1 y formando una estructura de un peso básico de 1,20 onzas por yarda cuadrada, tiene una resistencia tensil de 6,6 libras/pulgada/yarda cuadrada, una opacidad del 73% y una evaluación de plegado de 12 ciclos en una dirección y 21 en la otra. Cuando se produce un papel del mismo peso con ese material tras la adición de un 15% de partículas celulósicas esterificadas formadas como en el Ejemplo 1, resulta una lámina que tiene una resistencia tensil de 15,2 libras/pulgada/yarda cuadrada, una opacidad del 56% y una evaluación de plegado de 10.344 ciclos en una dirección y 13.500 en la otra. El papel presenta una utilidad particular como material para papel de trazado y para fines de filtraje.

La celulosa alcalina destinada a la preparación de la celulosa esterificada que se emplea en la presente invención puede prepararse a partir de cualquier fuente conveniente de celulosa, tal como borra de algodón, pulpa química, pulpa molida, materiales de desecho y papeles de periódico usados.. Unas condiciones reactivas comerciales standard son satisfactorias. El contenido de álcalis debe ser del 15 al 30%, preferiblemente del 18%. La celulosa alcalina puede ser envejecida por lo menos durante 1 hora y hasta 24 horas a temperatura ambiente. El envejecimiento a temperaturas superiores a 40°C es indeseable. Puede sostenerse la celulosa alcalina durante mayores períodos de tiempo (incluso hasta 200 horas), siempre que la temperatura para tiempos superiores a 24 horas sea inferior a 15°C, pero superior a -5°C. La congelación es indeseable.

La esterificación tiene lugar mediante reacción del agente esterificador sobre la celulosa alcalina en estado sólido. La reacción de esterificación ocurre entre 5 y 45°C aproximadamente, y preferiblemente entre 15 y 30°C aproximadamente. Es preferible que la concentra



ción de agente esterificador no exceda del 20% aproximadamente (basado en el peso de celulosa alcalina) en ningún momento durante la reacción. El tiempo de reacción está comprendido entre 10 minutos y 10 horas, dependiendo de la reactividad del agente esterificador.

5 Si se desea, el éster celulósico obtenido mediante esterificación puede hacerse más adecuado para una conveniente elaboración ulterior mediante formación de un eter-éster celulósico fácilmente soluble, tal como el xantato de éster celulósico. Tales productos pueden formarse, por ejemplo, mediante reacción de  $CS_2$  sobre el material celulósico en estado sólido. La reacción de xantación puede ocurrir simultáneamente con la esterificación, o puede precederla o seguirla. Preferiblemente, las dos reacciones tienen lugar de modo sustancialmente simultáneo. Las condiciones de la reacción de xantación comúnmente usadas en la industria del rayón para la preparación de viscosa son preferibles. 10 Deseablemente, la xantación debe tener lugar en el grado de un grupo xantato aproximadamente por cada dos anillos de anhidroglucosa. 15

Después de la esterificación (y xantación discrecional), el material celulósico sustituido puede ser envejecido antes de la precipitación durante 1 a 50 horas a una temperatura superior a  $0^{\circ}C$  pero inferior a  $30^{\circ}C$ , aproximadamente. 20

Los ésteres celulósicos que pueden usarse en esta invención poseen grados de sustitución comprendidos entre 0,02 y 0,7 aproximadamente, siendo preferible entre 0,1 y 0,6 aproximadamente. Estos ésteres de celulosa pueden contener más de un tipo de grupo estéreo. Los productos más útiles son sustancialmente insolubles en un peso de agua hasta 30 veces mayor al suyo propio, aunque en preparaciones comerciales pueden hallarse como impurezas hasta un 25% en peso de derivados celulósicos solubles. Los derivados adecuados incluyen los ésteres alquílicos, tales como la celulosa etílica; los ésteres carboxialquílicos, tales como la carboximetilcelulosa y la carboxietilcelulosa; los 25 30



ésteres hidroxialquílicos, tales como la hidroxietilcelulosa; los éteres arilalquílicos, tales como la bencilcelulosa; y los éteres alquílicos beta-sustituídos, tales como la cianoetilcelulosa. El miembro preferido de esta clase es la cianoetilcelulosa.

