

359437



1968

PATENTE DE INVENCION

B.O. 4457.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE AGLUTINANTE FIBROSO
PARA MATERIALES NO TEJIDOS".-

Solicitante KONINKLIJKE PAPIERFABRIEKEN VAN GELDER ZONEN N.V., en-
tidad holandesa, residente en Amsterdam, Holanda.

Esta invención se relaciona con un procedimien-
to para la preparación de un agente aglutinante fibroso
para materiales no tejidos, en el que se flocula un látex
de un polímero o copolímero con un grupo carboxilo, con
5. una sustancia polímera catiónica soluble en agua.



Por "material no tejido", se entiende un producto dotado de una estructura lisa autosustentable, compuesto principalmente por fibras que pueden estar o no enlazadas entre sí por un agente aglutinante. Como fibras a utilizar para este fin, pueden mencionarse, por ejemplo, fibras naturales vegetales y animales, fibras naturales modificadas, fibras naturales regeneradas, como fibras de rayón, fibras inorgánicas, como de amianto, vidrio y lana de escoria, fibras sintéticas o mezclas de ellas.

10. Para la fabricación de materiales no tejidos mediante un procedimiento en húmedo a partir de una suspensión en agua de fibras de celulosa regenerada, fibras sintéticas o fibras inorgánicas, es necesario añadir un agente aglutinante para obtener una coherencia entre las fibras. Esta coherencia es adquirida ya, por una parte, durante la producción de los materiales no tejidos, a fin de pasarlos a través de la máquina cuando están húmedos. Por otra parte, es necesario que los materiales no tejidos sean suficientemente sólidos para muchos usos finales, cuando están todavía húmedos.

20. Se conocen varios procedimientos para la aglutinación de las fibras (véase "Synthetic Fibers in Paper Making" de O. Batista). Así, se ha sugerido el añadir fibras a su suspensión, teniendo dichas fibras una temperatura de reblandecimiento inferior a la de las fibras a aglutinar, y hacer que el material no tejido adquiriera coherencia mediante un subsiguiente tratamiento térmico. Este método presenta el inconveniente de que durante la producción de los materiales no tejidos la máquina puede estropearse debido a la adherencia de los materiales no tejidos, en tanto que la



1968

estructura de estos materiales acabados es plana y áspera. En teoría, es posible también rociar una solución o dispersión del agente aglutinante sobre la lámina fibrosa cuando todavía está húmeda, o bien impregnar la lámina húmeda con aquéllas.

5. Este procedimiento es difícil de llevar a cabo en máquinas de producción de papel, porque la lámina, cuando está húmeda, tiene una coherencia demasiado pequeña para experimentar tal tratamiento.

10. Con frecuencia se usa un procedimiento en el que se añaden partículas fibrosas de una sustancia polímera a la suspensión fibrosa. En la patente estadounidense nº 2.988.782, se ha descrito un procedimiento en el que tales partículas fibrosas finamente divididas pueden obtenerse precipitando un polímero sintético de una solución por medio de un líquido, que no disuelve al polímero, al tiempo que aplica un elevado corte.

15. En la patente holandesa nº 64,02888, se ha descrito un procedimiento para la preparación de finas partículas de un agente aglutinante mediante precipitación de un látex de un copolímero elástico provisto de grupos carboxilos libres, con una copoliámidas. El precipitado así obtenido es ciertamente un excelente agente aglutinante de por sí, pero no tiene una estructura fibrosa. Por consiguiente, es menos adecuado para la producción de materiales no tejidos de una estructura abierta, porque una cantidad apreciable del agente aglutinante se pierde con el agua blanca.

20. En la solicitud de patente holandesa nº 64,02859, se ha descrito un procedimiento para la producción de materiales no tejidos mediante un proceso en húmedo utilizando un precipitado fibroso de un látex. El agente aglutinante se prepara pre-

25. 30.



