

370602

19 ABO



PATENTE DE INVENCIÓN

SECCION TECNICA
REGISTRACION S. P. C.
CLASE D 21 / A 01
SUBCLASE H / N

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la fabricación de un papel antifúngico.

.....

Solicitante: MOSINEE PAPER MILLS COMPANY, entidad norteamericana, residente en Mosinee, Wisconsin, EE.UU. de A.

.....

Esta invención se relaciona con papeles antifúngicos (por lo cual se quiere dar a entender un papel que contiene un ingrediente activo tal que previene o inhibe el desarrollo de hongos) conteniendo un quinolinolato metálico, preferentemente 8-quinol-

5.

19 AGO.



linolato de cobre, zinc o aluminio, como el ingrediente activo, el cual se añade al papel en una forma nueva, a fin de rendir nuevos resultados altamente ventajosos.

- Ya se conoce el añadir la forma pulverulenta del
5. 8-quinolinolato de cobre a las materias primas o lechada de papel que se alimenta a una máquina de fabricación de papel. Sin embargo, el 8-quinolinolato de cobre es un polvo insoluble bajo las condiciones de la fabricación del papel, y éste método de adición ha probado ser generalmente inefectivo debido a que la retención del 8-quinolinolato de cobre sólido finamente dividido en la lámina de papel era relativamente baja.

- Igualmente es conocido el añadir el 8-quinolinolato de cobre a una lámina de papel mediante una aplicación con prensa de apresto de una dispersión de la "forma solubilizada" del compuesto. El 8-quinolinolato de cobre solubilizado se refiere al producto formado por calentamiento de 8-quinolinolato de cobre con ciertos ácidos orgánicos (nafténico, láctico, esteárico, etc.) o sus sales. Este
15. método es generalmente mas efectivo que el primero, pero no puede proporcionar un papel que tenga una resistencia al moho a largo plazo, tan a menudo necesitada en muchos usos finales, debido a que el compuesto es fácilmente eliminables por el lixiviado con agua. Adicionalmente, el costo elevado de las formas solubilizada y pulverulenta del 8-quinolinolato de cobre limita su empleo en el campo de
 20. los papeles resistentes al moho.

- De acuerdo con esta invención, al papel se añade un quinolinolato metálico o una sal de quinolinolato,
25. mediante la adición de una solución de una hidroxiquinolina
 - 30.



a las materias primas de la pasta (es decir, a la mezcla que contiene los constituyentes del papel) en el triturador o molino para pasta, y añadiendo subsiguientemente una solución de una sal metálica. De éste modo, un quinolinolato metálico se precipita in situ en las materias primas antes de que éste se alimente a la máquina de fabricación del papel.

Se ha descubierto ahora, que el papel que posee un quinolinolato metálico añadido de éste modo, proporciona unas nuevas ventajas sobresalientes en comparación con los papeles que contienen el mismo compuesto pero fabricados de acuerdo con los métodos de la técnica anterior descritos más arriba. El nuevo papel, cuando incluye 8-quinolinolato de cobre, exhibe una actividad fungicida más grande que el papel que contiene el 8-quinolinolato de cobre añadido a las materias primas en forma pulverulenta, teniendo ambos papeles el mismo nivel de concentración del compuesto.

El papel de ésta invención posee una resistencia al deterioro, cuando aquel se entierra en el suelo, mucho más grande en comparación con el papel en el que el 8-quinolinolato de cobre se ha añadido como un polvo a las materias primas o con el papel que contiene el 8-quinolinolato de cobre solubilizado añadido en la prensa de apresto, comparándose los papeles de nuevo con idéntica concentración del compuesto. Esta última característica hace del papel de esta invención particularmente útil como un papel embreado, en donde éste se extiende sobre el suelo y se cubre con éste último sus bordes para mantenerlo en el lugar durante un periodo de crecimiento; bajo estas condicio-



19 ABO, 1965

- nes, el papel de esta invención retiene sus propiedades fungicidas y no se deteriorará durante periodos de crecimiento adecuados, mientras que los papeles según la técnica anterior pierden pronto su característica fungicida y se deterioran tan rápidamente que llegan a ser inservibles. Si bien el papel de esta invención posee una utilidad particular como un papel embreado, también puede usarse en otras aplicaciones en donde se requiere un papel resistente al moho, tal como papel para envolver jabones u otros materiales sujetos al desarrollo de moho.
- 5.
- 10.
- El presente papel puede formarse como una lámina plana, plisada o satinada a máquina, puede blanquearse o nó, o colorearse de cualquier forma deseada, puede aprestarse o nó y puede o no contener un agente resistente a la humedad, todo ello sin que se deterioren sus propiedades de resistencia al moho. Ninguno de los papeles de técnica anterior, con idéntico tipo de ingrediente activo, poseen todas estas características.
- 15.
- Los siguientes ejemplos describen, con fines ilustrativos y no limitativos, diversas formas en las que puede practicarse esta invención, e incluyen comparaciones con los papeles de la técnica anterior que utilizan el mismo ingrediente activo.
- 20.
- El término "partes" , tal como se emplea en los ejemplos, se refiere a partes en peso sobre la base de 100 partes de fibras o pasta secadas en horno, a menos que se indique lo contrario. Los términos "partes en peso de fibras" y "partes de fibras", o "pasta", tal como se emplean aquí, se refieren a partes en peso de fibras o pasta secas en
- 25.
- 30.
- horno. El "peso base" es el peso en kilogramos de 270 m^2 de

19 1994

papel. En cada ejemplo, todos los papeles fueron ensayados con respecto a sus propiedades antifúngicas de acuerdo con el método de TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) T487 m-54, usando 5 organismos de ensayo: Chaetomium

5. globosum, Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Aspegillus fumigatus y Aspergillus species (no identificado) a menos que se indique lo contrario.

