

305938

26 ENE 1965

P. 27.921

Case PA 13/16



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 12 de noviembre de 1964, con el núm. 305.938

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de SOCIETE DE LA VISCOSE SUISSE, entidad suiza establecida en Emmenbrücke, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PAPEL"

El presente invento concierne a un procedimiento para fabricar papel, que se compone al menos parcialmente de fibras artificiales o sintéticas, que es impermeable a la tinta y tiene una alta resistencia a la humedad, en cuyo
5 procedimiento la fibra es puesta en suspensión acuosa, a partir de la cual se forma una hoja que es secada, impregnada, secada de nuevo y si se desea calandrada en caliente.

En lo que sigue, el término "papel" designa todo papel o materiales análogos, preparados en una máquina
10 papeleras tales como de textura ligada, textura no tejida.

305938



Son conocidas diferentes materias primas para la fabricación de papeles y productos análogos al papel constituidos exclusivamente por fibras artificiales o sintéticas.

5 Sin embargo, se encuentran dificultades en la fabricación de tales productos a partir de mezclas de fibras sintéticas, celulósicas, artificiales y naturales tales como pasta de madera y trapos, ya que dichas fibras sintéticas no tienen capacidad de fibrilación y el comportamiento químico físico de los componentes de la fibra es diferente.

10 La patente francesa nº 1.246.756 del 11 de abril de 1959 por: "Un procedimiento para la fabricación de velos fibrosos que contienen poliamidas y nuevos productos obtenidos" describe un procedimiento por el cual es posible fabricar papeles celulósicos y productos análogos al papel que tienen excelentes propiedades mecánicas utilizando como
15 ligante resinas poliamídicas modificadas tales como las N-alcoxi poliamidas. En este papel y en los productos análogos al papel que contiene fibras poliamídicas, es posible hacer variar independientemente y/o mejorar simultáneamente la
20 resistencia mecánica y la porosidad, haciendo variar las condiciones del procedimiento, y más especialmente haciendo variar y suprimiendo eventualmente de manera completa el porcentaje de fibras poliamídicas. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos, dicho procedimiento lleva
25 consigo determinadas dificultades, por ejemplo asegurar una estabilidad subsiguiente de la N-alcoxipoliamida que ha sido relativamente muy sustituida y que en las operaciones ulteriores puede causar, en determinadas condiciones, perturbaciones por la eliminación de formaldehído y provocar el pegado del papel durante la operación de calandrado en caliente.
30

305938



Un objeto del presente invento es proporcionar una mejora en el procedimiento antes descrito eliminando las dificultades antes mencionadas y proporcionando productos que tienen propiedades mejoradas. El presente invento proporciona un procedimiento para la producción de papel que contiene una determinada proporción de fibras artificiales o sintéticas, cuyo procedimiento comprende la formación de una suspensión acuosa de fibras, que contiene las fibras artificiales o sintéticas y un precondensado amina-formaldehído y eventualmente una sal de un catión metálico polivalente, la formación de un velo a partir de tal suspensión, el secado de éste, la impregnación del velo secado con una solución hidroalcohólica que contiene una co-poliámidá lineal de alto peso molecular y eventualmente un agente reticulador, siendo la napa impregnada secada de nuevo seguidamente y eventualmente calandrada en caliente.

Las fibras artificiales o sintéticas tienen preferentemente un título de 1,5 a 3d y una longitud de corte de 2 a 4 mm. en el caso de fibras derivadas de polímeros naturales, y un título de 1,5 a 3d y una longitud de corte de 3 a 6 mm. en el caso de fibras obtenidas a partir de polímeros enteramente sintéticos. Pueden ser combinadas con las sustancias utilizadas generalmente en la fabricación de papel tales como los trapos, la pasta de madera blanqueada o no blanqueada y materiales análogos. Las mezclas preferidas contienen de 20 a 80% en peso de fibras artificiales o sintéticas y de 80 a 20% en peso de otras fibras.

