

21 ENE 1965

P - 28.259

FDP. 4261/BB. 6650



308408

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de MONSIEUR COMPANY, entidad norteamericana, esta-
blecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missou-
ri, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE
COMPRENDEN ALMIDON Y UNA SEMIAMIDA-SEMISAL DE UN COPOLIMERO
DE ESTIRENO-ANHIDRIDO MALEICO"

Este invento se refiere a modificadores de almidón y
particularmente a modificadores que mejoran las caracterís-
ticas del almidón como cola superficial para el papel.

5 El almidón se ha utilizado extensamente como cola pa-
ra papel. Aunque tiene diversas propiedades ventajosas, es
seriamente deficiente en cuanto a su resistencia al agua.
Esto ha llevado al desarrollo de diversos medios y métodos
en intentos para mejorar la resistencia al agua del papel



tratado con almidón. Estos intentos precedentes han encontrado solamente un pequeño éxito. Aunque en un cierto número de casos han sido acrecentadas las características de resistencia al agua del papel, los agentes empleados, o desvirtuaban otras propiedades deseables del papel o requerían disolventes caros y peligrosos.

Por ésto es un objeto de este invento proporcionar nuevos almidones modificados y papel recubierto con éstos, que superan las desventajas de las técnicas anteriores. Un objeto más específico de este invento es proporcionar composiciones de almidón dispersables en agua que acrecientan la resistencia al agua del papel recubierto con éstas.

Este y otros objetos se logran de acuerdo con el presente invento, hablando de manera general, proporcionando una composición o mezcla de almidón y una semi-amida de un derivado de copolímero de estireno-anhídrido maleico como cola superficial para el papel. Más específicamente, el invento considera un agente de encolado que contiene almidón y un copolímero de estireno-anhídrido maleico en el que sustancialmente todos los grupos de anhídrido de ácido han reaccionado con amoníaco, sólo o en combinación con un hidróxido de metal alcalino. Con ésto una porción de los grupos carboxilo son convertidos en la amida y el resto en la sal de amonio o de metal alcalino. Se puede emplear cualquiera de las sales de metal alcalino, por ejemplo las de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, para lograr los resultados beneficiosos del invento. Un método conveniente de llevar a cabo tal reacción con amoníaco se describe en la patente USA 2.607.762 concedida el 19 de agosto de 1952 a A.H.Bowen. Alternativamente, el copolímero puede ser hecho reaccionar



con una cantidad de amoniaco justamente suficiente para convertir todos los grupos anhídrido en semi-amidas sin neutralizar los grupos carboxilo asociados. Seguidamente los grupos carboxilo pueden ser neutralizados por la adición de un hidroxilo de metal alcalino. Las semiamidas-semisales de metal alcalino pueden ser preparadas también haciendo reaccionar la correspondiente sal de amonio con un hidroxilo de metal alcalino. En cualquier caso, una porción de los grupos carboxilos potenciales es convertida en la amida y el resto en la sal. Aunque no sea esencial para los objetos del presente invento, la evidencia disponible indica que los grupos amida y sal están presentes en cantidades aproximadamente iguales. Por ésto, en interés de la claridad y conveniencia, el copolimero amoniacado será citado algunas veces seguidamente como la semi-amida del copolimero en cuestión, o simplemente como la semiamida polimera.

Los almidones modificados son preparados de acuerdo con el presente invento mezclando el almidón con una semiamida de una sal amonica de un copolimero de estireno-anhídrido maleico. El copolimero amoniacado puede constituir entre el 1% y el 90% aproximadamente en peso de las composiciones. Se prefiere, sin embargo, emplear composiciones que contienen entre el 5% y el 20% aproximadamente de semiamida, obteniéndose normalmente resultados óptimos en la proximidad general de 10% aproximadamente. Menos que aproximadamente 1% de semiamida polimera no tiene un efecto beneficioso significativo, mientras que proporciones por encima de 90% aproximadamente, desvirtúan desordenadamente las características deseadas de una cola de almidón.

