

227260



PATENTE DE INVENCION

SC.1268 - HYDROFUGATION DES PAPIERS PEINTS.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento perfeccionado para la obtención de papeles pintados".

=====

Solicitante : SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC,
entidad francesa, residente en 21 Rue Jean
Goujon, París, Francia.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento destinado a perfeccionar la resistencia de los papeles pintados, al agua, a las manchas y a los lavados sin perjudicar ni su aspecto ni la estabilidad de sus colores.

5. El tratamiento de los papeles pintados es una operación que exige ciertas precauciones. En efecto, en primer lugar es indispensable que el tratamiento efectuado no altere ni la resistencia mecánica del papel, ni, sobre todo, el aspecto, con frecuencia muy sombreado de este



último.

Además, el empleo de disolventes es a menudo prohibitivo en la fabricación industrial de los papeles pintados, de modo que es en efecto indispensable poder trabajar en fase acuosa.

Por último, el tratamiento efectuado con objeto de mejorar la superficie decorativa de un papel pintado no debe perjudicar la afinidad de la otra superficie con respecto a los adhesivos acuosos a base de almidón, dextrina etc. habitualmente utilizados para la colocación del papel.

Todas estas condiciones imperativas no han permitido obtener hasta ahora un resultado plenamente satisfactorio mediante un tratamiento que dá a los papeles una resistencia satisfactoria al agua, y a las manchas o suciedades diversas (cuerpos grasos sólidos o líquidos, tinta, confituras, vino, etc.) aun cuando pasado cierto tiempo de empleo, los papeles pintados se llenan de manchas y de rozaduras antiestéticas. Por lo general, no se pueden hacer desaparecer tales manchas frotándolas simplemente con un trozo de tejido o con una esponja empapada en un disolvente o en una solución detergente, porque los papeles mismos así como los colores que llevan impresos resisten mal esta acción abrasiva o disolvente.

Se ha descubierto ahora y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, en cuya realización ha colaborado Mr. León François ORSINI, que si se ponen los papeles pintados, antes de su colocación, en contacto con una solución acuosa de triformiato de



aluminio y luego, de preferencia, después de secado, con una emulsión acuosa, obtenida por medio de un emulgente iónico de un organopolisiloxano de relación R/Si comprendido entre 1 y 2,5, se obtienen unos papeles pintados, que una vez secos y colocados, presentan una excelente resistencia al agua y a las manchas y soportan además con facilidad los lavados. X

45. La concentración de la solución acuosa de triformiato de aluminio empleada es, por lo general, poco elevada, del orden de 0,5 a 5% y de preferencia de 1 a 3%, los porcentajes relativos al triformiato de aluminio hidratado de 3 moléculas de agua. La cantidad de sal de aluminio depositada sobre el papel puede variar en general de 0,1 a 2 gramos por metro cuadrado.

55. Por lo que se refiere a los organopolisiloxanos empleados en emulsión acuosa, pueden ser de naturaleza variada: aceites, resinas o gomas empleadas separadamente o en asociación. El término "organopolisiloxanos" debe comprenderse como designando tanto los organopolisiloxanos propiamente dichos como los compuestos organosilícicos que contienen a la vez una uniones -Si-O-Si y unas uniones -Si-Si tales como se describen, por ejemplo, en la patente francesa 1.081.726.

60. La elección del producto que mejor convenga, dependerá del papel tratado: ensayos preliminares simples permitirán determinar fácilmente el organopolisiloxano a utilizar de preferencia.

65. De un modo general, se ha comprobado que, para obtener un efecto óptimo, es preferible depositar sobre el papel pintado una cantidad de organopolisiloxano del

70.



orden de 0,5 g. por metro cuadrado.

Los agentes emulgantes iónicos empleados para preparar las emulsiones organopolisiloxánicas son de preferencia los estearatos u oleatos de una base orgánica, por ejemplo, el oleato o el estearato de morfolina o de trietanolamina que se descomponen fácilmente en contacto del triformiato de aluminio previamente depositado sobre el papel.

Con los papeles pintados de buena calidad tanto desde el punto de vista del papel soporte como el de decoración, el tratamiento según queda indicado permite obtener de golpe el resultado requerido. Para los papeles pintados de calidad más inferior, puede hacerse que la distribución del compuesto organosilícico no sea uniforme y provoque manchas o cercos sobre el papel. Se ha descubierto que este inconveniente desaparecería si, antes de ponerle en emulsión, se diluye el polisiloxano por medio de un disolvente orgánico tal como por ejemplo, esencia mineral, white-spirit, hidrocarburos aromáticos, disolventes clorados, o si se añade a la emulsión dispuesta para su empleo butanol o titanato de trietanolamina, o también combinando estos dos medios.