Las co-poliámidas utilizables en el tratamiento del velo secado deben ser fácilmente solubles en

305938

26 EN



las mezclas agua-alcohol; deben ser incoloras y, ante todo, sus soluciones deben de ser estables y tener una pequeña tendencia a la formación de gel a la temperatura ordinaria. Tales co-poliámidas dan buenas películas y funden a una temperatura relativamente baja. La viscosidad reducida segui-

5 damente mencionada está decidida por la fórmula:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

10 medida a 20°C. en una solución de la co-poliámida de una concentración $c=0.2$ g. de co-poliámida por 100cm^3 de solución. El disolvente es ácido sulfúrico al 93,7%.

Entre las co-poliámidas antes mencionadas, las que son particularmente interesantes en el presente procedimiento se pueden preparar por polimerización de la mezcla de una sal de una diamina y de un diácido con una lactama de un ω -aminoácido y/o con un aminoácido. Las co-poliámidas binarias de adipato de hexametileno diamonio y de caprolactama que contienen de 35 a 45% en peso de adipato

15 de hexametileno diamonio y de 65 a 55% en peso de caprolactama son particularmente interesantes. Para la preparación de co-poliámidas ternarias, se pueden utilizar por ejemplo mezclas de 10 a 20% en peso de ácido ω -amino-undecílico,

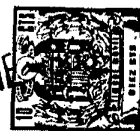
20 40 a 30% en peso de adipato de hexametileno diamonio y 50% en peso de caprolactama. Tales copoliámidas deben tener, por ejemplo, una viscosidad reducida de 1,10 a 1,30 y según las proporciones utilizadas un punto de fusión de 165 a 185°C. Después de un hinchamiento parcial preliminar a la temperatura ordinaria, son disueltas a 60°C. en

25 metanol o en etanol acuoso del 67% para dar soluciones de

30

305938

26 EN



5 concentraci3n 8 a 12%. Estas soluciones son claras y viscosas y no forman gel, incluso despu3s de algunos d3as a la temperatura ordinaria, mientras que una soluci3n con una concentraci3n del 10% en peso en alcohol al 95% gelifica al cabo de algunas horas. Una pel3culas formada a partir de una soluci3n al 7,5% es clara, flexible y estirable; las pel3culas tienen una longitud de ruptura de 1,7 a 2,5 km. y un alargamiento a la ruptura de 150 a 300%.

10 Se a3ade a la pasta de papel un reactivo capaz de reticular la co-poli3mida a3adida para la impregnaci3n del papel. Para esta utilizaci3n es ventajoso usar un precondensado cati3nico de melamina-formaldehido que tiene una afinidad para la fibra, eventualmente en presencia de una peque3a cantidad de una sal de metal polivalente soluble en agua tal como el sulfato de aluminio. Tal precondensado se puede obtener disolviendo en agua trimetilolmelamina, a3adiendo a esta soluci3n 3cido formico o clorh3drico y dejandola madurar algunas horas hasta la aparici3n de una opalescencia azul. Tal soluci3n es estable entre 12 y 14
15 horas.
20

La reticulaci3n del substrato con la co-poli3mida y/o de la co-poli3mida sola se puede lograr por aplicaci3n de calor y de presi3n. Se puede a3adir una peque3a cantidad de un catalizador consistente en una sal hidratada de un cati3n met3lico polivalente, soluble en las mezclas agua-alcohol que proporciona una reacci3n 3cida a alta temperatura durante el calandrado en caliente, tal como el nitrato de aluminio y el nitrato de zinc.
25

Para mejorar adem3s la resistencia a la
30 humedad o la estabilidad al agua, se puede a3adir a la so-



305938

lución de impregnación una pequeña cantidad de una sustancia reticulante tal como la hexametileno N-N'-bis-(etileno-urea) o donadores de formaldehído y/o un agente hidrófobo tal como la octadecil-N-etileno-urea que reaccionan con el substrato y la co-poliámida. Tales aditivos deben ser compatibles con la co-poliámida disuelta, es decir que no deben precipitar a partir de la solución de co-poliámida o ser hechos inactivos por ésta.

Se sobreentiende que en presencia de la octadecil-N-etilenourea o de un ester poliacrílico no deben estar presentes, ninguna sal de metales polivalentes ni ningún ácido, en la solución del ligante poliamídico a causa de la inactivación de los compuestos mencionados, inactivación provocada por estas sales o ácidos.

