



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	452541	10 A1
12	FECHA DE PRESENTACION		20 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
75 31965	20 Octubre 1.975.	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	48 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D21H	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE RETICULACION DE LA CELULOSA.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BEGHIN-SAY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
59239 THUMERIES (Nord), Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Claude H. LESAS, Ing. Michel PIERRE, Ing.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ - ACEBO.		

La reticulación de las fibras celulósicas obtenidas a partir de pasta de papel o de hilas de algodón les aporta características nuevas, por ejemplo en lo que respecta a la absorción de agua. Los numerosos puentes creados entre los diferentes motivos anhidroglucosa de la cadena celulósica bloquean las posibilidades de enlaces interfibras, dan la rigidez a la fibra y aumentan por este motivo la capacidad de absorción de agua por capilaridad. El interés es evidente para productos como los pañales de niños, los tampones y las toallas periódicas.

Estas fibras inertes pueden por otra parte servir en papelería como material de relleno en la fabricación de láminas de guata de celulosa y productos similares. Al ser menos numerosos los enlaces, se consigue un producto menos sólido, pero también más flexible, más suave y más espeso. Acompañadas de latex, estas fibras podrían ser el producto de base para la fabricación de no tejido más flexible, más fofo, más absorbente.

Las fibras celulósicas reticuladas son conocidas desde hace largo tiempo (ver por ejemplo la patente francesa nº 892.799 de Westfälische Zellstoff y la patente americana nº 2.010.635 de J. Kantorowicz), pero los problemas técnicos planteados por su fabricación industrial han suscitado numerosos trabajos (ver por ejemplo las patentes americanas nº 3.224.926 de C. J. Bernardin y 3.440.135 de R. Chung y 3.700.549 de M. Och Domsjö). Las patentes americanas 3.224.926 y 3.440.135 describen procedimientos que exigen una etapa de impregnación —ya sea con el agente reticulante, o bien con el catalizador, una etapa de secado o de almacenaje cuya duración es muy importante (una noche, 16-48 horas), un desfibrado y un tratamiento térmico.

El empleo del formol, considerado en la patente americana nº 3.224.926 (col. 2, 1. 23-27) como agente reticulante menos caro y mas eficaz, no es aconsejable en la patente americana nº 3.440.135 (col. 7, 1. 55-57) como poco práctico puesto que es demasiado volátil.

La utilización de productos mas costosos que el formol y/o la duración excesiva de los tratamientos propuestos por estas patentes han impedido toda explotación industrial.

Igualmente es conocido tratar papeles o cartones por formaldehido (ver por ejemplo las patentes americanas nº 1.816.973 de J. Kantorowicz, nº 3.264.054 de R. Reinhardt y nº 3.310.363 de J. Russel), pero estos procedimientos tratan únicamente la mejora de las propiedades físicas de los papeles acabados y no permiten resolver el problema planteado por el tratamiento de fibras individualizadas.

La invención tiene como finalidad un nuevo procedimiento de reticulación de fibras celulósicas con ayuda de formaldehido, que no necesita ni etapa de impregnación, ni de envejecimiento. La duración total de tratamiento entre el momento en que la lámina de pasta es desfibrada y el momento en que las fibras reticuladas son recuperadas, no excede de un minuto.

La reticulación de la celulosa es una doble esterificación entre las funciones alcoholes primarios del o de los motivos anhidroglucosos de la cadena celulósica y un agente de reticulación, que puede ser el formaldehido o cualquier otro cuerpo capaz de liberar formaldehido, tal como polioximetileno, trioxano o los aminoplastos. Este puede ser igualmente un dialdehido tal como glioxal. Esta reacción química es catalizada por los ácidos (ácido de Lewis fuertes, pero tambien ácidos or-

gánicos de bajo peso molecular). El agente de reticulación puede igualmente ser la epíclorhidrina o cualquier otro epóxido, en cuyo caso una catálisis básica es necesaria. La reacción es igualmente función de las calorías aportadas. Aquí radica la principal dificultad: en efecto la celulosa es degradada por el calor y por los ácidos minerales así como por sus sales, sobre todo en caliente. Es preciso por tanto encontrar un compromiso delicado entre la concentración del ácido y la temperatura utilizada.

