



26

303533

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAS FIBROSAS QUE CONTIENEN CELULOSA".

- - - - -

Memoria descriptiva

5 En la fabricación de materias fibrosas que contienen celulosa, y especialmente de papeles, cartones y celulosas, se emplean corrientemente, además de la materia fibrosa o de papel, medios auxiliares. Dichos medios auxiliares tienen, por ejemplo, el cometido de acortar el tiempo necesario para extraer el agua de la pasta de papel en el recorrido de tamizado, o de aumentar en el producto acabado la resistencia a la rotura en estado seco y húmero, y respectivamente de modificar la absor-

303533



ción de agua, la lisura de la superficie u otras propiedades.
10 En dicha fabricación, se emplean también medios auxiliares que,
a su vez, pueden hacer precipitar sobre la materia fibrosa
otros productos, por ejemplo pigmentos, o pueden retenerlos en
mayor medida. Así, por ejemplo para el aumento de la rapidez de
15 la extracción del agua de una pasta de materia fibrosa, se han
empleado substancias de actividad superficial del tipo de los
alquilarilsulfonatos. La resistencia a la rotura y respectivamen
te a la fricción en húmedo pueden ser aumentadas, por ejemplo,
mediante productos a base de precondensados de melamina-formal
dehido u otros compuestos similares, pudiéndose emplear tales
20 productos solos o eventualmente junto con otros medios, por
ejemplo adiciones plastificantes, de relleno o de pigmentación.
Para retener las materias fibrosas y las materias de relleno
durante la formación de la hoja sin fin de papel se emplean,
por ejemplo, cola de huesos u otras substancias similares, así
25 como polímeros solubles en agua de elevado peso molecular a ba-
se, por ejemplo, de poliacrilamida.

Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que
pueden simultáneamente obtenerse algunos de los efectos anterior-
mente indicados en la fabricación de materias fibrosas que con-
30 tienen celulosa, y especialmente de papeles, cartones y celulo-
sas, si, a la suspensión acuosa de materia fibrosa, se le añaden
antes de la formación de la hoja sin fin de papel productos de
condensación nitrogenados solubles en agua o autoemulsionantes
en agua, obtenidos a partir de 1,2-alquileniminas que llevan
35 en el nitrógeno un átomo de hidrógeno susceptible de sustitución,
y/o sus oligómeros, y de urea.

Para la obtención de los productos de condensación nitroge-

20



303533

40 nados solubles en agua, y respectivamente autoemulsionantes
en agua, constituidos por 1,2-alquileniminas y urea, son de con-
siderar las 1,2-alquileniminas que no tienen sustituyente en el
átomo de nitrógeno. Las iminas, técnicamente fáciles de obtener,
con pequeños restos de alquileno, como etilenimina, 1,2-propile-
nimina, 1,2- o 2,3-butilenimina o 2,2-dimetiletilenimina, son
empleadas con preferencia. En lugar de los compuestos cíclicos
45 monómeros, pueden también emplearse las formas dimeras, trimeras
u otras formas oligómeras, especialmente los oligómeros de la
etilenimina y de la 1,2-propilenimina. La obtención de las alqui-
leniminas oligómeras está descrita en el manual de Houben-Weyl,
Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo XI/2, página
50 261.

Para la obtención de los productos de condensación, no es
necesario emplear las 1,2-alquileniminas puras oligómeras para
la transformación con urea. También se puede transformar con
urea la mezcla de oligómeros, tal como se obtiene en la obten-
55 ción de las alquileniminas, eventualmente en presencia de la
alquilenimina monómera. La obtención de los productos de con-
densación mismos se verifica exotérmicamente con disociación de
amoníaco. La transformación puede ejecutarse en la masa fundi-
da, es decir en ausencia de disolventes o diluyentes. Por este
60 procedimiento es posible, por ejemplo, transformar con urea
en productos resinosos de condensación las etileniminas o
1,2-propileniminas oligómeras. Se obtiene así, en un primer
momento, una masa amorfa y viscosa que es todavía soluble en
agua. Al seguirse calentando, se forman productos provistos
65 de enlaces transversales que todavía pueden solamente hincharse
en agua. Con preferencia, se ejecutará la transformación de las
1,2-alquileniminas con urea, pero en un disolvente o diluyente,