- cipitando un látex de un acrílico o un copolímero vinílico, preferiblemente añadiendo el látex a una solución de un agente precipitador en agua. Se mencionan como agentes precipitadores sales de metales polivalentes, particularmente alúmina y/o compuestos orgánicos catiónicos, particularmente polímeros catiónicos. También pueden agregarse aditivos al látex a precipitar, por ejemplo, ácido poliacrílico y sales del mismo o carboximetilcelulosa. El aditivo realiza la formación de partículas alargadas, fibrosas y deshilachadas.
5. De acuerdo con la parte preliminar de la descripción, se produce solamente una agitación moderada en la precipitación, lo que causa un bajo corte que no ejerce ninguna acción cortante sobre las partículas precipitadas. De acuerdo con los ejemplos I y II, se agita sin embargo una cantidad de 550
10. cm³ de líquido con un agitador de un diámetro de 5 cm a un ritmo de 1600 rpm, causando indudablemente la producción de un elevado corte. Es concebible que durante este procedimiento se formen partículas bastas, al principio, que son mecánicamente disociadas. Una desventaja de este procedimiento es la de que,
15. aparte de la complicada forma de agitar, los iones de metales polivalentes coprecipitan con los aditivos. El coprecipitado así formado ejerce, por una parte, un efecto nocivo sobre la velocidad de deshidratación de la lámina del material no tejido en la máquina de producción de papel. Por otra parte,
20. este material no tejido acabado contiene cierta cantidad de sales y polímeros hidrófilos. Estos constituyentes indeseados han de separarse a fin de disminuir las propiedades hidrófilas del material no tejido, porque de lo contrario presentaría una solidez demasiado escasa al encontrarse en estado húmedo. El agente aglutinante obtenido de acuerdo con este
- 25.
- 30.



procedimiento conocido es por consiguiente inadecuado para la producción de un adecuado material no tejido a partir de fibras naturales.

- Se ha observado que se evitan los inconvenientes de los procedimientos del arte anterior y que puede obtenerse un agente aglutinante fibroso áltamente adecuado, cuando (a) se mezcla un látex de un polímero dotado de grupos carboxilos o un látex que contenga un polímero provisto de grupos carboxilos, y uno o más polímeros sin grupos carboxilos, ascendiendo el contenido en grupos carboxilos del 0,02 al 10% en peso, calculado sobre la cantidad total de polímero o polímeros, con (b) una solución acuosa de una sustancia polímera catiónica a un pH de 6 a 9 y haciendo que, al cabo de 60 minutos a lo sumo, las partículas finamente divididas formadas se conviertan en finas partículas fibrosas mediante ajuste del pH de la mezcla en 2 a 4 con agitación, cuidando de que el contenido en sólidos de la mezcla ascienda finalmente al 0,01-10% en peso.
5. procedimientos del arte anterior y que puede obtenerse un agente aglutinante fibroso áltamente adecuado, cuando (a) se mezcla un látex de un polímero dotado de grupos carboxilos o un látex que contenga un polímero provisto de grupos carboxilos, y uno o más polímeros sin grupos carboxilos, ascendiendo el contenido en grupos carboxilos del 0,02 al 10% en peso, calculado sobre la cantidad total de polímero o polímeros, con (b) una solución acuosa de una sustancia polímera catiónica a un pH de 6 a 9 y haciendo que, al cabo de 60 minutos a lo sumo, las partículas finamente divididas formadas se conviertan en finas partículas fibrosas mediante ajuste del pH de la mezcla en 2 a 4 con agitación, cuidando de que el contenido en sólidos de la mezcla ascienda finalmente al 0,01-10% en peso.
10. contenido en grupos carboxilos del 0,02 al 10% en peso, calculado sobre la cantidad total de polímero o polímeros, con (b) una solución acuosa de una sustancia polímera catiónica a un pH de 6 a 9 y haciendo que, al cabo de 60 minutos a lo sumo, las partículas finamente divididas formadas se conviertan en finas partículas fibrosas mediante ajuste del pH de la mezcla en 2 a 4 con agitación, cuidando de que el contenido en sólidos de la mezcla ascienda finalmente al 0,01-10% en peso.
15. tan en finas partículas fibrosas mediante ajuste del pH de la mezcla en 2 a 4 con agitación, cuidando de que el contenido en sólidos de la mezcla ascienda finalmente al 0,01-10% en peso.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que la mezcla de látex y solución de sustancia polímera catiónica posea un contenido en sólidos del 0,1 al 5% en peso.