5 También pueden usarse éteres mezclados. Por ejemplo, algunos de los grupos nitrilos de la cianoetilcelulosa pueden estar hidrolizados; parte de estos pueden detenerse en la fase amida y el resto convertirse en grupos carboxilos. Así, habría tres tipos de grupos étericos presentes. También pueden usarse éter-ésteres mezclados, por ejemplo  
10 uno que contenga una mezcla de grupos acetatos y éteres.

La morfología de la celulosa esterificada no es crítica para su actuación como aditivo en la pulpa a fin de disminuir el tiempo de bati-  
15 do. Sin embargo, el uso de partículas precipitadas por corte es preferible, puesto que tales formas contribuyen a la solidez de las láminas formadas con tales pulpas. Se forman por precipitación de los éteres celulósicos de una solución dentro del orden de los valores totales de corte aquí definidos para formar partículas fibrosas. Los principales factores que afectan a la naturaleza del producto precipitado por corte son la viscosidad de la solución, el grado de corte aplicado  
20 durante la coagulación y la naturaleza del baño precipitador. De estos, el último es el más importante.

La eficacia total del sistema coagulante, es decir grado de coagulación, corte aplicado, etc., es el factor principal que regula el proceso y la naturaleza de los productos precipitados por corte.  
25 El grado de coagulación ejerce el máximo efecto sobre la naturaleza del producto obtenido. Otra variable muy importante es el grado de corte aplicado al precipitado mientras éste es deformable. En consecuencia, el corte se varía conjuntamente con el grado de coagulación para producir un material fibroso con las propiedades deseadas.  
30 Si se usa un coagulante más rápido, y se desea formar un producto si-



milar, será necesario incrementar correspondientemente el grado de corte. Las variables del baño, tales como viscosidad y temperatura, tienen menos efecto sobre las propiedades del producto que la naturaleza del coagulante.

5 La eficacia total del baño como agente coagulante puede determinarse por el método del índice de salinidad, familiar en la industria del rayón. Aunque este método se ha limitado a las soluciones de viscosa, puede extenderse con gran facilidad a soluciones alcalinas de éteres celulósicos que son relativamente insolubles en agua.

10 El requisito principal en las condiciones de corte durante la coagulación es que el corte sea adecuado para extender el precipitado en forma de estructura fibrosa o a modo de cinta. Dentro del orden practicable, el corte puede variarse apreciablemente al tiempo que se producen materiales de propiedades comparables. La acción cortante  
15 durante la coagulación depende en cierto grado del diseño del agitador y el recipiente donde ocurre la precipitación. Puede obtenerse una adecuada acción cortante para preparar los productos de esta invención mediante el uso de un agitador que tenga la pala formando un ángulo con el plano de rotación de la misma. El diseño de la pala agitadora  
20 usada en el mezclador Waring ha resultado ser particularmente satisfactorio. Puede incrementarse la turbulencia introduciendo adecuados deflectores en el recipiente mezclador. Los resultados indicaron que se obtienen precipitados fibrosos con una morfología particularmente deseable cuando la precipitación tiene lugar en una zona de corte que  
25 es también turbulenta. La combinación de una acción agitadora y del diseño del recipiente generalmente usada en los ejemplos de esta solicitud produce condiciones de precipitación que combinan la turbulencia con un adecuado corte.

30 Pueden usarse también otros tipos de aparatos si proporcionan suficiente corte y turbulencia. Por ejemplo, pueden proyectarse algu



5      mas soluciones etéreas celulósicas en adecuados coagulantes para producir materiales absorbentes satisfactorios. Algunos de los ejemplos ilustran la preparación de estos productos por inyección de la solución del derivado celulósico en una corriente fluyente de precipitante. Pueden idearse otras modificaciones por los expertos en la materia.