Los ensayos de enterramiento en el suelo utilizados en los ejemplos están de acuerdo con el método de ASTM (American

10. Society for Testing Materials) E154-64T, con la excepción de que se utilizó un lecho de tierra cuadrado de 45,72 cm de profundidad y 1,2 m de lado . Brevemente, el lecho de tierra lo mantuvo a una temperatura de 28,3°C (±1,1°), y una humedad relativa de 73 a 75 %. Las muestras de ensayo del papel se insertaron en armaduras plásticas y se enterraron en el lecho de tierra durante los tiempos especificados en los ejemplos. El término "deterioración" usado en los ejemplos para caracterizar los resultados de los ensayos de enterramiento en el suelo, significa la desintegración o descomposición fuera del papel debida a la acción de los hongos y bacterias del suelo. Cuando el papel ha de utilizarse como un papel embreado, es esencial que no se deteriore durante todo el periodo de crecimiento de la cosecha particular con la cual se utiliza; por consiguiente, la resistencia a la deterioración en el suelo durante periodos útiles de tiempo es una característica necesaria de un papel embreado adecuado.
- 15.
- 20.
- 25.

El mismo procedimiento de mezclado se utilizó en todos los siguientes ejemplos, excepto en el ejemplo 22. La hidroxiquinolina se disolvió primeramente en una solución

30. ácida o alcalina y se añadió a una lechada acuosa bien agita-

19 AGO 1964



- da de las fibras, bien en el triturador o bien en el molino de pasta. La mezcla se agitó a fin de que la hidroxiquinolína llegara a empaparse bien en las fibras; se obtuvieron resultados adecuados con tiempos de contacto de 2 minutos a 2 horas aproximadamente, en función de la naturaleza del mezclado en el molino de papel o en el triturador y de la cantidad de pasta, empleándose en la mayor parte de los ejemplos un tiempo de contacto de 10 minutos aproximadamente. Posteriormente, se añadió a la lechada una solución de sal metálica para precipitar un quinolinolato metálico en y entre las fibras, después de lo cual se añadieron a la lechada o materias primas otros ingredientes, tales como aprestos, auxiliar de retención, resina resistente a la humedad, etc. Las materias primas se convirtieron en papel con una máquina convencional de fabricación de papel Fourdrinier, si bien esta invención puede también emplearse con máquinas de fabricación de papel de cilindros.

EJEMPLO 1

- A una lechada acuosa que contenía 100 partes de fibras de papel Kraft de madera de coníferas, pasta natural no hidratada, se añadieron 0,8 partes de 8-hidroxiquinolína, 0,2 partes de hidróxido sódico y 0,72 partes de sulfato de cobre pentahidratado. La 8-hidroxiquinolína se disolvió primeramente en el hidróxido sódico fuera del triturador, con buena agitación, y entonces se añadió a la lechada. Igualmente, el sulfato de cobre se disolvió fuera del triturador y se añadió a la lechada 10 minutos aproximadamente después de la adición de la 8-hidroxiquinolína y del hidróxido sódico. Las adiciones ulteriores fueron: 1,0 partes de apresto de resina de colofonia, 1,0 parte de resina resistente a la hume-



dad de urea-formaldehído, 1,5 partes de negro de humo, 2,0 partes de alumbre a pH 5,0 y 0,02 partes de un polímero de acrilamida de elevado peso molecular. Este suministro se convirtió en una lámina, se plisó a máquina y se secó.

5. El papel después del secado normal contenía 0,82 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes en peso de fibras, tenía un peso base de 22,27 kg, un calibre de 0,07 mm y un alargamiento a la dirección de la máquina de 5,6 %.

10. El papel anterior se ensayó con respecto a sus propiedades antifúngicas de acuerdo con el método descrito más arriba y, después de 2 semanas de incubación, las muestras estaban completamente libres de crecimiento de moho. Muestras de control preparadas a partir de una lechada de la misma composición, pero sin la 8-hidroxiquinolina, el hidróxido sódico y el sulfato de cobre, tenían un crecimiento de moho prolífico sobre las muestras enteras cuando éstas se sometieron a idéntico ensayo.

20. Los ensayos de enterramiento en el suelo realizados sobre el papel tratado anterior, mostraron que las muestras de control sin tratar estaban completamente deterioradas al término de una semana, mientras que las láminas que contenían el 8-quinolinolato de cobre no mostraron evidencia alguna de deterioro después de 4 semanas de haber estado enterradas.

25. EJEMPLO 2

30. A una lechada acuosa de fibras se añadió una solución de 8-hidroxiquinolina y ácido acético para formar una mezcla que contenía 100 partes de fibras de papel kraft de madera de coníferas no blanqueadas, 0,75 partes de 8-hidroxiquinolina y 1,87 partes de ácido acético. Poco después

19 AGO 1958



se añadió una solución de sulfato de cobre a fin de que la lechada contuviera 0,675 partes de sulfato de cobre pentahidratado. Otras adiciones fueron: 1,5 partes de negro de humo; 1,0 parte de apresto de resina de colofonia y 1,0 partes de resina resistente a la humedad de urea-formaldehído.

5. Esta mezcla se convirtió en una lámina de papel y se secó.

Después del secado normal el papel contenía 0,53 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras y tenía un peso básico de 18,9 Kg y un calibre de

10. 0,13 mm. Cuando el papel se ensayó con respecto a la resistencia al moho de acuerdo con el procedimiento anterior, aquél estaba completamente inhibido de crecimiento de los organismos del ensayo durante un periodo de incubación de 2 semanas.

15. Los ensayos de enterramiento en el suelo se realizaron también sobre este papel con ninguna evidencia de deterioración después de 3 semanas, mientras que las muestras de control obtenidas de la misma mezcla o materias primas pero sin el 8-quinolinolato de cobre, estaban completamente deterioradas.

20.