20. El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que la mezcla de látex y solución de sustancia polímera catiónica posea un contenido en sólidos del 0,1 al 5% en peso.

Por látex de un polímero dotado de grupos carboxilos, se entiende una dispersión acuosa de un polímero o copolímero en la que se han introducido grupos carboxilos de manera conocida.

25. Por látex de un polímero dotado de grupos carboxilos, se entiende una dispersión acuosa de un polímero o copolímero en la que se han introducido grupos carboxilos de manera conocida.

Los polímeros dispersos pueden ser polímeros naturales, polímeros naturales modificados, polímeros sintéticos o copolímeros. Los polímeros o copolímeros sintéticos pueden obtenerse mediante polimerización por adición y policonden

30. Los polímeros dispersos pueden ser polímeros naturales, polímeros naturales modificados, polímeros sintéticos o copolímeros. Los polímeros o copolímeros sintéticos pueden obtenerse mediante polimerización por adición y policonden



sación. Los látexes de elastómero son particularmente adecuados. Son preferibles los látexes de copolímeros de butadieno y estireno, de butadieno y acrilonitrilo y de ésteres acrílicos y metacrílicos.

5. Los contenidos en grupos carboxilos del polímero o mezcla de polímeros, dispersos en el látex, deben ser del 0,02 al 10% en peso. Cuando el contenido de grupos carboxilos es inferior, se obtienen realmente partículas fibrosas, pero son menos estables, tanto en sus aspectos mecánico como químico. Cuando los contenidos de grupos carboxilos son superiores al 10% en peso, hay una cantidad excesiva del agente de floculación catiónico requerido, lo que haría al procedimiento menos interesante económicamente. Además de esto, no hay de momento ningún látex disponible que posea un superior contenido en grupos carboxilos.
10. Estos grupos no han de estar esterificados, pero pueden ser neutralizados, por ejemplo por medio de un metal alcalino o ión amónico. Tras la acidificación a un pH de 2 a 4 en la segunda fase del procedimiento, se forman los grupos carboxilos libres.
15. Se ha observado que no es imprescindible usar exclusivamente un látex que contenga un polímero dotado de grupos carboxilos. El látex puede contener también uno o más polímeros sin grupos carboxilos o bien puede usarse una mezcla de un látex de un polímero dotado de grupos carboxilos y uno o más látex de polímeros sin grupos carboxilos, siempre que el contenido en tales grupos, calculado sobre la cantidad total de polímeros, ascienda al 0,02-10% en peso.
20. Como ejemplos de polímeros básicos provistos de

25. Se ha observado que no es imprescindible usar exclusivamente un látex que contenga un polímero dotado de grupos carboxilos. El látex puede contener también uno o más polímeros sin grupos carboxilos o bien puede usarse una mezcla de un látex de un polímero dotado de grupos carboxilos y uno o más látex de polímeros sin grupos carboxilos, siempre que el contenido en tales grupos, calculado sobre la cantidad total de polímeros, ascienda al 0,02-10% en peso.

30. Como ejemplos de polímeros básicos provistos de



1968

5. grupos carboxilos, que pueden dispersarse en látex a usar como material inicial, se mencionarán los copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo, polietileno, polipropileno, copolímeros de butadieno y estireno y de butadieno y acrilonitrilo.

10. Los látex pueden contener agentes estabilizadores aniónicos y/o no iónicos. Además de esto, los látex pueden contener aditivos, como antioxidantes, agentes antiespumantes, aceleradores, etc.