10      La fórmula para  $R'_s$  anteriormente presentada deriva del grado de corte,  $R$ , que es proporcional a la tensión cortante,  $S$ . Introduciendo la viscosidad  $V$  como constante de proporcionalidad, la ecuación resulta

$$S = VR$$

Usando el subscrito  $s$  para la solución y el subscrito  $p$  para el precipitante o coagulante, la tensión cortante en el precipitante y en la solución viene dada por las ecuaciones

15       $S_p = V_p R_p$       (1)

$$S_s = V_s R_s$$
      (2)

Es razonable suponer que la tensión cortante es transmitida sin disminuir desde el precipitante a la solución, de manera que

$$S_p = S_s$$
      (3)

20      y las ecuaciones (1) y (2) pueden igualarse dando

$$R_s = \frac{V_p}{V_s} R_p$$
      (4)

25      El tipo de productos fibrosos formados dependerá de  $t$ , el intervalo de tiempo durante el cual es deformable el precipitado. El producto  $R_s t$  será designado por  $R'_s$  (el corte total), que se determina por la relación

$$R'_s = \frac{V_p}{V_s} R_p t$$
      (5)

30      Pueden extraerse algunas generalidades acerca de las condiciones del proceso sin referencia a ningún resultado experimental espe-





de vidrio, fibras poliamidas, fibrilas, amianto, talco, cementos, polvos metálicos y polvo de óxido de hierro magnético.

5 En particular, pueden añadirse pigmentos y rellenos tales como el dióxido de titanio antes de la precipitación, para dar materiales fibrosos que contengan del 20 al 70% de  $TiO_2$  por peso del total de sólidos. En forma de partículas componentes de las láminas, tales composiciones ofrecen un medio superior de adición de densas concentraciones de pigmento a productos laminares sin sustancial pérdida de pigmento en el papel blanco. Para otros usos finales, es con frecuencia más deseable añadir materiales fibrosos al baño precipitante o 10 coagulante, debido a la mayor dificultad que acompaña a su dispersión en las soluciones etéreas celulósicas viscosas.

15 La solución etérea celulósica puede contener también partículas polímeras dispersas, tales como politetrafluoroetileno o poliacrilonitrilo. Después de que estas soluciones modificadas han sido convertidas en precipitados fibrosos, el éter celulósico puede separarse por calentamiento o por acción química para formar finas fibrilas del polímero sintético que había sido añadido.

20 También pueden incluirse aditivos como los anteriormente descritos como componentes de la pulpa en las composiciones de la presente invención para formar productos laminares en los que los aditivos son mecánicamente mantenidos por el entremezclado de las partículas formadoras de las láminas en lugar de como componente de la partícula celulósica eterificada.

25 Como los productos celulósicos eterificados que se emplean como componentes de la composición de la presente invención son altamente dilatables en presencia de agua, son frecuentemente deseables determinadas precauciones para evitar su dilatación o tratamientos secundarios para darles una forma no dilatada, especialmente si han 30 de ser enviados a algún punto. El secado por calor solamente, conduce por lo general a la producción de un material córneo duro. Puede



5 usarse el calor para la separación de humedad, siempre que la partícula dilatada tenga un agente de acción superficial sobre ella. Otro procedimiento de "desaguado" o "antidilatador" que puede emplearse es el desplazamiento del agua en la estructura configurada, como por acetona. Aunque este sistema es altamente satisfactorio y conveniente en el laboratorio, los problemas de recuperación del disolvente le hacen menos deseable para operaciones a gran escala. Un procedimiento antidilatador más práctico incluye el desaguado osmótico en el que las estructuras configuradas son reducidas por soluciones relativamente enérgicas de sales inorgánicas, tales como sulfato sódico. Tales partículas reducidas pueden prensarse o centrifugarse convenientemente en húmedo para producir composiciones con un contenido de sólidos del 30% en peso o superior. El sulfato sódico al nivel del 17% es una sal preferible, pero pueden emplearse otras sales de elevada concentración iónica, tales como el sulfato magnésico o amónico, fosfatos, boratos y otros materiales conocidos en la industria de la viscosa.