EJEMPLO 3

A una lechada acuosa que comprendía 80 partes de fibras de papel Kraft de madera de coníferas blanqueadas por completo y 20 partes de fibras de papel Kraft de madera dura blanqueadas, se añadieron, después de disolver fuera del triturador, 0,3 partes de 8-hidroxiquinolina, 0,07 partes de hidróxido sódico y 0,27 partes de sulfato de cobre pentahidratado. La 8-hidroxiquinolina se disolvió con el hidróxido sódico antes de su adición a la lechada, y el sulfato de

25.

30. cobre se añadió 10 minutos aproximadamente después de la adi



ción de la 8-hidroxiquinolina y del hidróxido sódico. Otras condiciones fueron: 5 partes de arcilla caolínica, 1,0 partes de apresto de resina de colofonia modificada, 0,3 partes de resina resistente a la humedad de urea-formaldehído 2,0 partes de alumbre a pH 4,5 y 0,075 partes de una sal de bisulfato de poliamida catiónica de elevado peso molecular.

Esta mezcla se convirtió en una lámina seca en una máquina de papel Fourdrinier con un secador Yankee. Después del secado normal, el papel contenía 0,17 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras y tenía un peso básico de 9,8 Kg y un calibre de 0,04 mm. La lámina satinada a máquina tenía una tersura Sheffield de 60.

Las muestras se lixiviaron durante 24 horas en agua corriente en reposo y se ensayaron entonces con respecto a la resistencia al moho como en el ejemplo 1. Las muestras lixiviadas estaban completamente inhibidas de crecimiento de los organismos del ensayo durante un periodo de incubación de 2 semanas, pero las láminas de control, sin el 8-quinolinolato de cobre, mostraron un crecimiento de moho prolífico.

El papel del peso básico y que tenía la cantidad de 8-quinolinolato de cobre de éste ejemplo, proporciona un papel antifúngico adecuado para envolver jabón.

25. EJEMPLO 4

Este ejemplo demuestra las ventajas de la precipitación in situ del 8-quinolinolato de cobre en la lechada o mezcla de fibras sobre la adición en la prensa de apresto de la técnica anterior de 8-quinolinolato de cobre solubilizado.

30.



Usando el procedimiento del ejemplo 1, se preparó una mezcla de materias primas que comprendía 100 partes de fibras de papel Kraft de madera de coníferas no blanqueadas, 0,3 partes de 8-hidroxiquinolina, 0,07 partes de hidróxido sódico y 0,27 partes de sulfato de cobre pentahidratado, se añadieron también 0,5 partes de una resina resistente a la humedad del tipo poliamida de curado neutro. A partir de esta mezcla se fabricaron láminas de papel que, después del secado normal, contenían 0,15 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras.

La misma mezcla, a excepción de la 8-hidroxiquinolina, hidróxido sódico y sulfato de cobre, se convirtió en una lámina de papel y se añadió a la misma la forma solubilizada de 8-quinolinolato de cobre en una prensa de apresto, de acuerdo con el método de la técnica anterior, a fin de que las láminas secadas contuvieran también 0,15 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras.

Ambos papeles se sometieron al ensayo de enterramiento en el suelo, realizándose el ensayo con cada papel antes y después de la lixiviación durante 24 horas en agua corriente en reposo. Al término de 3 semanas, las muestras de papel se sacaron del lecho de tierra de ensayo. El papel de esta invención (tanto lixiviado como no), en el que el 8-quinolinolato de cobre se precipitó in situ en la mezcla de materias primas, no mostró ninguna evidencia de deterioración, mientras que el papel de la técnica anterior (tanto lixiliado como no) al cual se añadió el 8-quinolinolato de cobre solubilizado en la prensa de apresto, estaba seriamente deteriorado y no se pudo utilizar como láminas de papel.



EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la efectividad aumentada del 8-quinolinolato de cobre formado in situ en la lechada o mezcla de fibras, comparada con la adición de la forma pulverulenta del 8-quinolinolato de cobre a dicha mezcla, en idéntico nivel de tratamiento.

Usando de nuevo el procedimiento de mezclado del ejemplo 1, se formó una lechada acuosa que contenía 100 partes de fibras de papel Kraft de madera de coníferas no blanqueadas, 0,5 partes de 8-hidroxiquinolina, 1,87 partes de ácido acético, 0,45 partes de sulfato de cobre pentahidratado, 1,5 partes de negro de humo, 1,0 parte de apresto de resina de colofonia y 1,0 parte de resina resistente a la humedad de urea-formaldehído. La lechada se convirtió en una lámina y se secó. El papel después del secado normal contenía 0,20 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras, y se encuentra identificado más abajo como clase I.

A una lechada acuosa que contenía 100 partes de las mismas fibras de papel Kraft de madera de coníferas no blanqueadas, se añadieron 0,5 partes de 8-quinolinato de cobre en forma pulverulenta, 1,5 partes de negro de humo, 1,0 parte de apresto de resina de colofonia y 1,0 parte de resina resistente a la humedad de urea-formaldehído. La mezcla se convirtió en una lámina y se secó. El papel después del secado normal contenía 0,19 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras, y se encuentra identificado más abajo como clase II.

Ambos papeles se ensayaron con respecto a la resistencia al moho y de acuerdo con el ensayo descrito anteriormente. El papel de la clase I resultó ser completamente



te resistente al moho, mientras que el papel de la clase II permitía el ligero desarrollo de los organismos del ensayo sobre una mitad de las muestras de ensayo.

5. Se realizaron también sobre éstos dos papeles los ensayos de enterramiento en el suelo. La clase I no mostró evidencia alguna de deterioración después de tres semanas de enterramiento, mientras que la clase II poseía una deterioración superior al 35%.