15. Las poliamidas, poliaminas, poliiminas o sus copolímeros, que pueden estar transversalmente enlazadas, por ejemplo con epiclorohidrina, se usan como sustancias polímeras catiónicas solubles en agua mediante las cuales se floculan los polímeros del látex. Particularmente adecuadas son las resinas de urea-formaldehído catiónicas y las resinas de melamina-formaldehído y derivados de guanidina, tales como resinas de dicianodiamida-formaldehído. También puede usarse almidón modificado catiónico. Los polímeros catiónicos usados son en su mayor parte compuestos de bajo peso molecular, que se usan en la fabricación de papel como agentes de retención o como agentes reforzadores en húmedo.

20. Se usa con éxito del 3 al 15% en peso de polímero catiónico, calculado sobre los sólidos del látex. Sin embargo, pueden usarse también porcentajes más elevados. La floculación puede producirse en porcentajes inferiores al 3% en peso, pero tiene lugar un insuficiente enlace transversal del agente aglutinante durante el subsiguiente tratamiento térmico. En este caso, la resistencia al agua no es suficiente.

25.

30.



5. Las sustancias polímeras catiónicas se unen a los polímeros del látex que contiene grupos carboxilos, siendo neutralizados éstos últimos por formación de sales con los grupos catiónicos, formándose así el material floculado de los polímeros.

10. Usando los polímeros catiónicos antes mencionados como agentes de floculación, se obtiene un agente aglutinante que comunica una resistencia en húmedo extremadamente elevada a la lámina de material no tejido sobre el alambre de la máquina de fabricación de papel, jústamente al comienzo del proceso. Esto, de por sí, constituye ya una gran ventaja desde el punto de vista de la manejabilidad del material no tejido en la máquina de producción de papel, antes de la secadora.

15. Además de esto, se produce una reacción de enlace transversal durante el tratamiento térmico, cuando la lámina es secada, entre los grupos carboxilos del polímero del látex y los grupos catiónicos del agente floculador. La solidez del material no tejido, tanto en seco como en húmedo, se incrementa más aún mediante esto, obteniéndose también por esta

20. razón una excelente resistencia al lavado y a la limpieza en seco.

25. Debido a las satisfactorias propiedades del agente aglutinante preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención, los materiales no tejidos fabricados de acuerdo con dicho procedimiento se hallan dispuestos para su uso inmediato, sin requerirse un tratamiento secundario.

30. El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente de la siguiente manera. Se coloca el látex en un recipiente mezclador provisto de agitador. Se diluye el látex, con agitación, con una cantidad tal de agua



que el contenido en sólidos de la mezcla final presente el valor deseado. Mientras se agita normalmente, se añade al agua una solución del agente floculador polímero catiónico, de tal manera que el pH de la mezcla contenida en el reci-

5. piente ascienda a 6-9. Durante este mezclado se forma un prefloculado extremadamente fino. El tamaño de partícula del prefloculado es generalmente inferior a 50 micras. Tal es el motivo de por qué son demasiado pequeñas aquéllas para usarse como agente aglutinante para materiales no tejidos.

10. No más de 60 minutos después de la adición del agente floculador catiónico, habrá de llevarse a cabo la segunda fase del procedimiento. Es decir, que el pH del líquido ha de ajustarse en 2-4 con agitación normal; si esto se hicie-

15. se después de un período superior a 60 minutos, existiría el peligro de aglomeración de las finas partículas en partículas más bastas, que no han alcanzado la forma fibrosa deseada.

Disminuyendo el pH a 2-4, se forman finas fibras de las partículas finas del prefloculado, cuyas fibras tienen una longitud de 50 a 500 micras y una relación entre longitud y anchura de 2:1 a 10:1, siempre que haya cuidado de que el contenido en sólidos de la mezcla ascienda al 0,01-10% en peso y preferiblemente del 0,1 al 5% en peso.

20. Pueden usarse ácidos inorgánicos para disminuir el pH, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico. Sin embargo, preferiblemente se usarán ácidos carboxílicos orgánicos, como ácido acético y ácido fórmico, porque estos ácidos más débiles disminuyen el pH más gradualmente.