10  
15  
20  
25  
30 Como la estructura celulósica eterificada precipitada por corte en forma dilatada es de envío costoso, es preferible evitar el lavado u otras operaciones de elaboración que hagan que la forma recién regenerada entre en contacto con agua. Esto puede hacerse por un procedimiento en el que el exceso de ácido presente en estructuras recién precipitadas es neutralizado por un amortiguador o neutralizador tal como el fosfato monohidrógeno disódico en presencia de una sal tal como el sulfato sódico. Una solución neutralizadora acuosa que contenga del 10 al 20% aproximadamente en peso de sulfato sódico y del 0,1 al 2% aproximadamente en peso de fosfato monohidrógeno disódico, ajustada con ácido sulfúrico y sosa cáustica a un pH de 5 a 6, resulta ser satisfactoria en la producción a gran escala de las partículas. Estructuras recién coaguladas pueden ser retenidas durante 30 minutos o más y añadidas luego con fuerte agitación a un depósito de solución



neutralizadora dentro del cual se mantiene aproximadamente un 2% en peso de éter celulósico. La mezcla puede retirarse del fondo del depósito mediante una manguera a un barril de drenaje equipado con una bolsa de drenaje y una bomba de retorno de filtrado. La mezcla al 2% del depósito se deja desaguar aproximadamente a un 10% en peso de éter celulósico, retirándose luego a una centrifugadora para una adicional separación y vuelta de solución neutralizadora. La centrifugación de un material con un 30 a un 50% de sólidos, de lo cual más de un tercio puede ser sulfato sódico. La filtración en una prensa filtradora de múltiples hojas produce resultados similares. El secado con vapor de agua sobrecalentado permite alcanzar un contenido de sólidos mayor aún. Como variante, la masa prensada en húmedo puede secarse pasando en forma de lámina sobre rodillos secadores para producir una lámina blanda. El sulfato sódico residual puede comprender del 5 al 50% del peso en seco. La sal aparece cristalizada dentro de los poros de las partículas de manera tal que no hay evidencia visual de su presencia, tales como las encostraduras normalmente encontradas, cuando se secan soluciones salinas, en el producto fibroso. Una masa sólida que contenga aproximadamente el 30% de éter celulósico y el 12% de sulfato sódico es un material preferido.

Tal masa, sin contener más del 70% aproximadamente en peso de agua, puede enviarse en recipientes convencionales sin especial manipulación, es seca al tacto a pesar del gran contenido de agua y puede almacenarse durante largos períodos de tiempo sin pérdida de propiedades ni descomposición. Puede ser manipulada fácilmente en procesos convencionales de formación de láminas usando técnicas de fabricación de papel. La redispersión de las partículas se consigue en la batidora o receptáculo de material. El componente salino puede suprimirse por lavado en este punto si se desea, sin requerir ninguna operación separada. Como variante, si se desea, el material puede redispersar-



se a una elevada concentración, permitiendo la retención de gran parte de la sal en el producto laminar final.

5 Las composiciones de pulpa celulósica/celulosa eterificada precipitada por corte de esta invención son transformables en productos coherentes por técnicas convencionales de fabricación de papel o moldeado de barro. Los productos formados tienen unas propiedades de entrelazado o auto-trabado desusadamente fuertes en comparación con los productos convencionales formados con pulpas celulósicas. Es frecuentemente deseable batir las partículas precipitadas por corte en 10 equipo convencional de batido de pulpa, con o sin la presencia de la pulpa de celulosa antes de la formación de la lámina. Batidas o no, las partículas celulósicas eterificadas son mezcladas con pulpas celulósicas, aditivos tales como fibras cortas o fibrilas artificiales, antes de la preparación de los productos laminares. Las composiciones 15 de esta invención pueden prepararse también directamente a partir de las mezclas acuosas en las que se forman las partículas celulósicas eterificadas, sin aislamiento intermedio ni secado.