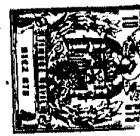
La semiamida polimera puede ser mezclada con el almi-



don de cualquier forma conveniente. Ya que es fácilmente soluble en agua a la temperatura ambiente, puede ser mezclada con almidon seco antes de la adición de agua. Sin embargo, es generalmente más conveniente utilizar el modificador en solución acuosa. El modificador seco o disuelto puede ser mezclado con almidon seco o con una dispersión acuosa del almidon. También, la semiamida puede ser añadida al almidon antes o después de la cocción sin diferencias mensurables en su rendimiento. Los almidones modificados son aplicados al papel como dispersiones acuosas, normalmente a una concentración de 10% aproximadamente. Esta concentración variará desde luego ampliamente con diferentes almidones, pastas de papel, especificaciones del producto y otros factores. Tales dispersiones pueden ser aplicadas a la banda de papel continuo con prensas de encolado normalizadas, calandradas o cualquier equipo de revestimiento convencional.

Sin tener en cuenta la manera en que la semiamida polimera es amasada o mezclada con el almidon, no existe evidencia de ninguna reacción química entre el almidón y el modificador cuando están en solución. Así no aparece ningún problema de aumento de la viscosidad mientras se conserva o trata la mezcla. Sin embargo, durante las operaciones de fabricación de papel subsiguientes a la aplicación de los presentes almidones modificados a una banda celulósica, continúa se libera amoníaco. Así, al menos una parte de la semiamida polimera vuelve a ácido o anhídrido. En vista de la sinergia mostrada entre el almidon y la semiamida polimera, parece que el modificador reacciona con el almidon en presencia de las fibras celulósicas, con la celulosa en pre-

308408



1503

sencia del almidon, o ambas cosas a la vez. En cualquier caso, la celulosa, el almidon y la semiamida polimera deben estar en contacto íntimo a las temperaturas elevadas que tienen lugar normalmente en las operaciones de fabricación de papel, para asegurar el acontecimiento completo de la reacción y de sus resultados inesperados. No es conocido el mecanismo de reacción comprendido. Se supone que el modificador es activado durante la eliminación parcial o total de su amoniaco, para formar grupos altamente reactivos del tipo naciente y que la reacción tiene lugar en este momento. Alternativamente, la reacción puede ser totalmente posterior a la liberación de amoniaco.

La semiamida-semisal amonica polimera es preparada de la manera más conveniente poniendo en contacto íntimo un copolimero granular y esencialmente seco de estireno-anhidrido maleico o una sal parcial de metal alcalino de éste con amoniaco gaseoso seco. Los reaccionantes no necesitan ser anhidrido, y asi se emplean normalmente clases comerciales de amoniaco y del copolimero que contienen pequeñas cantidades de agua. La reacción exotermica es indicada facilmente a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica o más alta. A causa de su naturaleza exotérmica, no se necesita aplicar calor externo al recipiente de reacción. Para asegurar una reacción sustancialmente completa de los grupos anhidrido, la temperatura de reacción se mantiene entre 60°C y 70°C aproximadamente hasta que ha sido admitido aproximadamente un 10% en exceso, sobre la cantidad molar teórica de amoniaco para una completa reacción, por el copolimero o su sal parcial. El contacto íntimo requerido se produce fácilmente agitando un copolimero fina-



mente dividido de estireno-anhidrido maleico o una sal de éste en una atmósfera de amoniaco. Ya que la velocidad de reacción aumenta con la disminución del tamaño de partícula, se prefiere utilizar un material polimero dentro del margen de tamaños de 149 μ o menos.

5

El producto es un sólido granular con un olor de amoniaco y es fácilmente soluble en agua a la temperatura ambiente. Se pueden preparar fácilmente soluciones de 25% y más. Las soluciones así obtenidas son básicas, y son estables durante al menos 6 meses. Se puede controlar la viscosidad de las soluciones por ajuste del pH o mediante electrolitos sin afectar de forma adversa sus rendimientos.

10

El tipo de copolimero de estireno-anhidrido maleico utilizado en la preparación de la semiamida polimera no es particularmente significativo. Es necesario solamente que contenga una proporción apreciable de grupos anhidrido y que su producto de reacción con amoniaco sea soluble en agua. En general, se puede establecer que los copolímeros que tienen relaciones de anhidrido a estireno entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3 y viscosidades específicas en metil-etil-cetona dentro del margen aproximado de 0,2 a 0,7 son particularmente apropiados para los objetos del presente invento. El margen indicado de viscosidad específica incluye copolímeros que tienen pesos moleculares en la proximidad general de 3.000 a 15.000. Se pueden utilizar mayores pesos moleculares para proporcionar productos satisfactorios, pero su alta viscosidad los hace bastante difíciles de adaptar a su utilización comercial. Los resultados óptimos se obtienen con copolímeros que tienen pesos moleculares entre 5.000 y 10.000 aproximadamente.