25. La fuerza aglutinante depende, entre otras cosas, de la superficie del agente aglutinante floculado. Esta su-

30.



perficie es mayor por unidad de peso cuando las partículas son más pequeñas. Como se ha dicho ya, hay un límite mínimo al tamaño de las partículas. Este depende del tamaño de los poros del material no tejido a aglutinar. El tamaño de las partículas puede regularse controlando las condiciones durante la floculación, tales como el pH, concentraciones, temperatura, etc., dentro de unos límites estrictos.

También es posible empezar con un látex no diluido y flocularlo de la manera descrita anteriormente y acidificar la mezcla después hasta que el pH sea de 2 a 4. Seguidamente se añade el agua diluyente. Las partículas fibrosas finas se forman solamente cuando la mezcla ha sido diluida hasta que se ha obtenido un contenido en sólidos del 0,01 al 10% en peso y preferiblemente del 0,1 al 5% en peso. Sin embargo, usando este procedimiento existe el peligro de que parte de las partículas no sea de forma fibrosa.

Los componentes pueden añadirse también en orden invertido, pero de nuevo existe la posibilidad de que el floculado fibroso tenga una estructura y un tamaño menos uniformes, lo que no mejora las propiedades de solidez de los materiales no tejidos fabricados con aquél. También es posible añadir el látex, que puede haber sido o no diluido, y la solución de la sustancia polímera catiónica, cada uno de ellos desde un recipiente de almacenamiento, a un recipiente mezclador, donde tiene lugar su agitación. La suspensión de partículas fibrosas obtenida de acuerdo con la invención puede usarse directamente como agente aglutinante, mezclándola con una suspensión de fibras a aglutinar o añadiendo dichas fibras a la suspensión del agente aglutinante. Sin embargo, el agente aglutinante fibroso puede separarse tam-

bién de la suspensión, empaquetarse como una masa húmeda, almacenarse, transportarse y subsiguientemente usarse como agente aglutinante.

5. Es sorprendente que el floculado fibroso obtenido de acuerdo con la invención resista las fuerzas mecánicas, los cambios en el pH y los productos químicos. La formación de las fibras es por consiguiente un proceso irreversible. Sin embargo, una vez que se han formado las fibras, pueden usarse como agente aglutinante y mezclarse con cualquier mezcla fibrosa, cualquiera que sea la composición que pueda tener.

10. Debido a la gran variedad de látex, agentes floculadores polímeros catiónicos y composiciones fibrosas para la fabricación de materiales no tejidos, puede obtenerse un gran número de productos finales, dispuestos para su inmediato uso.

15. Un agente aglutinante fibroso obtenido de acuerdo con la invención posee excelentes propiedades aglutinantes en comparación con fibras naturales, regeneradas, inorgánicas y sintéticas y mezclas de ellas. Es áltamente adecuado para la producción en forma húmeda de materiales no tejidos, dotados de un peso básico extremadamente bajo (de 10 a 50 g/m²).

20. La invención se explica adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo I

25. En un matraz de una capacidad de 600 ml, provisto de una pala agitadora, se mezclan las siguientes sustancias con agitación normal: 440 ml de agua; 50 ml de látex de un copolímero de butadieno y estireno, conteniendo un 3% en peso de grupos carboxilos (aproximadamente un 50% de sólidos, pH 8,8); y 10 ml de una solución de un precondensado de urea-formaldehído catiónico (10% de sólidos, pH 10,5).

30.



Se obtienen 500 ml de una suspensión de un prefloculado extremadamente fino, difícilmente visible a simple vista, con un contenido en sólidos del 5% aproximadamente.

5. Se mezclan 10 ml de dicha suspensión con 1000 ml de agua, cuyo pH ha sido ajustado en 3 por medio de ácido acético. Esto hace que las partículas finas del prefloculado se desarrollen en forma de partículas fibrosas.

10. Tras la separación de la suspensión de 0,5 g de partículas del agente aglutinante que se ha obtenido, se mezcla con una suspensión de 1 g de fibras poliamidas (longitud 6 mm, denier 1,5) en agua. De esta suspensión se fabrica un material no tejido en un formador de láminas de laboratorio.