20 La naturaleza de la pulpa celulósica no es crítica. Puede emplearse cualquier tipo comercial de pulpa adecuada para su elaboración en maquinaria convencional de fabricación de papel. Así, es satisfactoria la pulpa de sulfato, sulfito, madera molida o de trapos. La pulpa puede combinarse con la celulosa eterificada antes o después del batido. Como se ha indicado anteriormente, es preferible añadir la 25 celulosa eterificada en forma de partícula precipitada por corte a la pulpa después de batir ésta hasta la deseada carencia, teniéndose en cuenta la ulterior disminución de carencia resultante de la adición del aditivo. Generalmente es preferible evitar una violenta agitación durante el mezclado, siendo un suave mezclado durante un período suficiente para establecer una perfecta distribución de la celulosa eterificada en la mezcla de pulpa todo lo que se requiere. Después de mez- 30



5 olar la composición de pulpa de celulosa/celulosa esterificada precipi-  
tada por corte, se elabora convencionalmente en cualquier equipo comer-  
cial. El uso del proceso "Clupak" es de particular importancia en la  
producción de materiales laminados a partir de la composición de la  
10 presente invención. Este proceso se describe en la patente estadouni-  
dense 2.624.245. De acuerdo con este proceso, el papel es sometido,  
después de la separación de suficiente agua para producir una estruc-  
tura coherente, pero antes del secado, a un proceso que introduce una  
distorsión de las fibras más largas mediante contracción del área en  
que se extienden y así la longitud de la lámina, pero sin disminuir la  
longitud efectiva de las propias fibras, al mismo tiempo que se mantie-  
nen las superficies de la lámina de papel planas y paralelas y se im-  
pide el espesamiento de la lámina. Durante esta operación se mantiene  
15 una intensa presión sobre las superficies de la lámina de papel a fin  
de evitar su arrugamiento y también con el fin de forzar las fibras  
deformadas hacia los huecos situados dentro de la lámina de papel, de  
modo que se pongan las fibras en tan estrecho contacto entre sí y con  
las fibrilas enmarañadas, que tenga lugar una fuerte trabazón y adhe-  
rencia dentro de la lámina. Tras el subsiguiente secado, la orienta-  
ción modificada de las fibras y fibrilas queda retenida en estado seco  
20 y la lámina gana firmeza y solidez de la mutua adherencia de las fibri-  
las y otras pequeñas estructuras finamente enmarañadas.

25 Resultarán evidentes muchas modificaciones equivalentes a los  
expertos en la materia mediante una lectura de lo que antecede, sin  
apartarse del concepto inventivo.

Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud  
estadounidense 148.066, depositada el 27 de octubre de 1961.

#### REIVINDICACIONES

30 En resumen, la Batente de Invención que se solicita recaerá  
sobre las siguientes reivindicaciones:



1. Proceso para acondicionar suministros de pulpa de celulosa hasta una exención predeterminada, que comprende la adición a la composición de por lo menos un 2% aproximadamente en peso de celulosa esterificada microscópicamente uniforme e hidrofílica, que tiene un grado de sustitución sobre las cadenas polímeras de celulosa parcialmente sustituidas de 0,1 a 0,7 aproximadamente.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la citada celulosa esterificada se añade a la pulpa de celulosa antes del batido.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la citada celulosa esterificada se añade como partícula precipitada por corte.

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que la citada partícula precipitada por corte de celulosa esterificada se añade al suministro de pulpa después del acondicionamiento parcial de dicha pulpa mediante batido.

5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la citada celulosa esterificada es celulosa cianocetilada.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita : "PROCESO PARA ACONDICIONAR SUMINISTROS DE PULPA DE CELULOSA".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y ocho páginas escritas a máquina y dibujos adjuntos.