15

20

25

30

3 0 8 4 0 8



El almidón puede ser cualquiera de los almidones naturales o almidones modificados tales como almidones oxidados, almidones convertidos con enzima, éteres de almidón y similares. Almidones apropiados incluyen la fécula de maíz, fécula de patata, fécula de trigo, fécula de arroz, almidón de sagú, almidón soluble, almidón clorado, almidón de tapioca, almidón de arrurruz, almidón hidroxietílico y otros almidones que se encuentran en el comercio.

Tal como se indica anteriormente, las colas de almidón modificadas del presente invento pueden ser aplicadas a bandas celulósicas continuas por los métodos convencionales utilizados con almidones ordinarios. Ya que la semiamidada polímera es fácilmente soluble en agua, la única modificación de procedimiento requerida es la incorporación del modificador a la solución o suspensión de almidón. La concentración combinada del almidón y modificador en la dispersión de encolado puede variar extensamente dependiendo principalmente de la cantidad de cola a depositar sobre el papel. Sin embargo, se ha encontrado en general como más conveniente utilizar concentraciones entre 3% y 20% aproximadamente. El almidón y las soluciones de modificador pueden ser añadidos separadamente a la banda continua antes de secar y calandrar. Sin embargo tales aplicaciones separadas complican generalmente la operación sin proporcionar ventajas proporcionales.

Los modificadores del presente invento aumentan la resistencia al agua de las películas de almidón sobre el papel hasta aproximadamente 1.000%. En contraste con los insolubilizadores de almidón anteriormente conocidos, los modificadores del presente invento proporcionan una resisten-



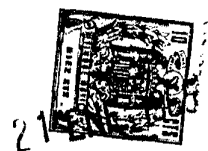
5 cia al agua mucho mayor, mientras que acrecientan muchas de
las otras propiedades deseables de un papel encolado con al-
midón. En efecto, ninguna de las características ventajosas
del papel recubierto con almidón es afectada adversamente
10 hasta un grado significativo. Las bandas continuas de papel
tratadas de acuerdo con el presente invento muestran una po-
rosidad mejorada, una resistencia al plegado aumentada, una
mayor resistencia a la rotura o reventamiento según Mullen,
resistencia al estirado en húmedo y en seco aumentada, una
15 mayor resistencia al arranque de fibras de la superficie,
una resistencia aumentada al corrimiento de la tinta y la
escritura, una retención aumentada del aceite y la tinta y
un lustre aumentado mientras que tienen normalmente una ri-
gidez, resistencia al desgarramiento, brillo y opacidad li-
geramente disminuidos. Los presentes modificadores o inso-
lubilizadores permiten también el encolado neutro o pasta
alcalino, reduciendo así la degradación por envejecimiento.
Además, la recuperación del papel averiado tratado de la
presente forma no presenta problemas.

20 El invento y la manera en que se logran sus objetos
se entenderán más fácilmente con referencia a las siguien-
tes realizaciones ilustrativas preferidas de éste. En estos
ejemplos y a todo lo largo de la memoria, todas las propor-
ciones se expresan en partes en peso salvo que se indique
25 lo contrario.

 En los ejemplos presentes el copolimero de estireno-
anhídrido maleico empleado se preparó de la siguiente mane-
ra:

30 Se calentaron proporciones sustancialmente equimolares
de estireno y anhídrido maleico sustancialmente durante 4

3 C 8 4 0 8



5 horas en xileno a 100°C, bajo una ligera presión en presencia de un catalizador de peroxido de benzoilo al 0,25% basado sobre el peso combinado de los dos monomeros. La relación en peso de estireno mas anhídrido maleico a disolvente era del 10%, de manera que despues de la reacción se obtuvo una suspensión de copolimero estireno-anhídrido maleico aproximadamente al 10%. Despues de completada la reacción, se filtró la suspensión y se secó la torta de filtro en un secador a vacío.

10

Ejemplo 1:

Este ejemplo describe un metodo preferido de fabricar un modificador de semiamida-seminal amonica polimero del presente invento.