Para mejorar la resistencia al desgarramiento del papel (desgarramiento Elmendorf), es particularmente ventajoso añadir a la solución de impregnación un ester poliacrílico de alto peso molecular.

Los ejemplos siguientes en los que las partes están expresadas en peso, se dan a título indicativo y no limitativo.

Ejemplo 1.- 650 g. de celulosa blanqueada al sulfato son desagregados por un agitador de alta velocidad durante 23 minutos en un recipiente que contiene 25 litros de agua. En un segundo recipiente, 475 g. de celulosa de pino y 475 g. de celulosa de álamo blanqueados al sulfito son desagregados durante 1/2 hora en 75 litros de agua y molidos seguidamente durante una hora. La suspensión de celulosa al sulfato es añadida seguidamente a la suspensión de celulosa de pino y de álamo al sulfito; se añaden fi-

305938



5 nalmente 400 g. de fibras de poliamida 66 (previamente hinchadas en 20 litros de agua) que tienen un título de 3d y una longitud de corte de 6 mm. Se lleva seguidamente a la suspensión obtenida hasta un volúmen total de 200 litros
5 y se le añaden 62 g. de alumbre bajo forma de una suspensión acuosa al 15% y una solución de un precondensado melamina-formaldehido. Esta última solución es preparada disolviendo 60 g. de trimetilol-melamina en 750 cm³ de agua y 15 cm³ de ácido formico con agitación; la solución es
10 abandonada hasta la aparición de una opalescencia azul; se lleva entonces el volúmen hasta dos litros con agua, y se le añade a la suspensión viscosa.

El pH de esta suspensión acuosa está comprendido entre 5 y 6. A partir de esta suspensión es formado un
15 velo de papel sobre una máquina papelera (Fourdrinier) y secada. La máquina papelera se regula para hacer un papel de un peso de 70 a 75 g/m² que tiene un espesor medio de 0,19 mm.

Las hojas de papel así fabricadas son impregna-
20 das con una solución al 11% en etanol de 67% de una copoliamida preparada a partir de una mezcla de 40% de adipato de hexametileno diamonio y 60% de caprolactama (viscosidad reducida de la co-poliamida 1,18; punto de fusión 180°C.), secadas y calandradas a 180°C durante
25 un segundo.

Este papel tiene una resistencia relativa a la humedad del 40% y una longitud de ruptura al estado seco de 6.700 metros. Un papel comparable preparado en
30 las mismas condiciones pero sin adición de un precondensado trimetilol melamina, impregnado, secado y calandrado

305938



un segundo a 180°C tiene una resistencia relativa a la humedad de 21% y una longitud media de ruptura en seco de 6.050 m.

5 Ejemplo 2: Hojas de papel preparadas como se describe en el ejemplo 1 en estado no impregnado, son impregnadas con una solución al 11% de la co-poliamida utilizada en el ejemplo 1, con 1,5% de hexametileno-N, N'-bis(etileno urea) y con 0,75% de octadecil-N-etileno urea, y secadas. El papel seco tiene una resistencia relativa a la
10 humedad del 44% y tiene una longitud de ruptura al estado seco de 6.000 m., Un papel comparable hecho de la misma manera, pero sin adición de precondensado de melamina-formaldehído impregnado y secado, posee una resistencia relativa a la humedad de 24% y una longitud de ruptura al
15 estado seco de 6.350 m..

Ejemplo 3: Un papel fabricado como en el ejemplo 1, en estado no impregnado, pero una de cuyas partes contiene un precondensado y otra parte no lo contiene, es impregnado con una solución al 11% en metanol de 67% de la co-poliamida utilizada en el ejemplo 1 y 0,75% de octadecil-etilenurea, secado y calandrado a 180°C. Una parte de este papel es secada simplemente mientras que la otra es secada y calandrada a 180°C. durante un segundo. Las propiedades de estos papeles
20 están dadas en la tabla siguiente:

	<u>Sin precondensado</u>		%	<u>Con precondensado</u>		%	Aumento de la resistencia a la humedad **
	Longitud de ruptura seco	Resistencia a la humedad *		Longitud de ruptura seco	Resistencia a la humedad		
	km	km		km	km		
30 No calandrado en caliente	6,2	1,55	25	5,8	2,3	40,5	61,9



305938

Calandrado en caliente 6,0 1,9 32 5,7 2,7 47,1 46,3

* Longitud de ruptura a la humedad, dada en porcentaje de la longitud de ruptura en seco.