Madrid, 7 de Febrero 1.963

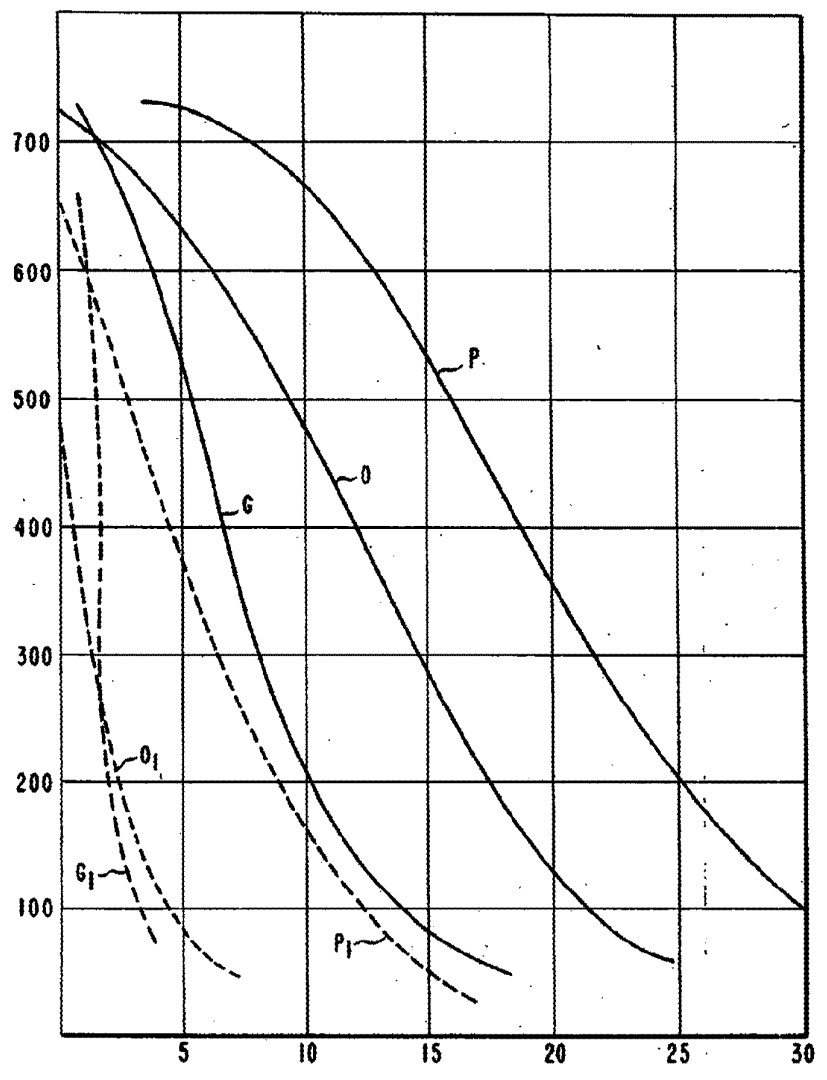
ALFONSO UNGRIA

D.P.



284927

FIG. I

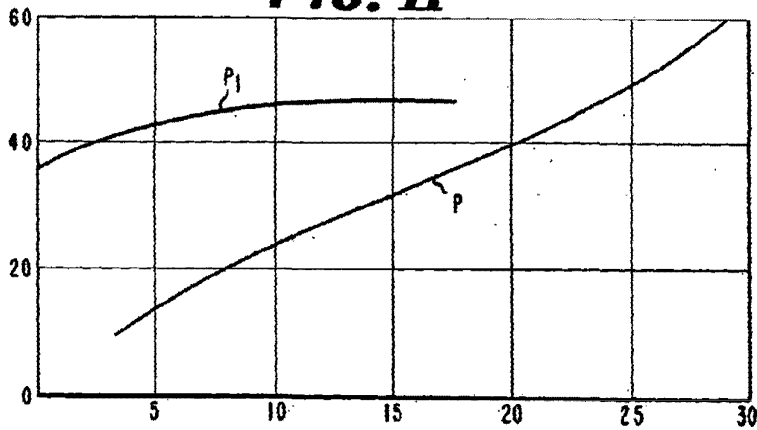


ESCALA VARIABLE  
Madrid, 7 de Febrero 1948  
ALFONSO UGUELA  
P.S.