15

Se agitaron vigorosamente 90 partes aproximadamente de copolimero sustancialmente seco de estireno-anhídrido maleico en un recipiente de reacción apropiado mientras se añadía a éste amoniaco gaseoso. El copolimero contenía porciones sustancialmente iguales de estireno y anhídrido maleico, y tenía una viscosidad específica en metil-etil-cetona de 0,29 aproximadamente. El copolimero reacciona exotermicamente con el amoniaco. Así, la temperatura de la mezcla de reacción es función de la velocidad de adición de amoniaco. En este ejemplo, se añadió el amoniaco a una velocidad tal que la temperatura máxima de reacción era aproximadamente de 25 65°C. Al completarse la reacción, cesó la admisión de amoniaco. Esto requiere normalmente aproximadamente un 10% en exceso sobre los dos moles teóricos de amoniaco por mol de anhídrido. En el caso presente se utilizaron en la reacción 30 aproximadamente 17 partes de amoniaco. El producto resultan-



te, exento sustancialmente de grupos carboxilo, era un polvo blanco libremente fluyente, facilmente soluble en agua, y que tenia un olor amoniacal.

5

Ejemplo 2:

El copolimero de estireno-anhidrico maleico fué hecho reaccionar con amoniaco, como en el ejemplo 1. Se disolvieron aproximadamente 23 partes de la semiamida-semisal de amonio resultante, soluble en agua, en 203 partes de agua y se añudieron aproximadamente 4 partes de hidroxido sodico. Operanudo de esta manera el ion sodico mas basico desplaza al ion amonico mas débil, formando asi la semiamida-semisal sodica de estireno-anhidrico maleico desecada. La sal sodica asi formada es de apariencia similar a la sal amonica del ejemplo 1 y es tambien facilmente soluble en agua.

10

15

Las sales de las otras sales de metales alcalinos se pueden preparar facilmente de manera similar.

20

Ejemplo 3:

25

30

Para ilustrar la preparaciu n y características de una cola superficial de almidu n no modificada se pusieron en suspensiu n 8 partes aproximadamente (sobre base seca) de una fecula de maiz hidroxietilada de viscosidad media con 15 partes aproximadamente de agua, y seguidamente se au nadiu o agua suficiente para proporcionar 100 partes de mezcla. Se cociu o la mezcla de almidu n, con agitaciu n, a aproximadamente 90-95u C durante 15 minutos aproximadamente, se enfriu o a 60-65u C aproximadamente, y se aplicu o al papel con una barra Meyer nu 18. Dos pastas de papel separadas fueron tratadas de es-

3 0 8 4 0 8



ta manera. Una de ellas, identificada aquí como pasta A,
era una hoja de 18,6 kg., que contenía 80% de madera molida
y 1,5% de cola de resina fortificada. La segunda pasta B,
era una hoja de 18 kg. que contenía 40% de pasta de residuo
5 de madera no molida, 25% de pasta Kraft Western blanqueada
y 1% de cola de resina fortificada. Las hojas tratadas fueron
divididas en 3 porciones y cada porción fué secada de manera
diferente. Una porción fué secada con aire a 25°C; la segun-
da fué secada en horno a 120°C durante 2 minutos aproxima-
10 mente; y la tercera fué secada a 120°C durante 10 minutos
aproximadamente. Todas las hojas secadas acondicionadas se-
guidamente a 21-22°C y 50-52% de humedad relativa, antes de
ensayarlas.

La resistencia al agua de las hojas secadas y trata-
15 das se midió situando una gota de 5 microlitros de una so-
lución acuosa al 50% de ácido láctico sobre la superficie
tratada del papel, y registrando el tiempo de absorción en
segundos. Los resultados de este ensayo se representan en
la tabla 1.

20

Ejemplo 4:

Se repitió esencialmente el procedimiento del ejemplo
3 excepto en que se añadió el modificador de semiamida-semi-
sal de amonio polimero del presente invento al almidón an-
25 tes de cocer. En este ejemplo, se añadió una solución de 0,8
partes aproximadamente de la semiamida polimera en 20 par-
tes de agua, a la suspensión de almidón, antes de que fuese
diluida la mezcla con agua a 100 partes. Así, la cola de
este ejemplo contenía aproximadamente 10% de modificador,
30 basado sobre el peso del almidón. La mezcla acuosa de almi-



don y semiamida polimera fué seguidamente cocida, enfriada y aplicada a las pastas A y B de la manera arriba descrita. Las hojas superficialmente encoladas fueron secadas y ensayadas de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3; dando-
5 se los resultados del ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 5:

Se repitió de nuevo con modificación el procedimiento del ejemplo 3. Se diluyó la suspensión de almidon, con agua,
10 a 80 partes, en lugar de a 100 partes, antes de cocer y enfriar. Despues que el almidon fué enfriado a 60-65°C, se mezclaron uniformemente 0,8 partes aproximadamente del copolimero de semiamida-senisal amonica disueltas en 20 partes de agua, con la suspensión de almidon. Aqui también, el modificador presente era equivalente aproximadamente al 10% en peso del almidon. Los resultados de los ensayos de resistencia al agua de las hojas recubiertas con el almidon asi modificado se representan mas abajo.