Esta reticulación puede también efectuarse en fase líquida al igual que en fase vapor.

En la fase líquida se distinguirá el procedimiento de "baja concentración" (pocas fibras en mucho líquido) y los procedimientos de "alta concentración" obtenidos

- ya sea pulverizando sobre la fibra la cantidad mínima de productos reactivos,

- o bien exprimiendo los reactivos superfluos de una lámina que previamente se ha impregnado dejándola templar en el líquido.

Diversos estudios realizados muestran que con un producto muy barato como la pasta de papel, la reacción en fase líquida a baja concentración no es concebible industrialmente. Este procedimiento tiene la ventaja de asegurar una excelente repartición de los reactivos y permite hinchar las fibras celulósicas, sobre todo si se utiliza agua o ácido fosfórico como disolvente, (ambos agentes de hinchamiento de la celulosa).

La reacción es intralaminar, pero el producto resultante, de aspecto fieltroso, difiere de los obtenidos a partir de fibras secas y planas.

En efecto el agua tiene una gran influencia sobre la

reacción: es preciso menos del 18% de agua para tener fibras planas. El tratamiento se realiza en superficie. Las fibras después del secado papalero (a presión) permanecen individualizadas.

5

Es por esta razón que se prefiere trabajar en medio disolvente (acetona, dioxano, e incluso ácido acético). Así pues, en acetona a reflujo, según el grado de reticulación deseado, la reacción durará de 30 segundos a 10 minutos.

10

Sin embargo, las cantidades de disolventes a manipular son considerables. Las mezclas disolvente, catalizador, implican además regeneraciones costosas.

A título indicativo, dejando las fibras 10 minutos a reflujo y a las concentraciones siguientes:

15

fibras	formol	ácido HCL	agua	acetona
5%	4%	4,9%	9,5%	76,6%

se obtiene una absorción de agua de 31 g/g de pasta. Esta absorción es medida así:

20

Se prepara una forma de 5 g de pasta que se prensa durante 2 minutos con 3,5 kg/cm². Esta forma a continuación es secada durante 2 horas en estufa a 105°C.

Según el avance de la reacción, la forma será mas o menos espesa. Se podrá medir la fofez.

25

La forma a continuación se coloca en un cestillo cilíndrico de fondo cónico de chapa metálica tramada de 6 cm de diámetro y de 13 cm de altura. Se temple este cestillo, cerrado, en un recipiente bastante alto que contiene 1 litro de agua durante 3 minutos. Se escurre durante 1 minuto. Se mide la cantidad de agua faltante. A título indicativo una lámina de papel no tratada absorbe entre 3 y 5 g de agua por gramo de pasta.

30

La fase vapor es igualmente un excelente método de

repartición del reactivo en la materia.

Pero la naturaleza del producto a tratar y las temperaturas puestas en práctica excluyen la utilización del ácido clorhídrico u otro ácido fuerte como catalizador.

5 El empleo de ácidos orgánicos de bajo peso molecular resulta necesario. Ejemplo: ácido fórmico, acético. Las reacciones son mas largas. Las fibras no son deterioradas, pero las regeneraciones y las pérdidas en ácido son costosas. En efecto, se puede pensar que el ácido reacciona sobre la celulosa.
10 Las absorciones generalmente registradas varían entre 27 y 29 g/g.

Para que el procedimiento sea rentable, son precisos baños de formulación barata y una utilización de reactivos en cantidades mínimas, a fin de evitar las regeneraciones.

15 Aparentemente, el método que consiste en impregnar la lámina de pasta debería permitir una impregnación de las capas internas de la fibra. Sin embargo, se ha encontrado que la impregnación de las capas internas no era no solo necesaria, sino incluso no favorable.

20 La velocidad de reacción es enormemente acelerada con la elevación de la temperatura, pero la naturaleza misma del producto se opone a esta elevación rápida. En efecto, es bastante difícil recalentar un producto fibroso tal como la celulosa.

