



Nº 411.395

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES
PAPIERS, CARTONS ET CELLULOSES.

RESIDENCIA: ISERE, Francia.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN
PAPEL PARA REPRODUCCION.

Prioridad: Patente n.º del



1

Esta invención se refiere a un procedimiento de fabricación, a partir de una materia determinada, en especial sintética o fibrosa, y a un material que reúne altas propiedades de blancura, opacidad en el espectro visible, transparencia a los rayos ultravioletas, estabilidad a la luz y al calor, insolubilidad y ligereza; este procedimiento está destinado más especialmente a ser aplicado a la fabricación de papeles especiales: papel para reproducciones, impresiones y papeles absorbentes.

5

10

La invención se refiere igualmente a un material, principalmente un papel, obtenido por el procedimiento antes citado.

15

Los productos de condensación de urea y formaldehído han sido objeto de numerosos trabajos y los productos industriales fabricados a partir de estos reactivos son múltiples: según las proporciones relativas de urea y formol y las condiciones de reacción, se obtienen resinas para moldeo, adhesivos, coadyuvantes para textiles, papelería, etc. Sin embargo, para estas fabricaciones, los reactivos se utilizan en medio poco ácido. En efecto, en medio muy ácido se forman precipitados blancos de metilen-ureas de bajo grado de polimerización, denominados productos de "Goldschmidt" que son indeseables para estos fabricados.

20

25

El solicitante, habiendo puesto en evidencia las características particulares de blancura, opacidad en el espectro visible, transparencia a los rayos ultravioletas, estabilidad a la luz y al calor, insolubilidad y ligereza, que reúnen estos precipitados, ha imaginado una nueva aplicación de los mismos. Ha concebido un procedimiento de fabricación a partir de una materia determinada, en particular

30



1 sintética o fibrosa, de un material que reúna las propieda-
des superiores antes mencionadas; el procedimiento según la
invención consiste en cargar dicha materia, en la masa o en
superficie, mediante un producto de carga a base de un pre-
5 cipitado de metilen-ureas de bajo grado de polimerización,
obtenido por reacción de urea con formaldehído en medio áci-
do.

Este producto de carga permite comunicar las caracte-
rísticas antes citadas a la materia de base y hacer de ella
10 un material que presenta propiedades interesantes para di-
versas ramas de la técnica, en especial la rama de las mate-
rias sintéticas o de los productos papeleros. El producto de
carga a base de precipitado de metilen-ureas es especialmen-
te apropiado para este último caso, debido a su opacidad pa-
ra la luz visible y su transparencia a las radiaciones ultra
15 violetas: en efecto, ciertos papeles especiales para repro-
ducción necesitan una buena opacidad en el espectro visible
unida a una transparencia máxima a los rayos ultravioletas.
Además, sus características físicas permiten dar un aspecto
mate al papel, aspecto buscado para ciertos papeles de im-
20 presión.

En la aplicación a los productos de papelería del pro-
cedimiento de fabricación de la invención, el producto de
carga, preferiblemente, es aplicado en forma de capa super-
ficial sobre un papel soporte y está compuesto, en suspen-
sión acuosa, por un precipitado de metilen-ureas y los li-
25 gantes y coadyuvantes habituales para las composiciones de
estucado: agente dispersante, caseína, látex del tipo de
estireno-butadieno u otro; el material obtenido es un papel
de impresión que presenta, principalmente, propiedades de
30



1 opacidad, blancura y falta de brillo mejoradas, para un peso menor, con respecto a los papeles clásicos, en particular los papeles recubiertos con composiciones a base de caolín.

5 La comparación de un mismo papel soporte recubierto por una parte con la composición de la invención y por otra parte con una composición clásica a base de caolín permite, en efecto, poner en evidencia, a peso igual de la capa por unidad de superficie, un aumento de blancura apreciable en el caso del precipitado formol-urea. Las opacidades son muy
10 próximas en los dos casos, pero el efecto de un calanarado del papel es desfavorable, desde el punto de vista de las características ópticas, a la composición a base de caolín mientras que no modifica las características ópticas de la capa a base de precipitados de formol-urea.

15 Además, a proporción de ligante igual en peso, la resistencia al arrancado de las capas a base de precipitado formol-urea es superior o igual a la de las capas a base de caolín: a concentración volumétrica en pigmento igual, esta resistencia es superior en el caso de las capas a base de
20 precipitado formol-urea.