303533²⁶

70 y respectivamente en una mezcla de tales sustancias, para poder
eliminar mejor el calor de la reacción. Como disolventes o di-
luyentes son adecuados todos los productos que no reaccionan con
las alquileniminas. Menciónense a título de ejemplo: alcoholes,
ésteres, amidas y también hidrocarburos. Particularmente favo-
rable, y también ventajoso desde el punto de vista técnico, es
el empleo de agua como diluyente. La cantidad de agua empleada
75 puede oscilar dentro de amplios límites. También en la trans-
formación en un diluyente, por ejemplo, agua, se forman en un
primer tiempo productos de bajo peso molecular todavía solubles
que, mediante un ulterior calentamiento, pueden ser transfor-
mados en productos insolubles y susceptibles de adquirir en-
80 laces transversales.

La transformación de los componentes se verifica a tempera-
tura aumentada y precisamente en el campo comprendido entre apro-
ximadamente 40° C. y aproximadamente 200° C., y preferiblemente
entre aproximadamente 60° C. y aproximadamente 140° C. Cuando
85 se emplea agua, se ejecuta la transformación convenientemente
a unos 100° C. y se mantiene la mezcla acuosa de reacción en
débil ebullición. La obtención de los productos de condensación
es ejecutada corrientemente a presión normal. Para la elimina-
ción del amoníaco que se forma durante la reacción puede ser
90 ventajoso el empleo de una depresión. Por otra parte, la dura-
ción de la reacción es acortada si, especialmente al ejecutarse
la transformación en solución acuosa, se hace hervir la mezcla
de reacción, empleando presión, a temperatura superior, por
ejemplo en el campo comprendido entre 100° C. y 140° C. Los
95 productos de condensación obtenidos son masas amorfas de ele-
vado peso molecular, viscosas hasta sólidas.



30

Los productos pueden también obtenerse en forma desprovista de enlaces transversales, siendo solubles en agua en esta fase. Sin embargo, si se ejecuta la reacción hasta la reticulación del producto de transformación, se obtienen masas solidificadas con aspecto de vidrio o de gel que son todavía solamente hinchables en agua.

Como productos de condensación para emplear según la invención, son de considerar especialmente aquellos en los cuales la relación entre la urea y la alquilenimina se encuentra entre 0,25 y 1,5 moles de urea, y preferiblemente entre 0,5 y 1,3 moles de urea cada 1 mol de alquilenimina. Las relaciones molares, por ejemplo, de algo más de 1 mol de urea cada 1 mol de etilenimina son particularmente interesantes. En lugar de alquileniminas, pueden también emplearse sus oligómeros en las mismas relaciones cuantitativas. Si se mezclan las alquileniminas con oligómeros, esta mezcla puede verificarse en una relación cuantitativa cualquiera.

Los productos de condensación nitrogenados para añadir según la invención a la suspensión acuosa de materia fibrosa, constituidos por 1,2-alquileniminas y urea, son empleados corrientemente en cantidades de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 4%, y preferiblemente de 0,2 - 1%, referidas a la materia fibrosa seca, siendo posible añadir los productos de condensación durante la molienda de la materia fibrosa o poco antes del recorrido tamizador. Otros productos, por ejemplo medios plastificantes, encolantes o antiestáticos, pueden ser añadidos simultáneamente en el volumen corriente. También es posible emplear los productos utilizados según la invención juntamente con aproxima-



25 DIC. 1946

303

125 damente 1,5 - 8%, y preferiblemente un 2 - 4%, referido a la ma-
teria fibrosa seca, de productos de condensación constituidos por
urea con formaldehído y/o triazinas con formaldehído. En el caso
de mezclas de los productos de condensación de urea/formaldehído
con productos de triazinas con formaldehído, puede elegirse como
130 se quiera la relación molar. Con ello puede alcanzarse en determi-
nados casos un ulterior aumento de la resistencia a la rotura y
a la fricción en húmedo. La preparación de la materia fibrosa se
verifica de manera en sí conocida, no produciéndose amarilleo
alguno a las temperaturas de secado normalmente empleadas.