25 La Entidad solicitante ha imaginado por tanto llevar a cada fibra por separado las calorías necesarias para la reacción. Para ello, ha utilizado el dispositivo empleado para el transporte neumático por aire caliente. Se ha comprobado así que las reacciones podían ser extremadamente rápidas (del orden de 1 a 10 segundos). Al desplazarse la celulosa en el aire a
30 200°C durante una decena de segundos no sobrepasa apenas los

50°C en la superficie y no es por este motivo alterada.

5 El procedimiento según la invención se caracteriza porque la pasta de papel es desfibrada, aireada y después expuesta a una mezcla reactiva en forma de niebla o de vapor que contiene formaldehído en proporción de 1 a 6% con respecto al peso de pasta, un catalizador, ácido clorhídrico al menos en estado de trazas, y un tercer cuerpo, ácido fórmico, después las fibras son introducidas en una corriente de aire caliente a 180°C aproximadamente, durante algunos segundos, y finalmente, son separadas de los efluyentes gaseosos.

10 Según una característica de la invención, la mezcla reactiva comprende ácido fórmico en una proporción inferior al 50% del total. La reacción es posible sin ácido fórmico, pero se comprueba en la práctica que para conseguir una reticulación correcta, es preciso emplear más ácido clorhídrico y formaldehído. Se elimina así un riesgo de degradación más importante de la fibra, lo que le confiere una coloración marrón o gris. Además, en ausencia de ácido fórmico, el formaldehído es más volátil y la reacción más difícil de conducir.

20 Conviene por tanto dosificar la cantidad de catalizador, muy agresivo sobre la celulosa a estas temperaturas.

25 Combinando una repartición fina y uniforme del reactivo y un secado neumático, se puede por tanto realizar una reticulación barata, rápida, puesto que es del orden de algunos segundos y de una realización fácil. Según las condiciones de partida, y para aumentar todavía la velocidad de reacción, las fibras pueden ser precalentadas antes de recibir el reactivo. Se puede en particular aprovechar el desprendimiento de calor provocado por el desfibrado. Según este procedimiento, la reticulación es muy pulsada, puesto que se alcanzan absorciones de

30

33 g/g.

Para lograr ésto, se ha empleado una mezcla de formal al 33%, de ácido fórmico al 80%, de ácido clorhídrico al 37% y de agua.

5 Cada etapa del procedimiento tiene una gran importancia sobre el estado final.

Se desfibra en seco la pasta de papel; esta pasta podrá contener tensoactivos para ayudar al desfibrado. Es preciso obtener fibras perfectamente individualizadas, exentas de grumos, de 1 a 3 mm de longitud y de 8 a 10 μ de espesor. Si estas fibras son amalgamadas o poco aireadas, se las enviará a una violenta corriente de aire de modo a hinchar artificialmente su volúmen.

15 Sobre estas fibras aireadas, se provoca el depósito muy uniforme de una mezcla reaccional (por ejemplo, se condensan los reactivos gaseosos o se les pulveriza) hasta llevar la fibra a valores de sequedad comprendidos entre 70 y 80%.

20 De la aireación de las fibras en el momento de la pulverización, dependerá la repartición mas uniforme posible del reactivo.

El grosor de las gotitas de la niebla influencia la velocidad y la calidad de la reticulación. Las cantidades retenidas para la mezcla se sitúan:

25	formaldehido	1 a 6%	en peso/pasta
	ácido clorhídrico	trazas al 2%	"
	ácido fórmico o acético	0 a 12%	"
	agua	2 a 19%	"

30 Las fibras humectadas son entonces tomadas en un secador neumático, donde la temperatura del aire pueda estar comprendida entre 80 y 250°C.

Estas fibras son de nuevo cicladas a la salida para separarlas de los efluyentes gaseosos.

Puede ser necesario tomarlas en una corriente de aire caliente para lavarlas de las trazas de productos restantes.

5 La cantidad de ácido clorhídrico es muy importante. Un exceso se manifiesta por un amarilleo de las fibras, ocasionando una degradación.

A 180°C una cantidad mínima deberá ser empleada (entre 0,1 y 0,2% con respecto al peso de pasta).

10 Su presencia es sin embargo indispensable para obtener una reacción rápida. (Se podrá sustituirle por una de sus sales, tales como el cloruro de amonio).