10. Los papeles embreados de acuerdo con esta invención pueden elaborarse en colores oscuros o claros, proporcionando las tonalidades más oscuras una temperatura del suelo incrementada, lo cual se traduce en una germinación de semillas y crecimiento de plantas más rápidas. También, la duración al aire libre del papel puede controlarse por ajuste de la cantidad de quinolinolato metálico precipitado en el papel
15. utilizándose grandes cantidades para papeles embreados aplicados con cosechas que tienen periodos de crecimiento más largos. El ejemplo 6 ilustra un papel embreado oscuro de larga duración. El ejemplo 7, muestra un papel oscuro de corta
20. duración y los ejemplos 8 y 9 ilustran respectivamente un papel embreado claro de larga y corta duración.

EJEMPLO 6

25. A una lechada acuosa que comprendía 100 partes de fibras naturales de papel Kraft de madera de coníferas y aproximadamente 3,300 partes de agua, se añadió en un triturador, una solución de 0,98 partes de 8-hidroxiquinolina disueltas con 0,25 partes de hidróxido sódico en 98,65 partes de agua. Después del mezclado completo en el triturador durante 10 minutos, se añadió al triturador una solución de
30. 0,88 partes de sulfato de cobre pentahidratado en 99,12



19 MAR 1969

partes de agua, para formar 1,19 partes en peso de 8-quinolinolato de cobre en la lechada.

- Después del mezclado completo para asegurar la precipitación completa del 8-quinolinolato de cobre, se añadieron 1,875 de negro de humo y 3,5 partes de sulfato de aluminio y se mezclaron completamente con la lechada fibrosa. La lechada se hidrató a un refinado Standard Canadiense de 450 a 525 cc mediante paso a través de máquinas Jordan convencionales.
10. El apresto de resina de colofonia se añadió continuamente a la lechada hidratada en una proporción de 1,2 partes por 100 partes en peso de fibras de papel Kraft y la resina resistente a la humedad de urea-formaldehído se añadió continuamente en una proporción de 1,0 parte por cada 100 partes en peso de fibras de papel kraft. Después de diluir a una consistencia de 0,3 a 0,6 partes de fibras para 100 partes de agua se añadió un auxiliar de retención de poli-acrilamida de elevado peso molecular en una proporción de 0,025 partes en peso para 100 partes en peso de fibras de papel kraft. Las materias primas, se convirtieron en una lámina de papel en una máquina de papel Gourdrinier. Después de prensar y secar parcialmente, la lámina se plisó en forma convencional y se secó a un contenido en humedad del 3 al 6%.
25. La lámina, así formada era de color negro, tenía un peso básico de 22,68 Kg y un espesor de 0,26 mm.
- Su alargamiento a la rotura en la dirección de la máquina era del 3 al 5%. La lámina contenía 0,96 a 1,05 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras.
30. La transmitancia luminosa de éste papel en luz di-



recta del sol era inferior a 53,8 lux. Esto es más que adecuado para suprimir todo crecimiento de hierbajos. El color negro sirve para calentar el suelo sobre el cual el papel se coloca con el resultado de una germinación de semillas y crecimiento de plantas más rápida.

5. La lámina se ensayó con respecto a la resistencia al ataque del moho de acuerdo con el procedimiento anterior, y al término de un periodo de ensayo de dos semanas, se encontró completamente libre de crecimiento de los cinco organismos de ensayo. Un papel obtenido a partir de la misma mezcla de materias primas pero sin 8-quinolinolato de cobre, se sometió a los mismos ensayos, y exhibió un gran desarrollo de todos los organismos al término de una semana y al término de dos semanas.

10. El papel se sometió también al ensayo de enterramiento en el suelo y no se observó ninguna deterioración visible de las láminas al final de 1, 2, 3 y 4 semanas. La resistencias a la tracción de las láminas se determinó y resultó como a continuación se indica:

Tiempo de enterramiento	Kg cm de ancho	
	Alargamiento en la dirección <u>transver</u> sal	Alargamiento en la dirección de la <u>máquina</u>
No expuesta	1,92	2,49
25. Una semana	1,88	2,51
Dos semanas	2,02	2,39
Tres semanas	1,95	2,36
Cuatro semanas	1,76	2,27

30. Un papel sin tratar (es decir, procedente de la misma mezcla de materias primas pero sin el 8-quinolinolato de cobre precipitado) de idéntico peso básico, se sometió al



mismo ensayo de enterramiento en el suelo al mismo tiempo, y se encontró que se descomponía completamente al término de una semana.

5. El papel de éste ejemplo soportó la colocación mecánica, perforación y operaciones de siembra cuando se aplicó en un campo. El papel permaneció en el campo en el delta del Mississippi y suprimió el crecimiento de hierbas hasta la recogida de la cosecha, lo cual tubo lugar 90 a 120 días despues de la plantación. Después de la recogida de
10. la cosecha, resultó posible introducir el papel en el suelo mediante un rastrillo de discos durãnte la preparación para la próxima cosecha.

EJEMPLO 7

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 6, excepto que 0,33 partes de 8-hidroxiquinolina se disolvieron con 0,08 partes de hidróxido sódico y se añadieron al triturador, seguido con 0,29 partes de sulfato de cobre pentahidratado para precipitar 0,40 partes de 8-quinolinolato de cobre. La lámina formada de ésta mezcla contenia de 0,26 a 0,37
20. partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras.

25. Esta lámina tenía esencialmente la misma transmitancia luminosa y pasó los mismos ensayos de resistencia al moho y de enterramiento en el suelo, como la lámina obtenida de acuerdo con el ejemplo 6. Los datos de resistencia a la atracción fueron:

Tiempo de enterramiento	Kg cm de ancho	
	Alargamiento en la dirección transversal	Alargamiento en la dirección de la máquina
30. No expuesta	1,87	2,87



Una semana	1,70	2,87
Dos semanas	1,68	2,65
Tres semanas	1,76	2,80
Cuatro semanas	1,92	3,53

5. Al final de 30 á 40 días desde la plantación en el delta del Mississippi, el papel estaba suficientemente fuerte como para evitar el desarrollo de hierbajos, pero no interfería en la recogida mecánica y podía introducirse en el suelo mediante un rastrillo de discos durante la preparación para la cosecha próxima.