** El aumento de la resistencia a la humedad con precondensado está calculado como:

5

$$\frac{\% \text{ de resistencia a la humedad con precondensado} \times 100}{\% \text{ de resistencia a la humedad sin precondensado}}$$

100.

Ejemplo 4: Una suspensión de 800 g. de celulosa blanqueada al sulfato previamente molida y 400 g. de celulosa de álamo blanqueado al sulfito y previamente molida, es preparada en 100 litros de agua. A esta suspensión se añaden 800 g. de fibras de poliamida 66 de un título de 2d y de una de longitud de corte de 4 mm., previamente hinchadas en 40 litros de agua. Se lleva el volumen con agua hasta 200 litros. Se añaden seguidamente a esta suspensión 62 g. de alumbre bajo forma de una solución acuosa al 15% y una solución de precondensado melamina-formaldehído. Esta última solución se prepara disolviendo 40 g. de trimetilol melamina en 500 cm³ de agua y 10 cm³ de ácido fórmico con agitación; la solución es abandonada hasta la aparición de una opalescencia azul, es completada a dos litros con agua y añadida a la suspensión viscosa.

15

20

25

30

De dos hojas de papel preparadas de esta manera y secadas pero no impregnadas, una hoja es impregnada con una solución al 10% en etanol de 67% de la copoliamida utilizada en el ejemplo 1, mientras que la otra hoja es impregnada con una solución al 8,75% en etanol de 67% de una co-poliamida preparada a partir de una mezcla de 10% de ácido w-aminoundecilico, 40% de adipato de HMD y 50% de



caprolactama (punto de fusión 168°C, viscosidad reducida 1,30). Las hojas impregnadas son secadas y calandradas durante un segundo a 165°C. Las propiedades de los papeles así fabricados están dadas en la tabla siguiente. La co-
 5 poliamida binaria 40/60 que funde a 180°C es mencionada en la tabla por A y la co-poliámida ternaria 10/40/50, que funde a 168°C, por B.

TABLA 2

	Copoliamida	Longitud de ruptura en seco	Alargamiento en seco	Longitud de ruptura en humedo	Alargamiento en humedo	Resistencia a la humedad*	Resistencia al desgarramiento**
		km	%	km	%	%	g
10	A	4,63	7,3	1,72	8,1	37,0	244
15	B	5,08	10,1	2,02	11,2	40,0	233,5

* Longitud de ruptura en humedo en porcentaje de la longitud de ruptura en seco.

** Desgarramiento Elmendorf en la dirección longitudinal, en gramos, corregida para un peso de papel de 100 g. por m².

Como se puede ver comparando los resultados de la tabla anterior, es posible fabricar por impregnación con la co-poliámida ternaria B (solución al 8,75%) papeles que tienen mayores longitudes de ruptura y mayores alargamientos en la ruptura que los papeles impregnados con la co-poliámida binaria A (solución al 10%) que tienen valores de desgarramiento Elmendorf mayores.

3059382



5 El papel obtenido como anteriormente, que ha sido acondicionado durante 24 horas a 20°C y sumergido seguidamente durante una hora en agua a 20°C, muestra un aumento de su longitud de 0,156% en la dirección de la maquina y de 1,732% en la dirección transversal, y después de un acondicionamiento ulterior de 24 horas a 20°C, muestra una contracción de 0,314% en la dirección de la maquina y de 0,227% en la dirección transversal.

10 Estos papeles pueden ser trabajados en una calandra normal, igualmente que -con efectos permanentes- en una calandra de gofrado, y pueden ser plisados.