15 Inversamente el ácido fórmico no es indispensable para la reacción, pero la calidad de producto no es ya la misma, en particular para la absorción. Es en presencia de ácido fórmico cuando se consiguen las absorciones mas elevadas. Su misión parece ser la de servir a la vez de agente catalítico débil, de vector para el formaldehído sobre la fibra, y por último de agente de hinchamiento.

20 Igualmente se comprueba que es posible diluir la mezcla con agua. Las cantidades serán sin embargo bastante limitadas, so pena de ver disminuir las propiedades deseadas.

25 La figura única anexa muestra esquemáticamente a título de ejemplo los elementos de una instalación que permite la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

30 El rodillo de pasta 1 se desenrolla, y la pasta es admitida en el escarpador 2 para ser allí desfibrada, pasa al ciclón 3 para ser allí secada y aireada y eventualmente recalentada, y después entra en la cámara de pulverización 4 donde es rociada de una mezcla de reactivos líquidos. De allí, se intro-

duce en la cámara tubular de reacción 5 al mismo tiempo que una corriente de aire caliente 6. Por último, la pasta es separada en el ciclón de separación 7 y sale por 8 mientras que el aire y los efluyentes salen por 9.

En este ejemplo se parte de pasta en rollo, pero esta forma no es evidentemente la única posible. Ventajosamente se utilizará una pasta pretratada por tensoactivos para el desfi-brado, si ello es necesario.

Ejemplos. Todos los secamientos flash han sido hechos a 180°C durante 2,5 segundos.

Producto pulve-rizado (la mezcla pulverizada represen-ta el 20 al 25% del peso de la pasta).	Calor de la pasta después del tra-tamiento.	Absorción	Observaciones
Mezcla formaldehido 20% ácido clorhídrico 12% agua 68%	Pardo oscuro igual negrura	29 g/g	
Mezcla formaldehido 19,5% ácido fórmico 28% agua 52,5%	fibras blancas	15 g/g	Queda producto reaccional so-bre la fibra, probablemente un formato.
Mezcla formaldehido 19% ácido fórmico 27,7% ácido clorhídrico 0,8% agua 52,5%	fibras blancas	33 g/g	

<p>Mezcla formol acuoso ácido clorhídrico Iguales cantidades que anteriormente sin el ácido fórmico.</p>	<p>fibras ligera- mente amarillas</p>	<p>30 a 31g/g</p>	
<p>formol acuoso 18% ácido fórmico 27,5% NH₄Cl 4,4% agua 50,1%</p>	<p>fibras amari- llas.</p>	<p>31 g/g</p>	<p>Optimalizando la cantidad de catalizador, se debe obtener fi- bras blancas.</p>

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de reticulación de la celulosa, por formación de puentes entre moléculas por medio de formaldehído, caracterizado porque la pasta de papel es desfibrada, aireada y después expuesta a una mezcla reactiva en forma de niebla o de vapor que contiene formaldehído en proporción de 1 a 6% con respecto al peso de pasta, un catalizador, ácido clorhídrico al menos en estado de trazas, y un tercer cuerpo, ácido fórmico, después las fibras son introducidas en una corriente de aire caliente a 180°C aproximadamente durante algunos segundos y finalmente, son separadas de los efluyentes gaseosos, no excediendo la duración total del procedimiento de un minuto.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla reactiva comprende ácido fórmico en una proporción inferior al 50% del total.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla reactiva comprende ácido fórmico en una proporción inferior al 12% con respecto al peso de pasta.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla reactiva comprende ácido clorhídrico en estado de trazas hasta el 2% con respecto al peso de pasta.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la velocidad de la corriente de aire está comprendida entre 1 y 20 m/segundos.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las condiciones de la reacción pueden ser mantenidas de 1 a 10 segundos, preferentemente de 2 a 3 segundos.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pasta desfibrada puede ser precalentada.

5 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de la corriente de aire puede estar comprendida entre 80°C y 250°C, preferentemente entre 170 y 180°C.

10 9.- Procedimiento de reticulación de la celulosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 OCT. 1976

BEGHIN-SAY.

L. GOMEZ ACEBO Y MUEY
c. n. Firmador L. Gacia Forcadades