La solución de triformiato de aluminio y la emulsión de polisiloxanos se aplican de preferencia sobre la única superficie decorativa, por ejemplo por medio del rodillo o de la pistola, lo cual preserva la superficie destinada a ir pegada. También se puede impregnar el papel, por ejemplo, al temple, por medio de dos líquidos de tratamiento sucesivamente y es sorprendente comprobar que la superficie no decorativa admite también la cola durante el pegado y que el papel se adhiere de modo



105. satisfactorio al soporte después de la colocación. Por lo general es preferible proceder a un secado entre el tratamiento con triformiato de aluminio y el tratamiento con compuesto polisiloxánico. Todas estas operaciones son corrientes en la fabricación industrial de los papeles pintados.

110. El triformiato de aluminio puede incorporarse sin inconveniente alguno a los baños de templear y de impresión en el curso de la fabricación del papel pintado, lo cual tiene la ventaja de suprimir una operación suplementaria. Lo esencial es que el triformiato haya estado depositado sobre las capas decorativas antes de haber sido impregnada la superficie del papel por la emulsión de los poli-
115. siloxanos.

120. Los papeles pintados obtenidos según la presente invención poseen un aspecto prácticamente invariable y están, particularmente, desprovistos de la apariencia brillante que poseen los papeles tratados con ciertas composiciones a base de aceite de pescado o de resinas sintéticas.

Además, su resistencia al agua, a las manchas y a los lavados son excelentes y para comprobarlas se han efectuado los ensayos siguientes:

125. a) resistencia al agua:

Ensayo con el pluviogeno (Spray Test ASTM D 583-50 T). La escala utilizada varía de 0 a 100. El valor 0 corresponde a una hidrogenación nula, el valor 100 a un chorreo perfecto.

130. b) resistencia a las manchas:

Este ensayo corresponde en las condiciones de



- empleo, a la proyección de un producto que deja una mancha profunda sobre el papel por ejemplo, tinta). Consiste en depositar una gota de tinta sobre el papel a
135. examinar. Después de un minuto de contacto se retira el líquido no absorbido con ayuda de, por ejemplo, un papel secante y se frota el papel con una esponja empapada en agua a la que se añade un detergente o un disolvente hasta que desaparece la mancha, parando la operación tan pronto como el papel o los colores se alteren. Se nota el aspecto del papel en este momento: manchado o no manchado.
- 140.

c) resistencia a los lavados

- Este ensayo está destinado a medir la resistencia del papel y de los colores que lleva aplicados, a lavados repetidos con agua. Consiste en frotar el
145. papel pintado examinado, con ayuda de una esponja empapada en agua hasta que se altere el papel. Se nota el número de pasos de la esponja sobre el papel para alcanzar este estado. Este número está también, evidentemente, en relación con la resistencia mecánica del papel y la solidez de los colores que le han sido aplicados. Valores de, por lo menos 60 se consideran como buenos.
- 150.

- Los ejemplos siguientes dados a título indicativo, pero no limitativo, están destinados a ilustrar diferentes modos de ejecución del invento; las partes, salvo indicación en contrario, se entienden en peso; cuando se mencionan partes en volumen se quiere dar a entender las partes en peso en la relación de los litros a
- 155.
160. los kilogramos.



EJEMPLO 1.

165. Dos muestras de papeles pintados de buena calidad se impregnan con el rodillo, sucesivamente con una solución de triformiato de aluminio a 26 g. por litro de producto cristalizado a 3 moléculas de agua, luego, después de 30 minutos de secado, con una emulsión metilopolisiloxánica obtenida mediante dispersión de 500 partes de aceite metilopolisiloxánico de viscosidad 300 cst. a 25° en 500 partes de agua con ayuda de 15 partes de oleato de morfolina; esta emulsión se diluye con agua en el momento de su empleo para ponerla a una concentración de 12,5 g./litro. Los papeles tratados se exponen a la atmósfera hasta la sequedad.

175. Se comprueba que el aspecto de las muestras no se modifica por el tratamiento; tienen después de tratamiento una resistencia al agua de 90 y una resistencia a los lavados de 90 a 115; son "no manchados" al ensayo de resistencia a las manchas. Unas muestras de los mismos papeles no tratados tienen una resistencia al agua nula y una resistencia a los lavados de 2 a 5; son "manchados" en el ensayo de resistencia a las manchas.

180. Unas muestras de papel de calidad media tratados como se ha descrito anteriormente, tienen las mismas resistencias al agua, a las manchas y a los lavados que los papeles precedentes. Sin embargo, el tratamiento según 185. la presente invención hace aparecer en su superficie cierto número de manchas o cercos que los hacen inadecuados para su empleo.

EJEMPLO 2.