A título de ejemplo, se da más adelante la composición de un recubrimiento superficial que, entre otros, puede ser aplicado sobre un papel AFNOR IV: 100 partes de precipitado formol-urea, 15 partes de caseína, 10 partes de látex de es-
25 tireno-butadieno y 0,6 partes de dispersante, en suspensión en 293 partes de agua.

El contenido en materia seca de esta composición es aproximadamente igual al 30 % y su viscosidad Brookfield (eje nº 1, 100 vueltas/minuto) es de 80 centipoises.

30 A continuación describimos dos formas de fabricación,



1 con buen rendimiento, de un precipitado de formol-urea. La primera forma consiste en efectuar las operaciones siguientes, para obtener 355,3 g de precipitado:

5 Añadir 228 cm³ de agua y 1055 g de una solución de urea al 20 % (peso de urea seca 316,5 g) a 496,7 g de una solución de formaldehído, que por valoración da 30,2 % en peso de HCHO (peso de HCHO puro = 150 g) y cuyo pH ha sido ajustado a 6,2 mediante adición de una base 0,1 N, especialmente sosa. En estas condiciones, el pH de la mezcla es
10 de 8,8, la temperatura es de 20,4°C y la relación formaldehído/urea es de 0,47 en peso y de 0,95 en moles.

Dejar reaccionar los productos mezclados a la temperatura ambiente, con agitación moderada, durante 120 minutos; entonces el pH se hace igual a 8,0 y la temperatura igual a
15 23,6°C.

Agregar 2 litros de agua y 750 cm³ de ácido N, en especial ácido clorhídrico; esta dilución y esta acidulación engendran una elevación de la temperatura que alcanza un máximo igual a 31,3°C al cabo de unos 12 minutos.

20 Dejar reaccionar los productos, con agitación moderada, durante 60 minutos. Durante esta reacción el pH es aproximadamente igual a 1.

Filtrar y lavar el precipitado obtenido hasta neutralidad, a continuación secarlo principalmente en estufa ventilada a 100-105°C, hasta peso constante.
25

En estas condiciones se obtienen 355,3 g de precipitado, lo que representa 76,2 % del peso total inicial de urea y formaldehído.

30 La otra forma de fabricación, de rendimiento casi idéntico, consiste en efectuar las operaciones siguientes



1 para obtener 237 g de precipitado:

5 Agregar 80 cm³ de agua, 200 g de urea seca y 1,5 g de un agente dispersante a 353,4 g de una solución de formaldehído, que por valoración contiene 28,3 % en peso de HCHO (peso de formaldehído puro = 100 g) y cuyo pH ha sido
ajustado a 6,3 mediante adición de una base 0,1 N, en especial sosa. En estas condiciones, la relación formaldehído-urea es de 0,5 en peso y de 1,0 en moles.

10 Agitar el medio de reacción durante 10 minutos; la disolución de la urea va acompañada de una disminución de la temperatura hasta unos 6°C.

15 Añadir 27,4 cm³ de una solución de ácido 2 N, en especial ácido clorhídrico y agitar fuertemente la mezcla. Algunos minutos después de la acidulación se forma un precipitado blanco; la reacción es exotérmica y la temperatura alcanza unos 73°C al cabo de 9 minutos.

Enfriar una vez transcurrido este tiempo (9 minutos) la mezcla obtenida, vertiéndola en un gran volumen de agua fría.

20 Filtrar, lavar y secar el precipitado de forma análoga al método de fabricación ya descrito.

Así se obtienen 237 g de precipitado, lo que corresponde al 79 % del peso inicial de urea y formaldehído.

25 Debe entenderse que los diversos valores citados para esta forma de fabricación son susceptibles de experimentar modificaciones: en particular la granulometría del producto obtenido puede ser regulada actuando sobre las concentraciones, la temperatura y la agitación del medio en el momento de la acidulación.

30 El precipitado de metileno-ureas, obtenido principal-



1 mente por estos métodos de fabricación, se presenta en forma
 de pequeñas esférulas que manifiestan el fenómeno óptico de
 la cruz de Malta, análogo al que se observa en los granos
 de almidón nativos, de estructura estratificada. Las caracte-
 5 rísticas físicas de este precipitado son las siguientes:

- punto de fusión comprendido entre 235° y 250°,
- masa por unidad de volumen comprendida entre 1,00
 y 1,70 g/cm³,
- pH del punto isoeléctrico comprendido entre 4 y 7,
- 10 - proporción de nitrógeno (Kjeldahl) comprendida en-
 tre 30 y 38 %.