135 Con el empleo de los productos de condensación de 1,2-alqui-
leniminas y urea, se consigue una clara reducción del tiempo de
extracción del agua de la hoja sin fin de papel. Además, se con-
sigue un importante aumento de la resistencia a la rotura en
húmedo, debiéndose hacer resaltar como especial ventaja el que
140 la capacidad de absorción de una materia fibrosa así obtenida
no es reducida prácticamente. Esta ventaja hace particularmente
adecuado el procedimiento para la obtención de papeles filtran-
tes.

El empleo de los productos de condensación según la presente
145 invención trae además consigo una mayor retención de materias fi-
brosas y de relleno. En comparación con las polietileniminas pro-
puestas para un análogo empleo, los compuestos para emplear se-
gún la invención se distinguen por su tendencia considerablemen-
te menor al amarilleo de los papeles fabricados con ellos, espe-
cialmente en caso de temperaturas aumentadas.
150

Ejemplo 1

Durante la molienda, se les añade a distintas suspensiones
de celulosa un producto de condensación constituido por 1 mol de



317 133

155 etilenimina y 1,1 mol de urea en concentraciones de 0,5%, 1%,
 2% y 3%, referidas a materia absolutamente seca, y se fabrica
 con ellas una hoja de papel en el correspondiente dispositivo.
 Con fines de comparación, se prepara con las mismas suspensio-
 nes de celulosa una hoja de papel del mismo peso sin la adición
 de ningún medio auxiliar. En el ensayo físico de la resistencia
 160 a la rotura en húmedo y de la absorción de agua por determina-
 ción de la altura de aspiración, se obtienen los siguientes re-
 sultados:

165	Grado de molienda de las dos celulosas 45 ^a SR (Schopper-Riegler)	Sin adicio- nes	Cantidad añadido	de producto	de condensación en %		
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	
170	m de longitud de rotura en húmedo: celulosa al sulfito blanqueada	280	580	880	1050	1150	1210
	m de longitud de rotura en húmedo: celulosa al sulfito sin blanquear	450	810	1130	1220	1400	1530
175	altura de aspiración en mm - celulosa al sulfito blanqueada	8,9	9,2	9,2	9,1	9,0	8,9
180	altura de aspiración en mm - celulosa al sulfito sin blanquear	7,4	7,6	7,5	7,4	7,0	6,6

Resulta un evidente aumento de la resistencia a la rotura en húmedo sin reducción de la absorción de agua.

Ejemplo 2

185 A una suspensión de celulosa de un grado de molienda de 75 SR se le añade en la pila holandesa un producto de condensación constituido por 1,5 mol de urea y 1 mol de etilenimina en una cantidad de 0,4 y 1%, referida a la materia absolutamente seca,



303033

190 con un valor pH de la suspensión de pH 4,7. En otro ensayo, se regula el valor pH de la suspensión sobre 7,5. El efecto de la reducción de hinchamiento y de la aceleración de extracción de agua puede ser medido, de manera conocida, midiendo la reducción del grado de molienda de SR y el tiempo de extracción de agua.

Se obtienen los siguientes valores:

195

	Sin adiciones	pH 4,7		pH 7,5	
		0,4%	1%	0,4%	1%
SR	75	62	51	59	46
sec	42	22	16	21	14

200 Por tanto, los valores revelan una evidente aceleración en la extracción del agua, y ello tanto en el campo de pH ácido como también en el campo neutro y respectivamente débilmente alcalino.