EJEMPLO 8

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 6, excepto que después de la formación del 8-quinolinolato de cobre, se añadieron 0,15 partes en peso de negro de humo y 5,0 partes en peso de arcilla para controlar la transmitancia y reflectancia luminosa de la lámina final. El papel resultante era de color gris, tenía un peso básico de 29,1 Kg y un espesor de 0,39 mm. El alargamiento a la rotura en la dirección de la máquina era de 5,2 a 3,0 %. El papel contenía de 0,98 a 1,11 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras.

- La transmitancia luminosa de éste papel gris en luz solar brillante estaba comprendida entre 172,16 y 430,40 lux. Esto protegía el suelo suficientemente para prevenir el crecimiento de hierbajos, y al mismo tiempo, reflejaba suficiente luz para mantener el suelo fuera de recalentamientos. Este papel pasó los mismos ensayos de resistencia al moho, y de enterramiento en el suelo como aquellos preparados de acuerdo con los ejemplos 6 y 7, mientras que el papel procedente de la misma lechada fibrosa, pero sin 8-quinolinolato



do cobre, fracaso en ambos ensayos. Los resultados de la resistencia a la tracción en los ensayos de enterramiento en el suelo fueron:

		<u>Kg cm de ancho</u>	
5.	Tiempo de enterramiento	Alargamiento en la dirección transversal	Alargamiento en la dirección de la máquina
	No expuesta	1,83	3,19
10.	Una semana	2,00	3,24
	Dos semanas	2,00	3,09
	Tres semanas	2,04	3,09
	Cuatro semanas	1,95	3,09

15. El papel funcionaba como un papel embreado en forma similar al preparado en el ejemplo 6, excepto que, a causa de su color claro, reflejaba la luz y mantenía el suelo bajo el frío, mejor que incrementando la temperatura del suelo como lo hacia el papel negro del ejemplo 6.

20. EJEMPLO 9

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo 8, excepto que 0,33 partes de 8-hidroxiquinolina se disolvieron con 0,08 partes de hidróxido sódico y se precipitaron con 0,29 partes de sulfato de cobre pentahidratado para formar 0,40 partes de 8-quinolinolato de cobre en la mezcla de materias primas. El papel resultante era de color gris, tenia un peso básico de 28,62 Kg y un espesor de 0,39 mm. Su alargamiento



5. en la dirección de la máquina era de 5,0 a 3,2%. El papel contenía de 0,25 a 0,32 partes de 8-quinolinolato de cobre por cada 100 partes de fibras. La transmitancia luminosa del papel gris era esencialmente la misma que la del papel del ejemplo 8. El papel pasó el mismo ensayo de resistencia al moho como las láminas hechas de acuerdo con los ejemplos 6, 7 y 8. Los datos del ensayo de tracción para muestras sometidas al ensayo de enterramiento en el suelo fueron:

10.	Tiempo de enterramiento	Kg cm de ancho	
		Alargamiento en la dirección transversal	Alargamiento en la dirección de la máquina
	No expuesta	2,05	3,50
	Una semana	2,00	3,53
15.	Dos semanas	1,95	3,46
	Tres semanas	1,92	3,53
	Cuatro semanas	1,97	3,33

20. Las características de enterramiento y vida al aire libre de este papel fueron esencialmente las mismas que las del papel preparado como en el ejemplo 7.

25. Otros quinolinolatos metálicos diferentes al 8-quinolinolato de cobre usado en los ejemplos anteriores son útiles en la práctica de esta invención, ilustrándose en los ejemplos 10-17 algunos de los compuestos alternativos. También son útiles mezclas de 2 ó más quinolinolatos metálicos, tal como se muestra en los ejemplos 15,16 y 17.

EJEMPLO 10

30. A una lechada acuosa que contenía 100 partes de fibras de papel kraft de madera de coníferos completa -



- mente blanqueadas, se añadió una solución que comprendía 0,3 partes de 8-hidroxiquinolina y 0,07 partes de hidróxido sódico. Ulteriormente, 0,2 partes de sulfato de cinc monohidratado se disolvieron en agua y se añadieron a la lechada para formar 0,37 partes de 8-quinolinolato de cinc en ella. Otras adiciones fueron: 5 partes de arcilla cao-
5. línica, 1,0 parte de apresto de resina de colofonia modificada 0,3 partes de resina resistente a la humedad de urea-formaldehído y 2,0 partes de alumbre a pH 4,5. La lechada
10. o mezcla de materias primas se convirtió en una lámina, se prensó y se secó.

- El papel resultante era de color amarillo pálido y tenía una excelente resistencia al moho cuando se ensayó de acuerdo con el procedimiento de ensayo de resistencia al moho anteriormente descrito con tres organismos: Aspergillus niger, Chaetomium globosum, y Aspergillus terreus.
15.

El papel sin tratar procedente de la misma mezcla, pero sin 8-quinolinolato de cinc, ensayado al mismo tiempo soportó un gran crecimiento de los tres organismos.

20. EJEMPLO 11

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 10 excepto que, en lugar de sulfato de cinc, se añadieron 0,42 partes de sulfato de amonio-niquel con la formación de 0,36 partes en peso de 8-quinolinolato de níquel en la lechada. La
25. lámina resultante tenía un color verde azulado y pasó los mismos ensayos de resistencia al moho que el papel del ejemplo 10.