El índice de refracción de este precipitado está com-
 prendido entre 1,4 y 1,6; la tabla dada a continuación con-
 tiene el factor de reflexión difusa para dos precipitados,
 uno correspondiente a una relación molar de formaldehído/
 15 urea de 0,95 y el otro a una relación de 1,9; las medidas
 se han efectuado mediante un fotómetro Elrepho contrastado
 frente a MgO, tomando como factor de reflexión para el MgO
 el 100 %.

20 Longitud de onda má- xima en micras	Factor de reflexión difusa, %	
	Formaldehído/urea = 0,95	Formaldehído/urea = 1,9
0,420	98,0	95,9
0,461	98,1	96,3
0,492	98,6	97,0
0,534	98,7	97,4
25 0,570	98,9	97,7
0,620	99,1	98,1
0,680	99,2	98,3

30 Por otra parte, el índice de blancura medido en las
 mismas condiciones con un filtro R 457 es igual a 98,2 para



1 el primer precipitado y a 96,4 para el segundo.

Hay que señalar que estos precipitados de metilenurea pueden ser obtenidos igualmente por síntesis más directas, por ejemplo haciendo intervenir una reacción directa de óxido de carbono sobre amoníaco a alta presión, en presencia de un catalizador.

La invención se refiere además a un papel destinado especialmente a la impresión y fabricado por el procedimiento descrito anteriormente según la invención, estando cargado este papel de una capa de estucado superficial a base de un precipitado de metilenurea.

A título ilustrativo, damos a continuación la composición de un caldo de estucado, así como las propiedades del papel cuché obtenido.

El papel soporte de cuché puede ser, por ejemplo, un papel AFNOR IV y la composición ponderal del estucado superficial es la siguiente:

- 100 partes de precipitado de formol-urea,
- 15 partes de caseína,
- 10 partes de látex de estireno-butadieno,
- 0,6 partes de un agente dispersante,
- 293 partes de agua.

Remitimos a los dibujos del apéndice para apreciar las propiedades del papel cuché obtenido; en estos dibujos, la Figura 1 representa:

- una curva A que da la blancura (BL) del papel antes citado no calandrado, en función del peso seco (P) de la capa depositada (en g/m^2);

- una curva A_c que da la blancura del papel antes citado calandrado en función del peso seco de la capa deposi-



1 tada (en g/m^2);

- una curva B que da a título comparativo la blancura de un papel no calandrado obtenido por estucado, sobre un papel de soporte idéntico, con una composición clásica a base de caolín y a proporciones iguales de ligante en peso;

5

- una curva B_c que da la blancura de este último papel que ha experimentado calandrado.

Los calandrados se realizan mediante tres pasadas por la calandra "Ramisch" (2 toneladas).

10

Por comparación de estas curvas, se observa que el calandrado tiene una influencia muy débil sobre los papeles de la invención ya que las curvas A y A_c se confunden prácticamente. Igualmente, se observa un aumento de blancura apreciable, a peso de capa igual, en el caso de la utilización del precipitado de formol-urea como estucado.

15

La Figura 2 representa las curvas C, C_c , D y D_c que dan, en función del peso seco (P) de capa depositada (g/m^2), la opacidad (O) sobre fondo blanco de los cuatro casos de papeles antes citados.

20

Mediante estas curvas se observa que las opacidades son muy próximas para los papeles no calandrados estucados con el precipitado de formol-urea o con caolín. Pero el efecto del calandrado es ligeramente desfavorable para la composición a base de caolín, mientras que no modifica prácticamente las características ópticas del papel a base del precipitado formol-urea.

25

Además, los papeles estucados con un producto de carga a base de precipitado de formol-urea poseen una fuerte microporosidad pero igualmente una macroporosidad que puede ser elevada.

30



1 Por otra parte, la transparencia a los rayos ultra-
violetas de esta materia de carga permite obtener un ren-
dimiento elevado de los agentes de azulamiento óptico. Así
la composición de estucado puede constituir hasta el 1,5 %
5 en peso de la carga introducida.

Según una forma preferida de adición del agente de
azulamiento, este se fija a las metilen-ureas en el momento
de la fabricación de estas últimas.