Ejemplo 3

205 A una suspensión de materia fibrosa de un grado de molienda 45º SR, que contiene además como materia de relleno un 40% de caolín, referido a materia absolutamente seca, se le añade un 2%, referido a materia absolutamente seca, de un producto de condensación constituido por 1 mol de urea y 2 mol de etilenimina. Para determinar el efecto de retención de materia de relleno, se miden los pesos por metro cuadrado y el contenido de cenizas

210 de los papeles acabados con y sin adición de los productos de condensación, así como el contenido en partículas sólidas y flotantes del agua residual previa regulación del equilibrio en el circuito del agua de tamizado.



26 D

3 3 33

Se obtienen los siguientes valores:

215	sin adición	adición 2%
g/m ²	68	70,2
contenido de cenizas	16,7%	18,1%
carga de agua residual	340 mg	174 mg

Ejemplo 4

220 Se hacen hojas de papel de las siguientes mezclas de celulosa al sulfito blanqueada de 40^o SR:

		Hoja nº:	1	2	3	4	5	6
225	Celulosa (al sulfito, blanqueada, 40 ^o SR)	g	3,77	3,77	3,77	3,77	3,77	3,77
	TiO ₂	g	--	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	BaSO ₄	g	--	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
	Caolín	g	--	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
230	Producto A % materia absolutamente seca		--	--	5	4	3	1
	Producto B % materia absolutamente seca		--	--	--	1	--	1

El producto A representa un producto de condensación constituido por 1 mol de urea y 2,1 mol de formaldehído.

235 El producto B es un producto de condensación nitrogenado constituido por 1 mol de alquilenimida y 1,1 mol de urea según la presente invención.

303533

26



240 Para determinar la capacidad de retención, se determina el
valor de ceniza de las hojas de papel producidas así como el re-
siduo de medios de relleno y fibras en el agua de tamizado. Los
valores revelan una clara mejora del comportamiento de reten-
ción debida a la adición según la invención del producto de con-
densación constituido por alquilenimina y urea, en comparación
245 con el comportamiento del papel producido sin esta adición, co-
mo revela la comparación de los ensayos 4 y 3 y de los ensayos
6 y 5.

Hoja nº:	Valor medio de incineración g	Residuo en g/l de agua residual de tamizado	
250	1	0	0,010
	2	0,160	0,264
	3	0,162	0,262
	4	0,295	0,154
	5	0,150	0,286
255	6	0,204	0,170

260 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el
día 30 de Agosto de 1.963 bajo el número F 40 631 VIb/55b, se
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de
la Unión.

REIVINDICACIONES

265 1). Procedimiento de fabricación de materias fibrosas que con-
tienen celulosa, y especialmente papeles, cartones y celulosas,
de mayor resistencia a la rotura en húmedo, caracterizado por
emplearse durante la obtención o ulterior elaboración de las



303533

270 materias fibrosas productos de condensación nitrogenados solubles en agua o autoemulsionantes en agua, obtenidos a partir de 1,2-alquileniminas, que llevan en el átomo del nitrógeno un átomo de hidrógeno susceptible de sustitución, y/o sus oligómeros, y de urea.

275 2). Procedimiento de fabricación de materias fibrosas que contienen celulosa según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse un 0,1 - 4%, referido a la materia fibrosa seca, de los productos de condensación nitrogenados solubles en agua o autoemulsionantes en agua.

280 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por emplearse los productos de condensación nitrogenados solubles en agua o autoemulsionantes en agua juntamente con productos de condensación de urea con formaldehído y/o triazinas con formaldehído.

285 4). Procedimiento de fabricación de materias fibrosas que contienen celulosa según las reivindicaciones 1) - 3), caracterizado por emplearse adicionalmente un 1,5 - 8%, referido a la materia fibrosa seca, de los productos de condensación de urea con formaldehído y/o triazinas con formaldehído.

5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAS FIBROSAS QUE CONTIENEN CELULOSA.

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Agosto de 1964