Ejemplos 6 y 7:

Se repitieron esencialmente de nuevo los procedimientos de los ejemplos 4 y 5 utilizando la semiamida-senisal sodica del ejemplo 2 en lugar de la correspondiente sal de amonio. Las hojas asi tratadas fueron tambien secadas en aire
25 a 25°C, y secadas en horno a 120°C durante periodos de 2 y 10 minutos, tal como se describe en unión con los precedentes ejemplos. Seguidamente las hojas fueron ensayadas en cuanto a la resistencia al agua, y los resultados del ensayo se representan en la tabla 1 que sigue inmediatamente.

30

3 8408



T A B L A I

	Cocción de almidón	Pasta.	Resistencia al agua. (en seg.)		
			Secado al aire	Calentado 2 min.	Calentado 10 min.
5	Ejemplo 3	A	500	500	500
	Ejemplo 3	B	535	535	535
	Ejemplo 4	A	2496	4870	4860
	Ejemplo 4	B	4750	6000	6000
	Ejemplo 5	A	2765	4105	4970
10	Ejemplo 5	B	5580	6000	6000
	Ejemplo 6	A	1840	4700	3220
	Ejemplo 6	B	4820	6000	6000
	Ejemplo 7	A	2160	4790	4800
	Ejemplo 7	B	5140	6000	6000
15					

Estos resultados ilustran gráficamente la superioridad de los almidones modificados del presente invento y que la semiamida polimera puede ser mezclada con el almidón antes o después de cocer.

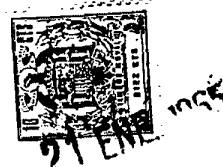
20 Los modificadores de semiamida polimera fueron comparados también directamente con modificadores sólidos y líquidos normalmente usados de melamina-formaldehído para subrayar las ventajas inesperadas del presente invento. Los detalles y resultados de esta comparación se representan en

25 el siguiente ejemplo.

Ejemplo 8:

Se pusieron en suspensión aproximadamente 120 partes (base seca) de una fecula de maíz hidroxietilada de baja

30 viscosidad con una cantidad igual de agua, y se diluyó la



suspensión hasta aproximadamente 1350 partes con agua adicional. Se coció la mezcla, con agitación, a 90-95°C aproximadamente, durante 15 minutos aproximadamente y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

5 Parte A. Se diluyeron aproximadamente 270 partes de la suspensión de almidón con 30 partes aproximadamente de agua para obtener una mezcla de 8% de almidón. La mezcla fue aplicada seguidamente a una pasta de papel de libro de 22 kgs. por medio de una aplicación de cola de tina, y fue secada. Como en los ejemplos 37, las hojas tratadas de esta manera fueron: (a) secadas por aire, (b) secadas durante dos minutos a 120°C y (c) durante 10 minutos a 120°C.

15 Parte B. Se añadieron aproximadamente 2,4 partes de una resina melamina-formaldehído sólida, que se encuentra en el comercio, a otras 270 partes de la anterior solución de almidón y se diluyó la mezcla con agua hasta 300 partes aproximadamente. Esta solución o dispersión de encolado contenía aproximadamente 10% de resina basada sobre el peso del almidón. La cola fue aplicada seguidamente a papel, y secada tal como se describe en la primera parte de este ejemplo.

25 Parte C: Se tomaron otras 270 partes alicuotas de la anterior solución de almidón y se añadieron a ésta 2,4 partes aproximadamente de una resina líquida de melamina-formaldehído, que se encuentra en el comercio; y se diluyó la mezcla con agua hasta aproximadamente 300 partes. Esta solución de encolado, similar a la de la parte B del presente ejemplo, contenía aproximadamente 10% de resina basado sobre el peso del almidón. Seguidamente la mezcla fue aplicada al papel y secada de la manera arriba descrita.