La Figura 3 representa:

10 - una curva E que da en función de la longitud de
onda máxima el factor de reflexión difusa de un papel estu-
cado mediante 13,5 de un estuco a base de precipitado for-
mol-urea, sin azulante óptico;

15 - una curva E_A que da en función de la longitud de
onda máxima, λ , el factor de reflexión (FR) difusa de un
papel estucado mediante el mismo peso de un estuco a base
de precipitado formol-urea que contiene 0,87 % de azulante
óptico, respecto al extracto seco del baño de estucado;

20 - a título comparativo, las curvas F y F_A , análogas
a las curvas E y E_A para un papel con estucado a base de
caolín.

Estas medidas han sido efectuadas bajo iluminación
con xenón.

25 Mediante estas curvas se observa que, a peso igual de
la capa depositada, el azulante óptico es más eficaz cuando
la carga es a base de precipitado formol-urea.

Esta comprobación es confirmada por la Figura 4 que
representa:

30 - una curva G_{14} que da, en función de la proporción
de azulante óptico (PA) con relación a las materias secas



1 de los baños de estucado, el factor de reflexión difusa de un papel estucado con 14 g/m² de un estuco a base de precipitado formol-urea;

5 - una curva G₂₂ análoga, para un papel estucado con 22 g/m² del mismo estuco;

- a título de comparación, las curvas H₁₄ y H₂₂ análogas a las curvas G₁₄ y G₂₂, pero para una capa a base de caolín.

10 Estas medidas han sido efectuadas bajo iluminación de xenón, en presencia de un filtro R 457.

El azulante óptico es más eficaz en el caso del estucado a base de precipitado de formol-urea, siendo la diferencia tanto más importante cuanto más espesa es la capa.

15 A las características enumeradas, se agregan otras propiedades de los papeles de estucado a base de precipitado de formol-urea, como por ejemplo sus propiedades ignífugas, antiparasitarias y anticriptogámicas.

20 Además, observemos que los precipitados de formol-urea son materias relativamente económicas; esta ventaja es acentuada, debido a su escasa densidad en comparación con las cargas minerales que son de dos a tres veces más densas: a peso igual, la superficie eficaz estucada por estucos a base de precipitado de formol-urea es más elevada. Este factor es especialmente interesante en el caso de los papeles destinados a la impresión, para los que se busca un aligera-
25 miento para una opacidad dada.

30 Debe entenderse que esta invención no se limita a los términos de la descripción que precede sino que, por el contrario, comprende todas las variantes y mejoras al alcance del experto. En especial pueden aplicarse de forma idéntica



1 tica precipitados análogos obtenidos a partir de constituyentes
químicos similares, especialmente derivados de urea, tales como tiurea, biuret dicianmidado, guanidina, fenil, urea, etc. Estos productos pueden ser empleados en lugar de
5 urea o en mezcla con esta sustancia.

Así mismo, se puede sustituir en parte el formaldehído por otro aldehído.

En resumen la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

10

REIVINDICACIONES

15

1.- Procedimiento de fabricación de un papel para reproducción a partir de una materia fibrosa natural o sintética de un material, que reuna propiedades superiores de blancura opacidad en el espectro visible, transparencia a los rayos ultravioletas, estabilidad a la luz y al calor y ligereza, cuyo procedimiento se caracteriza porque se utiliza como producto de carga de dicha materia, un producto que contiene un precipitado insoluble pulverulento de metilen-ureas de bajo grado de polimerización.

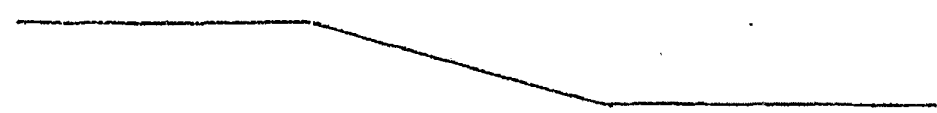
20

2.- Un procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de carga es aplicado a la superficie por recubrimiento de un caldo, que lleva en solución acuosa un precipitado de metilen-ureas, un agente dispersante y un ligante.

25

3.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PAPEL PARA REPRODUCCION".