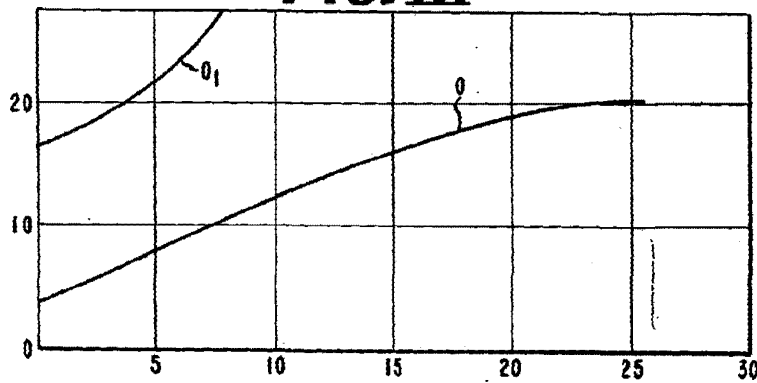


284927

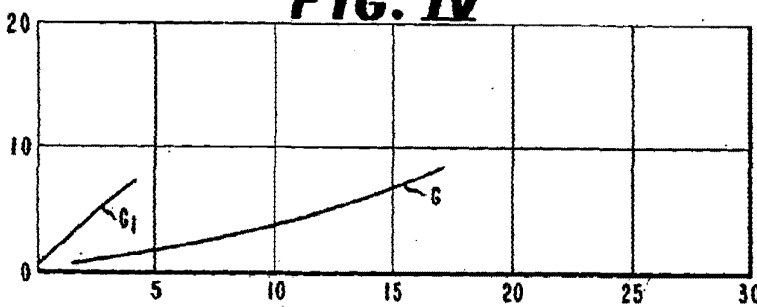
**FIG. II**



**FIG. III**



**FIG. IV**



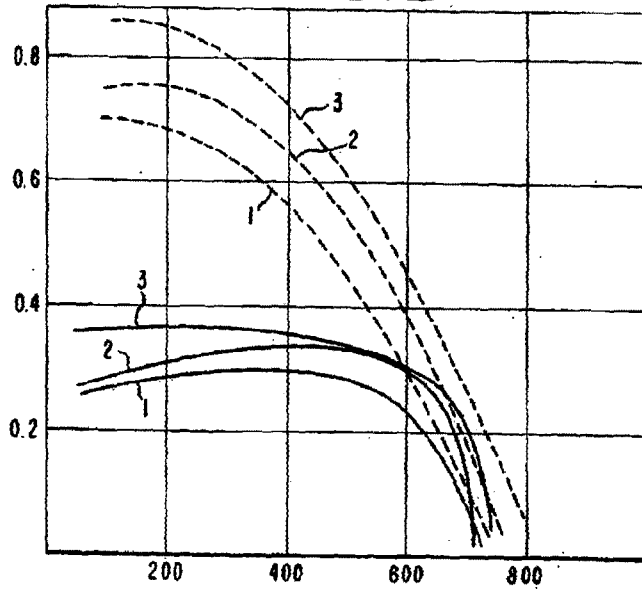
ESCALA VARIABLE  
Madrid, 7 de Febrero 1933  
ALONSO UGUISA

S.P.

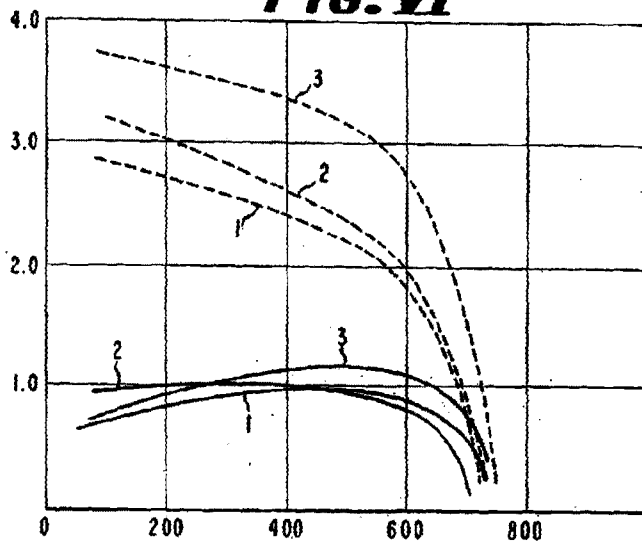
284927



**FIG.V**



**FIG.VI**



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 7 de Febrero 1933  
ALFONSO UNGRIA  
D.E.