15 Ejemplo 5: Por el procedimiento descrito en el ejemplo 4, un papel es fabricado a partir de una suspensión acuosa que contiene 400 g. de trapos previamente desagregados, 1.600 g. de fibras de rayón de viscosa previamente hinchadas en agua que tienen un título de 1,5 d y una longitud de corte de 4 mm., 62 g. de alumbre y 60 g. de trimetilol melamina. El papel secado, pero no impregnado, es tratado con una solución al 10% en etanol de 67% de la co-poliámidada descrita en el ejemplo 1, es secado y calandrado a 170°C. Este papel tiene una resistencia relativa a la humedad de 45% y una longitud de ruptura al estado seco de 5.420 m.

20 Ejemplo 6: De la manera descrita en el ejemplo 4 se fabrica papel a partir de una suspensión acuosa que contiene 400 g. de trapos previamente desagregados, 1.000 g. de fibra de rayón, de viscosa previamente hinchada en agua, que tiene un título de 1,5 d y una longitud de corte de 4 mm., 600 g. de fibras de poliámidada 66 que tienen un título de 2 d y una longitud de corte de

25

30

305938



4 mm. previamente hinchadas en agua, 62 g. de alumbre y 60 g. de trimetilol-melamina.

5 Este papel, secado pero no impregnado, es tratado con una solución al 10% en etanol de 67% de la co-poliámidá descrita en el ejemplo 1, es secado y calandrado a 170°C.

Este papel tiene una resistencia relativa a la humedad de 52% y una longitud de ruptura en seco de 5.000 m.

10 Ejemplo 7: Se prepara en una cuba con agitación una suspensión a partir de 0,6 kg. de celulosa blanqueada al sulfato, 0,4 kg. de pasta de madera de alamo, 0,6 kg. de fibra de polihexametileno adipamida (longitud de corte 4 mm. título 2 deniers) y 150 litros de agua. Esta suspensión se trata con una mezcla que contiene 40 g. de un precondensado melamina-formol con 39% de nitrógeno y 12 g. de ácido fórmico.

15 Se añade también 62 g. de alumbre y se mezcla después el conjunto y se lleva al volumen a 200 litros con agua. El pH de esta suspensión acuosa se situa entre 5 y 6. Esta suspensión es transformada en velo de papel en una máquina papelerá Fourdrinier, y secada.

20 El peso en gramos por metro cuadrado de las bases de papel preparadas como se describe anteriormente varía entre 54 y 72. Estas bases de papel son tratadas según los procedimientos siguientes para tener en todos los casos un peso final aproximadamente de 72 g/M².

25 a) La primera muestra (1) es utilizada solamente para medir las propiedades de la base de papel. Es calandrada en caliente durante un segundo a 165°C.

30 b) La segunda muestra (2) es impregnada a la temperatura ordinaria por paso a la velocidad de 3 m/minuto por una solución al 10% de una co-poliámidá en etanol



305938

de 67%. La co-poliamida es preparada a partir de 40% de adipato de hexametileno diamonio y 60% de caprolactama. Su punto de fusión es de 165°C y su viscosidad reducida de 1,18. Este papel es secado seguidamente en un cilindro
5 secador bajo una presión de 0,9 atmosferas y calandrado durante un segundo a 165°C.

c) La tercera muestra (3) es impregnada de la manera anteriormente descrita en b) con una solución al 8,7% en etanol de 67% de la co-poliamida antes mencionada, 1,25%
10 (calculado en solido) de una emulsión comercial de poliacrilo que contiene grupos carboxilos libres, que tiene un contenido en solido de 46,5% (pH=6 a 6,5). El papel obtenido es secado y calandrado seguidamente como se describe anteriormente.

d) La cuarta muestra (4) es impregnada de la manera descrita anteriormente en b) con una solución en etanol de 67% al 10% de la copoliamida antes mencionada, 1,05% de hexametilol-melamina alcoholada y 0,5% de un agente hidrofobo a base de octadeciletilenourea. El papel
15 obtenido es secado y calandrado seguidamente tal como se describe anteriormente.

e) La quinta muestra (5) es impregnada, secada y calandrada tal como se describe anteriormente en b), salvo que la solución de impregnación contiene 8,75% de
20 la co-poliamida antes mencionada, 1,25% de la emulsión de poliacrilato utilizada anteriormente en c), 1,05% de la hexametilolmelamina utilizada en d), 0,5% del agente hidrofobo utilizada en d).