30





1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria Descriptiva que consta de doce páginas
mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 7 de Febrero de 1973

5 BERNARDO UNGRIA
D.E.

10

13

20

25

30

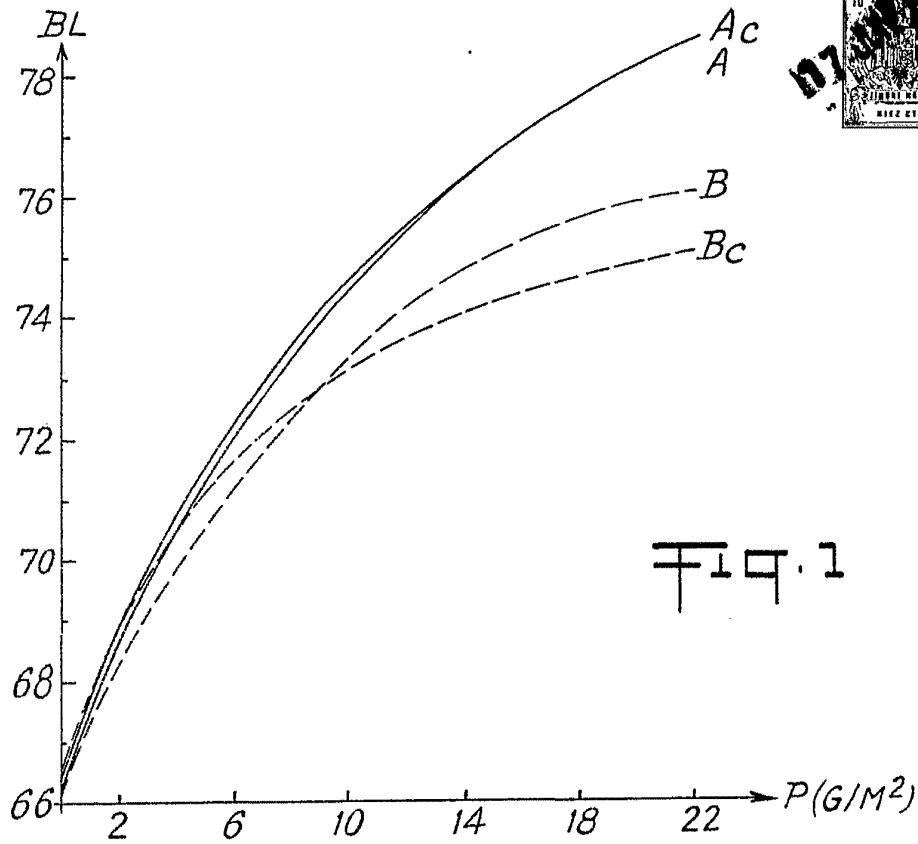


Fig. 1

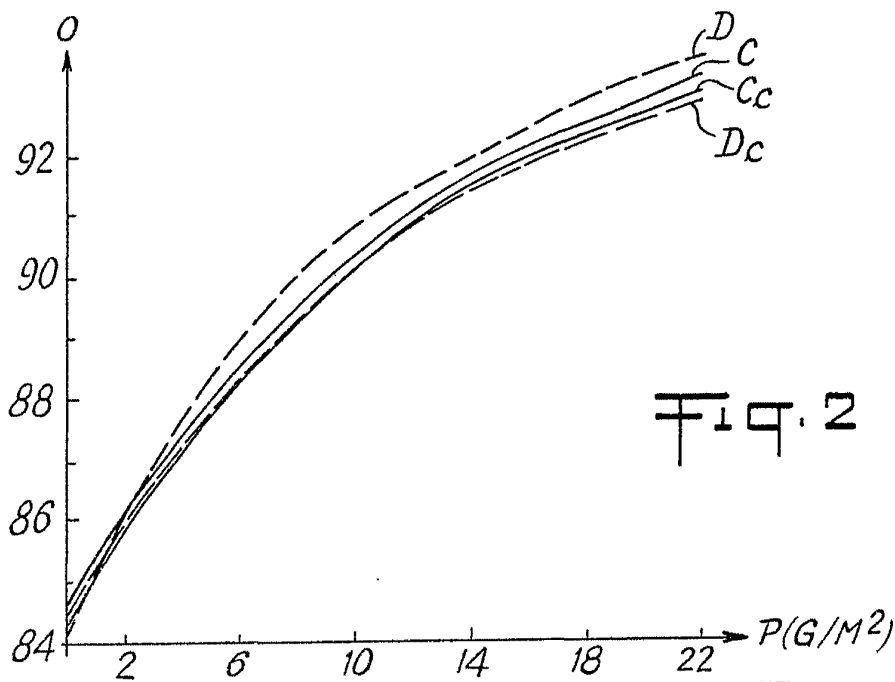


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 Febrero 1.973
BERNARDO HNGRIA
P-P.