30 Parte D. Se añadieron aproximadamente 2,4 partes de la

3 0 8 4 0 8



21 ENL 1965

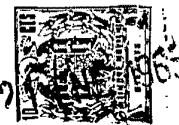
semiamida polimera del ejemplo 1 a una cuarta porción de 270 partes de la solución de almidón, que fué diluida seguidamente hasta 300 partes, con agua. Se notará que esta composición de encolado contenía también 10% de modificador, basado sobre el peso del almidón. Esta composición fué aplicada seguidamente al papel y secada tal como se indica anteriormente.

Los papeles encolados de acuerdo con el ejemplo 8 fueron ensayados en cuanto a resistencia al agua por el ensayo de gota de ácido lactico, que se describió en conexión con los precedentes ejemplos. Los resultados de estos ensayos, juntamente con la cantidad de cola o absorción retenida por cada una de las muestras, se representan en la tabla siguiente en que la absorción se expresa en kg. de cola por 279 m² de papel.

TABLA II

Cocción de almidón	Absorción	Resistencia al agua en seg.		
		Secado al aire	Calentado 2 min.	Calentado 10 min.
Ejemplo 8 parte A	2,9	154	95	131
Ejemplo 8 parte B	3,1	172	94	76
Ejemplo 8 parte C	3,1	104	84	62
Ejemplo 8 parte D	3,4	1466	688	622

Con referencia a la tabla anterior, se notará que el modificador de almidón del presente invento representado como parte D produce papeles cuya resistencia al agua es mucho mayor que la de los papeles encolados con almidon no mo



dificado o con almidón modificado con resinas de melamina-formal de hido.

Ejemplo 9:

5

La actividad sinergetica del agente de encolado de dos componentes de este invento se ilustra graficamente por el siguiente ejemplo.

10

En cada uno de una pluralidad de ensayos, se recubrieron hojas de papel (una pasta de calidad para imprenta, no encolada, de 25,2 kg.) en dos niveles con los materiales especificados, y se ensayaron seguidamente en cuanto a la resistencia al agua, mediante el ensayo de gota de acido lactico, tal como se describe en conexi3n con los ejemplos 3-8, en cuanto a la porosidad utilizando el aparato de ensayo Gurley S-P-S de acuerdo con el procedimiento normalizado Tappi T460 m-49. En cada caso en que se emple3 una combinaci3n de almidon y una semiamida polimera, la semiamida est3 presente en cantidades del 10% basado sobre el peso del almidon. Los resultados de estas evaluaciones se representan en la tabla 3. En esta tabla, C se utiliza para designar la semiamida-semisal amonica copolimera y D para designar la correspondiente sal s3dica.

15

20

3 0 8 4 0 8

TABLA III

Ensayo nº	Agente de recubrimiento	Peso de recubrimiento en kg./1000 m ²	Resistencia al agua (en seg.)	Porosidad	
5	1	8% de almidón	3,8	35	31
	2	8% de almidón	4,8	58	44
	3	3% de C	2,7	46	36
10	4	3% de C	4,3	122	146
	5	3% de D	2,6	43	32
	6	3% de D	4,25	116	139
	7	8% de almidón + C	3,2	308	482
	8	8% de almidón + C	5,05	2330	1305
15	9	8% de almidón + D	3,15	287	473
	10	8% de almidón + D	4,8	2340	1267

20 El examen de los datos de la tabla 3 muestra que los agentes de encolado de dos componentes de este invento (ensayos 7-10) son verdaderamente sinergeticos ya que su efecto combinado de resistencia al agua excede los efectos de los componentes (almidón y las sales de semiamidas) arriba utilizados (ensayos 1-6).

25 Una función inherente de las composiciones de almidón modificado de este invento es su utilización para aglomerar pigmentos en partículas o revestimientos minerales sobre papel, en que estas composiciones sirven como adhesivos para mantener los pigmentos o minerales en revestimientos de papel sobre la superficie del papel. El pigmento o componente

30



5 mineral de la composición, por ejemplo arcilla, dióxido de
titanio, carbonato calcico, blanco fijo, etc. puede estar pre-
sente en pequeñas cantidades de 1 a 25 o 30% de total de so-
lidos cuando se desea sobre el papel un revestimiento de la-
vado o un revestimiento de opacificación. Para la impresión
fina sobre papeles en que se requirieren superficies lisas, el
pigmento o componente mineral o pigmentario puede comprender
hasta de 65 a 90% en peso del contenido total de solidos de
10 la composición, estando presente el almidón modificado de
este invento en un 5 a 30% en peso, y sirviendo como aglu-
tinante o adhesivo para éstos. Cuando se utiliza así, la
composición es generalmente una dispersión acuosa que con-
tiene aproximadamente entre 30 y 70 partes en peso del pig-
mento o mineral más la composición de almidón modificado.