Las características de los papeles, que pesan
30 todos ellos aproximadamente 72g/m², están dadas en la ta-



bla siguiente:

305938

TABLA 3

Muestra nº	Longitud de ruptura en seco	Alargamiento en la ruptura en seco	Longitud de ruptura en humedo	Resistencia en humedo*	Alargamiento en la ruptura en humedo	Desgarramiento Elmendorf**
	km	%	km	%	%	g
1	0,995	1,66	< 0,2	< 20	-	77,5
2	4,63	7,34	1,72	37	8,1	244,0
3	4,11	8,10	1,67	40	8,1	295,0
4	5,04	7,80	2,57	51	10,2	192,0
5	5,26	8,10	2,49	47	10,3	275,5

*Resistencia en húmedo = $\frac{\text{longitud de ruptura en humedo}}{\text{longitud de ruptura en seco}} \times 100$

** Desgarramiento Elmendorf, en la dirección longitudinal de la máquina, referido a un peso de papel de 100 g/m².

Tal como se puede comprobar en la tabla anterior, la base de papel calandrada en caliente tiene una resistencia en seco reducida y una resistencia a la humedad tan pequeña que es difícil medirla con los aparatos habituales. El desgarramiento Elmendorf es igualmente relativamente bajo. Por el tratamiento del papel con una co-poliámidada y un derivado acrílico efectuado sobre la muestra (3) se obtienen un determinado aumento de la resistencia a la humedad y un aumento considerable del desgarramiento Elmendorf con relación a la muestra (2). El tratamiento aplicado a la muestra (4) tiene como objeto principal el aumento de la resistencia en humedo del papel

305938



5 y se logra con efectividad este objeto, pero el desgarramiento Elmendorf queda sustancialmente reducido. El tratamiento de la muestra (5), con una combinación de copoliamida, de agente de reticulación, de agente hidrófobo y de compuesto poliacrílico proporciona un papel que tiene una resistencia muy buena a la humedad y un desgarramiento Elmendorf muy bueno así como un alargamiento relativamente importante.

10 Muestras de papeles tratadas de esta manera y papeles preparados como se describe en los ejemplos 2 y 3, son sumergidos en cada caso durante 4 horas en agua, en ácido clorhídrico al 4%; en soluciones alcalinas al 4%, en disolventes orgánicos tales como benceno, alcohol y tricloroetileno. Las muestras sumergidas permanecen estables con relación a estos líquidos; después de haber sido lavadas y secadas, son impermeables a la tinta e imprimibles.

- N O T A -

20

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

25

30

1.- Un procedimiento de fabricación de papel que contiene una determinada proporción de fibras artificiales o sintéticas que comprende la formación de una suspensión acuosa de fibras, estando caracterizado dicho procedimiento por el hecho de que la suspensión acuosa comprende las fibras artificiales o sintéticas y un pre-

305938



5 condensado amina-formaldehido, por que se forma un velo a partir de esta suspensión, por que se seca este velo y por que se le impregna con una solución hidroalcoholica que contiene una co-poliámida lineal de alto peso molecular, siendo el velo impregnado seguidamente secado y eventualmente calandrado en caliente.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por los puntos siguientes tomados separadamente o en combinación: a) se añade a la suspensión acuosa de fibras una sal de metal polivalente soluble en agua; b) se añade a la solución hidroalcoholica de co-poliámida lineal un agente reticulante; c) dicho agente reticulante es hexametileno-bis-N-N'-(etilenourea); d) se añade a la solución hidroalcoholica de co-poliámida lineal un agente hidrofobo; e) dicho agente hidrofobo es octadecil-N-etilenourea; f) se añade a la solución hidroalcoholica de co-poliámida lineal un ester poliácilico de alto peso molecular.

20 3. Un procedimiento de fabricación de papel. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas ma máquina por una sola cara.

Madrid,

26 ENE 1965

P.A.

Asociación de Escritores
Por Polaris

25

f.b.

M. de