15. El material no tejido puede prensarse de la manera convencional y tras su secado se obtiene un material no tejido que tiene un peso básico de 50 g/m². La retención del agente aglutinante en dicho material resulta ser del 95 al 100%:

20. La resistencia a la tracción del material no tejido, cuando se encuentra en estado seco, asciende a 4,8 kgf/5 cm y el alargamiento en el punto de rotura asciende al 33%. La resistencia en húmedo es del 82% de la que presenta en seco.

25. Ejemplo II

- En un matraz de una capacidad de 600 ml, se mezclan las siguientes sustancias con agitación normal: 475 ml de agua; 22 ml de látex de un éster poliacrílico que posee un 5% en peso de grupos carboxilos (46% de sólidos, pH 5,7); y 3 ml de una solución al 1% de una poliamida catiónica
- 30.

23 0



transversalmente enlazada con epíclorohidrina (pH 5,7).

Se obtienen 500 ml de suspensión de un prefloculado extremadamente fino que posee un contenido en sólidos del 2% aproximadamente.

5. Tras la acidificación de esta suspensión a un pH de 3,5 con ácido acético, se obtiene un floculado fibroso.

Se añaden 25 ml de la suspensión del floculado, que contiene 0,5 g de agente aglutinante, a una suspensión fibrosa en la que hay 1 g de fibras cortas de celulosa regenerada (longitud, 6 mm, denier 1,5). Se fabrica un material no tejido a partir de esta suspensión fibrosa en un formador de láminas de laboratorio.

10. Tras su secado, el material no tejido obtenido se muestra flexible y fuerte, pudiendo resistir muy bien el amarilleamiento, el lavado y la limpieza en seco.

15. La retención de agente aglutinante asciende al 97%. La resistencia a la tracción de la membrana, cuando está seca, es de 4,5 kgf/5 cm y el alargamiento en el punto de rotura es del 28%.

20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGENTE AGLUTINANTE FIBROSO PARA MATERIALES NO TEJIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30. 1.- Procedimiento para la preparación de un agente aglu-



- tinante fibroso para materiales no tejidos, en el que se flocula un látex de un polímero o copolímero dotados de grupos carboxilos con una sustancia polímera catiónica soluble en agua, caracterizado porque se mezcla un látex
5. de un polímero dotado de grupos carboxilos o un látex que contiene un polímero provisto de grupos carboxilos y uno o más polímeros sin grupos carboxilos, ascendiendo el contenido en grupos carboxilos del primero al 0,02-10% en peso, calculado sobre la cantidad total de polímero o polímeros,
10. con una solución acuosa de una sustancia polímera catiónica a un pH de 6 a 9 y, al cabo de 60 minutos a lo sumo, se provoca la conversión de las partículas finamente divididas formadas en partículas fibrosas finas mediante ajuste del pH de la mezcla en 2-4 con agitación, cuidando de que el
15. contenido en sólidos de la mezcla ascienda finalmente al 0,01-10% en peso.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en sólidos de la mezcla se regula finalmente entre el 0,1 y el 5% en peso.
20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el material inicial es un látex, que ha sido diluido con agua a un grado tal que la mezcla posee el deseado contenido en sólidos, sin ulterior dilución con agua.
25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución de la sustancia catiónica se añade al látex.
30. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el látex deriva de un copolímero de butadieno y estireno, de butadieno y acrilonitrilo o de éste-

23 OCT 1968

res acrílicos y metacrílicos.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el látex se ha estabilizado con una sustancia aniónica y/o no iónica.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la resina catiónica usada como sustancia polímera catiónica es de urea-formaldehído o melamina-formaldehído.

10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad de sustancia polímera catiónica, calculada como sólidos sobre los del látex, asciende al 3-15% en peso.

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el pH se ajusta en 2-4 mediante adición de un ácido carboxílico orgánico soluble en agua.

10.- Procedimiento para la preparación de un agente aglutinante fibroso para materiales no tejidos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

KONINKLIJKE PAPIERFABRIEKEN VAN GELDER ZONEN N.V.

23 OCT. 1968

A. GOMEZ ACEBO Y MOLLI
D. F. Gómez Acebo y Molli