190. Se prepara del modo siguiente una emulsión de



- aceite metilopolisiloxánico: 350 partes de aceite metilopolisiloxánico de viscosidad 350 cst. a 25° se diluyen en el mismo peso de esencia mineral hirviendo entre 93 y 114° y el conjunto se emulga en 300 p. de agua por medio de 20 p. de oleato de morfolina. Se diluyen 175 partes de esta emulsión con 400 partes de agua. A la emulsión diluida obtenida se añaden 425 partes de una solución acuosa conteniendo 60 partes de titanato de trietanolamina. Se obtienen así 1000 partes de una emulsión que contiene 6% de metilopolisiloxano y el mismo porcentaje de titanato de trietanolamina.
- 195.
- 200.

- Ocho muestras de papeles pintados de una gama extensa de calidad se impregnan primero con una solución acuosa de triformiato de aluminio a 26 g. por litro, se secan en 30 minutos a temperatura ordinaria, después se impregnan con la emulsión de metilopolisiloxanos preparada como queda descrito.
- 205.

- Todas las muestras tienen después de secado el mismo aspecto que antes del tratamiento y están, en particular, exentas de toda mancha; la resistencia al agua es de 80 - 90 y la resistencia a los lavados de 90 - 170, son todos "no manchados" al ensayo de resistencia a las manchas.
- 210.

- Las muestras impregnadas encoladas por la superficie no decorativa con una cola de dextrina y aplicadas sobre un soporte se adhieren de modo satisfactorio para este último.
- 215.

EJEMPLO 3.

- Se utiliza una resina organosilícica de relación CH_3/Si igual a 1,5 y que contiene unas uniones -Si-O-Si-
- 220.



y unas uniones -Si-Si-.

225. 700 partes en volumen de una solución a 50% de resina en una esencia mineral hirviendo entre 93 y 114° se emulgan en 300 partes de agua por medio de estearato de morfolina. Se diluye la emulsión a 6% y se la añade el mismo porcentaje de titanato de trietanolamina.

230. Se tratan, según el modo operatorio del ejemplo 2, ocho muestras de los mismos papeles pintados. El aspecto y las resistencias de los papeles tratados son los mismos que en el ejemplo precedente.

EJEMPLO 4.

Se utiliza una emulsión de aceite y de resina metilopolisiloxánica obtenida de la manera siguiente:

235. Una mezcla de 500 partes de resina metilopolisiloxánica de relación $CH^3/Si = 1,5$ en solución a 70% en el tolueno de 333 partes de aceite metilopolisiloxánico de viscosidad 300 cst. a 25° y de 100 partes de esencia mineral hirviendo entre 93 y 114° se emulga en 266 partes de agua con ayuda de 20 partes de ácido oléico y de 6,6 partes de morfolina. La emulsión, que contiene 55,7% de producto organosilícico, se pone a 35% por dilución con agua.

240. A 360 partes de emulsión a 35%, se añade una solución de 120 partes de titanato de trietanolamina en 1520 partes de agua. Se obtiene así una emulsión que contiene 6,3 % de compuestos organosilícicos y 6% de titanato de trietanolamina.

250. Tratando dos muestras de papel pintado con esta emulsión, según el modo de operar de los ejemplos 2 y 3, se obtienen papeles que tienen un aspecto y unas resis-



tencias al agua, a los lavados y a las manchas análogas a las que se han comprobado en los dos ejemplos precedentes.

N O T A

255. 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. También
260. se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 13 de abril de 1955, nº 689.529, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento
265. y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento perfeccionado para la obtención de papeles pintados"; caracterizándose por lo siguiente:

270. 1ª.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de papeles pintados, que los hacen resistentes al agua, a las manchas y a los lavados, caracterizándose porque se les trata sucesivamente con una solución acuosa de triformiato de aluminio, luego de preferencia, después de secado, con una emulsión acuosa de organopolisiloxanos de relación R/Si comprendida entre 1 y 2,5 obtenida con ayuda de un emulgante iónico secándose los
275. papeles así tratados.

280. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose por los puntos siguientes, tomados aisladamente o en combinación: a) el tratamiento con triformiato de aluminio se efectúa en el curso de la fabricación del papel pintado; b) el emulgante iónico es

13



el estearato o el oleato de morfolina o de trietanolamina;
c) el compuesto organopolisiloxánico se diluye, antes de
ponerle en emulsión, por medio de un disolvente orgánico;
d) a la emulsión dispuesta para su empleo se le añade
285. titanato de trietanolamina en proporción de 20 a 100%
con relación a los polisiloxanos contenidos.

3º.- Procedimiento perfeccionado para la obten-
ción de papeles pintados; tal y como queda substancial-
mente descrito en la presente memoria, que consta de once
290. hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAR. 1956

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
R. P.