EJEMPLO 12

30. A una lechada acuosa que contenía 100 partes de fibras naturales de papel kraft de madera de coníferas, se



- añadió una solución de 0,5 partes de 8-hidroxiquinolina, disueltas con 0,07 partes de hidróxido sódico. En esta lechada se mezcló una solución acuosa de 0,39 partes de sulfato férrico monohidratado $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$, para precipitar 0,56 partes de 8-quinolinolato férrico en ella. Con mezcla, se añadió una parte de apresto resina de colofonia, seguido por 2,7 partes de sulfato de alúmina para llevar el pH de la lechada a 5, Se mezcló una parte de resina resistente a la humedad de urea-formaldehído y se formó una lámina que se secó en forma convencional.
- 5.
- 10.

La lámina secada tenía un peso básico de 22,5 Kg y poseía el color del papel fabricado a partir de las fibras de papel kraft no blanqueadas. El papel pasó los mismos ensayos de resistencia al moho como el papel del ejemplo 10.

15.

EJEMPLO 13

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 12, excepto que 0,51 partes de sulfato de cobalto heptahidratado se añadieron en lugar del sulfato de hierro monohidratado, para precipitar 0,6 partes de 8-quinolinolato de cobalto en la lechada.
- 20.

La lámina resultante poseía el color del papel kraft natural y pasó los mismos ensayos de resistencia al moho que el papel fabricado en el ejemplo 10.

25.

EJEMPLO 14

- A una lechada acuosa que contenía 100 partes de fibras de papel kraft de madera de coníferas blanqueadas se añadió una solución que contenía 0,1 partes de 8-hidroxiquinolina y 0,03 partes de hidróxido sódico. También se añadieron 5 partes de arcilla caolínica, 1,0 parte de
- 30.



5. apresto de resina de colofonia modificada, 0,3 partes de resina resistente a la humedad de urea-formaldehido y 3,0 partes de alumbre a pH 5,0, para formar 0,106 partes de 8-quinolinolato de aluminio en la lechada. Entonces se añadieron 0,005 partes de tinte Halapont Fast Blue. Esta lechada se convirtió en una lámina de papel, se prensó y se secó.

10. El papel poseía una apariencia muy blanca y tenía un índice de brillantez G.E. de 78. La lámina resultó ser resistente al moho cuando fué ensayada de acuerdo con el ensayo anterior descrito usando los 5 organismos de ensayo.

15. El 8-quinolinolato de aluminio, en combinación con una cantidad muy pequeña de tinte azul, resultó en un tratamiento para papel de envolver jabón satinado a máquina que es resistente al moho y que tiene una excelente apariencia blanca.

EJEMPLO 15

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 6, excepto que en lugar de sulfato de cobre, se incorporó lentamente, y con mezclado completo, en la lechada fibrosa, una solución en agua de 0,02 partes de sulfato de cobalto heptahidratado, con la precipitación de 0,022 partes de 8-quinolinolato de cobalto en la lechada. Esto se siguió con la mezcla de 0,84 partes de sulfato de cobre pentahidratado, para formar 1,17 partes de 8-quinolinolato de cobre en la lechada.

25. La lámina formada pasó los mismo ensayos de resistencia al moho que el papel fabricado de acuerdo con el ejemplo 6. Este papel es útil como un papel embreado en localizaciones geográficas en donde el suelo es deficiente en cobalto.



19 AGO. 1968

EJEMPLO 16

Se repitió el procedimiento del ejemplo 15, excepto que se añadieron 0,01 partes de sulfato de cobalto heptahidratado para formar 0,01 partes de 8-quinolinolato de cobalto en la lechada. Esto se siguió con 0,02 partes de sulfato de manganeso tetrahidratado, para formar 0,03 partes de 8-quinolinolato de manganeso en la lechada. Finalmente se añadieron 0,84 partes de sulfato de cobre pentahidratado, para formar 1,17 partes de 8-quinolinolato de cobre en la lechada.

Este papel tenía el mismo color y pasó idénticos ensayos de resistencia al moho como el papel hecho según los ejemplos 6 y 15. El papel era útil como un papel embreado en áreas donde el suelo es deficiente en cobalto y manganeso.

EJEMPLO 17

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que en lugar de 0,8 partes de 8-hidroxiquinolina y de las cantidades correspondiente de hidróxido sódico y sulfato de cobre pentahidratado añadidos para formar el 8-quinolinolato de cobre, se añadieron a la lechada fibrosa 0,26 partes de 2-hidroxiquinolina y 0,89 partes de 8-hidroxiquinolina, disueltas con 0,30 partes de hidróxido sódico. Después de mezclar, se añadió una solución de 1,03 partes de sulfato de cobre pentahidratado, para formar 0,31 partes de 2-quinolinolato de cobre y 1,08 partes de 8-quinolinolato de cobre en la lechada.

El papel secado se ensayó con respecto a su resistencia al moho como se describe en el ejemplo 1 y resultó estar libre de crecimiento de moho al término del



periodo de ensayo. El papel se sometió también al ensayo de enterramiento en el suelo como se describe en el ejemplo 1 y resultó estar libre de cualquier evidencia de deterioración al final del periodo de ensayo.

5. Los papeles de esta invención pueden recubrirse con varios revestimientos o laminados funcionales a otros materiales de película.

Papeles revestidos particularmente efectivos se muestran en los ejemplos 18, 19 y 20 y en el ejemplo 21 se muestra un laminado útil.

10.

EJEMPLO 18

Un papel manufacturado como en el ejemplo 8, se trató con parafina sobre el lado liso de la lámina plisada usando un encerador humedo convencional. El revestimiento céreo contenía 0,045 Kg de 8-hidroxiquinolina disueltos en cada 45 Kg de la parafina usada. Se utilizaron 9 Kg de cera por cada 29,25 Kg o 270 m² de papel.

15.

La lámina resultante era extremadamente resistente al agua y adecuado para su uso en los trópicos. La resistencia al mocho de la lámina encerada era igual o mejor que aquella del papel sin encerar.

20.