15 El término "papel" se utiliza aquí en su sentido más
amplio para designar diversos tipos de tejidos o fibras
afieltrados o apelmazados (normalmente vegetales pero algu-
nas veces minerales, animales o sintéticos) formados sobre
una pantalla fina de alambre a partir de una suspensión en
20 agua.

La anterior descripción, y particularmente los ejem-
plos, se representan solamente a título de ilustración. Se
pueden efectuar otras variaciones y modificaciones cuales-
quiera sin salirse del espíritu y alcance del invento aquí
25 descrito.

La presente solicitud que corresponde a la presenta-
da en los Estados Unidos de América, con fecha 17 de febre-
ro de 1.964, bajo el número 345.117 se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
30 Industrial.

3 8408



H O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que comprenden almidon y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, caracterizadas por que dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

15

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizadas porque la sal es amonica.

3.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizadas porque la sal es sodica.

20

4.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que comprenden almidon y entre aproximadamente 1 y 90%, basado sobre el peso del almidon, de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

25

5.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que comprenden almidon y entre aproximadamente 5% y 20%, basado sobre el peso del almidon, de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcali-

30



nos.

5 6.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que comprenden almidon y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico que tiene un peso molecular entre aproximadamente 3000 y 15000, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

10 7.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que comprenden almidon y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico que tiene un peso molecular entre aproximadamente 5000 y 10000, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

15 8.- Un metodo que comprende aplicar a una banda continua una dispersión acuosa de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, estando seleccionada dicha sal entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

20 9.- Un metodo que comprende aplicar a una banda celulosica continua una dispersión acuosa de almidon y entre aproximadamente 1% y 90%, basado en el peso del almidon, de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, estando seleccionada dicha sal entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

25 10.- Un metodo que comprende aplicar a una banda celulosica continua una dispersión acuosa de almidon, y entre aproximadamente 5% y 20%, basado en el peso del almidon, de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, estando seleccionada dicha sal entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

30

3 0 8 4 0 8



5 11.- Un metodo que comprende aplicar a una banda celulosica continua una dispersión acuosa de almidon y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico que tiene un peso molecular entre aproximadamente 3000 y 15000, estando seleccionada dicha sal entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

10 12.- Un metodo que comprende aplicar a una banda celulosica continua una dispersión acuosa de almidon y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, que tiene un peso molecular entre aproximadamente 5.000 y 10.000, estando seleccionada dicha sal entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

15 13.- Mejoras introducidas en la fabricación de bandas de papel continuo recubiertas con una composición que comprende almidon y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

20 14.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 13 caracterizadas porque la sal es amonica.

15.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 13 caracterizadas porque la sal es sodica.

25 16.- Mejoras introducidas en la fabricación de bandas de papel continuo recubiertas con una composición que comprende almidon y entre aproximadamente 1% y 90%, basado sobre el peso del almidon, de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amonicas y de metales alcalinos.

30



17.- Mejoras introducidas en la fabricación de bandas de papel continuo recubiertas con una composición que comprende almidón y entre aproximadamente 5% y 20%, basado sobre el peso del almidón, de una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amónicas y de metales alcalinos.

18.- Mejoras introducidas en la fabricación de bandas de papel continuo recubiertas con una composición que comprende almidón y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico, que tiene un peso molecular entre aproximadamente 3.000 y 15.000, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amónicas y de metales alcalinos.

19.- Mejoras introducidas en la fabricación de bandas de papel continuo recubiertas con una composición que comprende almidón y una semiamida-semisal de un copolimero de estireno-anhidrido maleico que tiene un peso molecular entre aproximadamente 5.000 y 10.000, caracterizadas porque dicha sal está seleccionada entre el grupo que consiste en las sales amónicas y de metales alcalinos.

20.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que comprenden almidón y una semiamida-semisal de un copolímero de estireno-anhidrido maleico.

25 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede

3 084 08



1965

y para los fines especificados.

La presente memoria consta de veintitrés hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

21 ENE 1965

Alberto de Eizabara
Por Fianza