A handwritten signature or initials in dark ink, located at the bottom right of the page.

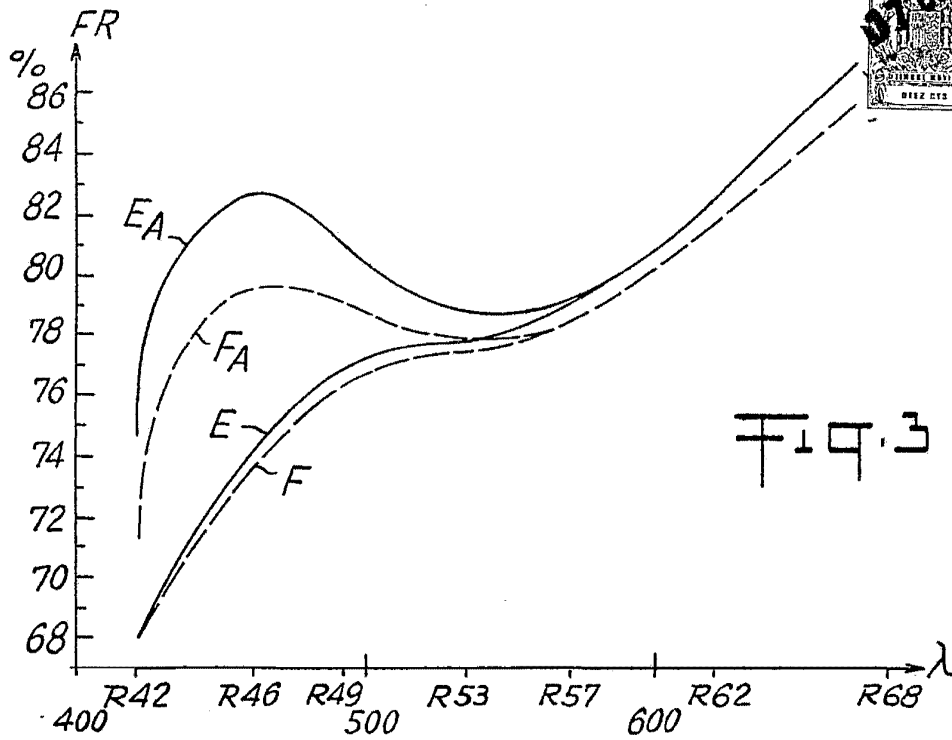


Fig. 3

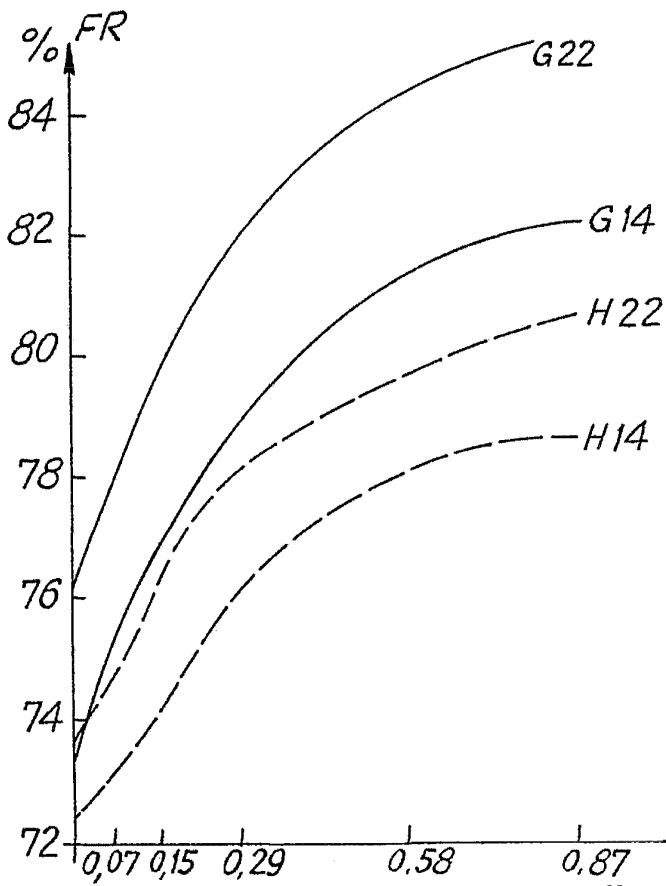


Fig. 4

ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 Febrero 1.973
BERNARDO, UNGRIA
P.P.