EJEMPLO 19

Se repitió el procedimiento del ejemplo 18, excepto que en lugar de 8-hidroxiquinolina disuelta en la parafina, se dispersaron 0,045 Kg de 8-quinolinolato de cobre preformado y pulverulento en cada 45 Kg de la parafina usada para encerar el papel embreado.

25.

La resistencia al agua y al mocho de este papel eran idénticas a las del fabricado como en el ejemplo 18.

30.

EJEMPLO 20.



5. El papel del ejemplo 8, se revistió sobre el lado liso del plisado con una composición que comprendía 21,3 partes de polvo de aluminio y 8,5 partes de polímero acrílico emulsionadas con 70,2 partes de agua. Esta operación se realizó mediante un revestidor de cuchilla por aire convencional y se continuó mediante un secado en un secador de túnel.

10. El papel embreado revestido con aluminio resultante retenía las propiedades antifúngicas del papel embreado no revestido y, en adición, era efectivo en repeler áfidos. Pueden utilizarse otros revestimientos poliméricos, tales como polietileno, polímeros y copolímeros vinílicos, etc.

EJEMPLO 21

15. Un papel embreado, manufacturado como en el ejemplo 8, se laminó en un equipo convencional a una hoja de aluminio de 0,025 mm con un adhesivo de látex acrílico. Este laminado retenía todas las propiedades antifúngicas del papel embreado y, en adición, cuando se utilizó como estiércol para plantas, repelía los áfidos debido a la capa de aluminio.

20. También pueden utilizarse para los presentes papeles sales de 8-hidroxiquinolina, tal como se ilustra en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 22

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo 6, excepto que el lugar de 8-hidroxiquinolina disuelta con hidróxido sódico, se añadió a la lechada fibrosa una solución de 1,30 partes de sulfato de 8-hidroxiquinolina disueltas en 30 partes de agua. Las otras proporciones y operaciones de la lámina manufacturada fueron idénticas a las del ejemplo 6, y el papel resultante poseía las mismas propiedades, determinadas por el
30. ensayo de resistencia al moho y de enterramiento en el suelo.



- De esta forma, se ha descrito un papel resistente al moho que utiliza un quinolinolato metálico como ingrediente activo, el cual se forma en la lechada o mezcla de materias primas a partir de las cuales se fabrica el papel, añadiendo primero una hidroxiquinolina en una solución ácida o alcalina, o un compuesto de hidroxiquinolina soluble en una solución en agua, y añadiendo entonces una solución de un metal que precipitará el quinolinolato metálico in situ en y entre las fibras de la lechada o mezcla de materias primas, alimentándose entonces a la máquina de fabricación del papel. Si bien la invención se ha descrito en parte mediante referencia a un número de ejemplos específicos, pueden emplearse otros materiales diferentes a los mencionados en los ejemplos. Así, en lugar de parte o toda la 8-hidroxiquinolina, como se describe en los ejemplos, pueden utilizarse cantidades apropiadas de otros derivados de quinolina, tales como: 2-hidroxiquinolina, dibromo-8-hidroxiquinolina o dicloro-8-hidroxiquinolina, o sales de las mismas, como más abajo se indican. En general, los otros derivados de quinolina forman inhibidores fúngicos apreciablemente menos efectivos que los quelatos de 8-hidroxiquinolina. Pueden utilizarse otras sales de hidroxiquinolina solubles en agua en adición al sulfato del ejemplo 21, tales como benzoato, citrato, tannato, adipato, succinato, salicilato etc., de las hidroxiquinolinas anteriores. Las sales solubles en agua, pueden utilizarse en agua, en lugar de en los ácidos o álcalis ilustrados en los ejemplos anteriores. En general, el uso de tales sales solubles en agua es más simple que preparar las soluciones como en los ejemplos anteriores, pero es más costoso. Para preparar soluciones de las hidroxiquinolinas pueden emplearse otros ácidos y álcalis diferentes del ácido acético de algunos de los
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



ejemplos anteriores y del hidróxido sódico de otros ejemplos. Los ácidos alternativos incluyen cantidades equivalentes de ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Los álcalis adecuados incluyen hidróxido de litio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio, prefiriéndose el hidróxido sódico a causa de su bajo coste y disponibilidad.

10. En lugar de las sales de cobre, cinc y aluminio descritas en los ejemplos anteriores, puede utilizarse cualquier sal soluble en agua de los siguientes metales: berilio, bismuto, cadmio, cobalto, galio, hafnio, indio, hierro, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, niobio, paladio, plata, tántalo, torio, titanio, tungsteno y circonio. Las sales metálicas pueden usarse separadamente o en cualquier combinación.
15. En 8-quinolinolato de cobre ha mostrado ser particularmente efectivo como un agente antifúngico, con los otros quelatos metálicos efectivos igualmente.

20. Cuando el papel se utiliza como un papel embreado, la adición de pequeñas cantidades de sales de metales conocidos como elementos de trazas en la industria de la agricultura, tales como cobalto o manganeso, proporciona un medio conveniente y efectivo para compensar las deficiencias de elementos de trazas en el suelo. Por ejemplo, cuando se prepara un papel embreado para su uso en un área conocida por su deficiencia en un cierto elemento, tal como cobalto, un pequeño porcentaje de sulfato de cobre, usado como en el ejemplo 1, se reemplaza por una cantidad equivalente de sulfato de cobalto. Cuando el papel embreado introducido por rastrillo de discos y desintegrado al
- 25.
30. término del período de crecimiento, el "elemento de traza" per-



manece bien distribuido en el suelo.

- Se han obtenido mejores efectos mediante la adición de la hidroxiquinolína a la mezcla de materias primas con anterioridad a la adición de la solución de sal metálica, mucho mejor que la adición de la solución de sal metálica antes de la hidroxiquinolína. Esto parece permitir que la hidroxiquinolína penetre en las fibras a fin de que el precipitado de quinolinolato metálico se forme en un grado considerable en el interior de las fibras. El uso de una solución alcalina con la hidroxiquinolína constituye una ventaja en comparación con una solución ácida ya que las fibras tienden a hincharse con el empleo de la solución alcalina, pero no con la solución ácida; esto mejora además la distribución del quinolinolato metálico por todas las fibras. La adición de la solución metálica antes de la solución de hidroxiquinolína puede causar que el precipitado llegue a dispersarse en el agua mejor que asociarse íntimamente y por completo con la masa fibrosa. La buena agitación de la lechada antes de la adición del compuesto de hidroxiquinolína es importante con miras a la obtención de resultados mejorados. Si bien las pastas o fibras kraft y al sulfato han sido descritas en la mayor parte de los ejemplos anteriores, la presente invención, puede emplearse con cualquier pasta o fibra comúnmente utilizada en la fabricación del papel.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Los papeles de esta invención proporcionan un grado más efectivo de resistencia al moho y una vida incrementada cuando se entierran en el suelo que los papeles manufacturados con ingredientes activos similares aplicados a ellos mediante las técnicas del arte anterior, descritas al principio. Los papeles son particularmente adecuados para su empleo como un papel embreado en donde ellos se depositan sobre el suelo y por
- 25.
 - 30.



- lo menos sus bordes son enterrados en el suelo, a causa de que los mismos no se desintegran durante largos periodos de tiempo, del orden de 30 días a más de 120 días; esto permite que los papeles sean utilizados como estiércol durante el período completo de crecimiento de las cosechas usuales en agricultura. Cuando se emplean como papel de estiércol, es más ventajoso que la cantidad del compuesto de quinolato metálico en el papel secado esté comprendida entre 0,10 y 3,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de fibras o pasta (sobre una base en seco en el horno) y que el papel tenga un peso básico de por lo menos 9 kg por 270 m². La adición de un pigmento, tal como negro de humo, a la lámina con el fin de controlar su tonalidad o color y por lo tanto su transmitancia luminosa constituye una característica utilitaria importante. La aplicación de un revestimiento resistente al agua, tal como el revestimiento cérico descrito en los ejemplos 18 y 19, el revestimiento polimérico descrito en el ejemplo 20, o la laminación del papel a la hoja de aluminio como en el ejemplo 21, proporcionan otros resultados útiles. La cantidad del quinolinolato metálico formado en la lechada o mezcla de materias primas de las cuales el papel se fabrica, puede controlarse con el fin de que la vida al aire libre del papel pueda ajustarse a la cosecha particular con la cual se ha de utilizar. Otros usos para el papel de esta invención incluyen: papel, productos de papel y cartón que pueden someterse a exposición a los elementos o estar en contacto con la tierra, o enterrarse en el suelo, particularmente en climas tropicales y subtropicales. Estos son papeles y cartones de construcción, e incluyen barreras, papeles resistentes a la intemperie, papeles aislantes, papeles de revestimiento, papeles de pared y similares, así como papeles para envolver tubos y papeles usa
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 19 AGO 1969



- dos en los filtros de aire. Papel para envolver macetas, pergamino o papel de seda; forros de canastas; forros de barriles; envolturas de arcas; y papeles para envolver árboles, pueden igualmente producirse de acuerdo con las enseñanzas de esta invención. Los papeles de esta invención pueden encontrar otro uso, sin embargo, para aplicaciones de envolturas o empaquetado, en las que es necesario un papel resistente al crecimiento de moho y hongos; el papel para envolver jabón es una ilustración típica de este tipo, y para tal uso los papeles pueden tener un peso básico de 6,75 a 45 kg y un contenido en quinolinolato metálico de 0,05 a 0,30 partes en peso por cada 100 partes en peso de fibras o pasta (sobre una base en seco en horno). En otras aplicaciones de empaquetado y relacionadas, los papeles producidos de acuerdo con esta invención pueden usarse ventajosamente para cintas engomadas o sensitivas a la presión; cajas de cartón, forros de cajas de cartón, cierres de cajas de cartón, etc.; cartón de forro, cartón corrugado y cartón para cajas; papeles para sacos de varias hojas; papeles retorcidos para conversión eventual en tapices, o sacos tejidos o de punto, tales como sacos de arena, etc. y papel para casquetes. Cuando se desean la permanencia y/o durabilidad, esta invención es particularmente adecuada para la producción de papeles de impresión, de escritura, de libros, de registros, carteles, rótulos, así como para cartulina y para cartón o papel de automóviles.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

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
- 30.



- principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº Ser. No. 754.757 de 21 de Agosto de 1968, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 FABRICACION DE UN PAPEL ANTIFUNGICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
10. 1.- Procedimiento para la fabricación de un papel antifúngico, que contiene como ingrediente activo un quinolinolato metálico, caracterizado porque comprende añadir una solución de una hidroxiquinolina a la lechada de pasta a partir de la cual se fabrica el papel; añadir una solución de una
15. sal metálica a la lechada para precipitar el quinolinolato metálico; y formar entonces el papel a partir de dicha lechada.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidroxiquinolina se elige entre 8-hidroxiquinolina, 2-hidroxiquinolina, dibromo-8-hidroxiquinolina, dicloro-8-hidroxiquinolina, una sal de una de las hidroxiquinolinas anteriores, y una mezcla de al menos dos de las hidroxiquinolinas mencionadas, o sales de las mismas.
25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal metálica es una sal de cobre, cinc, aluminio, cobalto, manganeso, níquel, hierro, o una mezcla de al menos dos de dichas sales metálicas.
30. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la hidroxiquinolina se añade en una solución alcalina.



5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la hidroxiquinolina se añade en una solución ácida.

5. 6.- Procedimiento para la fabricación de un papel antifúngico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

19 AGO. 1933

Madrid,

MOSINEE PAPER MILLS COMPANY

J. GOMEZ CEBE Y MODEI
A. GARCIA BRAVO