

312838



PATENTE DE INVENCION

Caso II.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO E INSTALACION PARA LA FABRICACION
DE PAPELES PINTADOS POLICROMADOS".

Solicitante: NOBEL-BOZEL, entidad francesa, residente en:
67, Boulevard Haussmann, PARIS, 8e., Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la fabricación de papeles pintados lavables y más especialmente los que han sufrido operaciones de impresión.

5. Se conoce el procedimiento normal de impre-



sión de los papeles pintados. Se recordará tal procedimiento haciendo referencia al dibujo adjunto que representa esquemáticamente, una instalación de impresión de papeles pintados:

5. El papel utilizado (1) denominado generalmente "soporte tintado" experimenta, por regla general, una primera operación en (2) que comprende la aplicación de un color uniforme de fondo. Este se obtiene mediante una máquina entintadora de cualquier tipo conocido, tal como una entintadora de tampón impresor o del tipo de lámina de aire o de cepillos. El papel recubierto o no, con la capa de fondo sufre después en (3) un secado y luego pasa a la fase siguiente indicada en su conjunto por la referencia general (4),
10. siendo esta fase, la fase de aplicación de las impresiones en uno o varios colores. El papel se recoge en (5) para ser enviado al secado.
- 15.

- La puesta a punto de una composición de tinta de impresión es muy delicada porque el aglutinante que debe comprender, tiene que asegurar a la vez un pegado perfecto de los pigmentos, conservar una viscosidad adecuada y conferir cualidades reológicas satisfactorias para la capa de impresión. Se dice de estos colores que deben ser "grasos y fluidos".
- 20.
- 25.

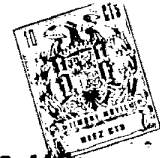
- Los agentes que mejor convienen a dicho efecto son almidones inflados a la sosa, caseinatos de amonio o también féculas especiales, particularmente de ésteres y de éteres de almidón de larga cadena.
- 30.

312038

- 3 -



- La viscosidad de estas composiciones es elevada y su particularidad reside esencialmente en la aptitud que tiene para fijar bien los colorantes y "redondearse" de por sí; se dice de ellos que son "grasos".
5. Ahora bien, papeles pintados fabricados de este modo no tienen resistencia alguna al frotamiento húmedo.
- Ya se han propuesto cierto número de procedimientos y de técnicas para dar resistencia al agua, a los revestimientos (pinturas, impresiones) de tales papeles. Por regla general, se obtiene una buena resistencia al agua aplicando, después de secado del papel pintado, un tratamiento de superficie que consiste en depositar ya sea una película protectora, tal como un latex, como los latex acrílicos, caucho natural, polímeros de ésteres vinílicos, de estirenos-butadienos, de cloruros de vinilideno, o sea emulsiones de cera, o sea de siliconas o sea hasta una capa de un agente (tal como glioxal) que reaccione con la caseína o el almidón, de un modo comparable a un tanado, a fin de conferir a la capa depositada sobre el papel una insolubilidad, o ya sea también eligiendo prudencialmente el aglutinante entre los éteres glicólicos de la celulosa o del almidón y aplicando una capa de una sal capaz de combinarse y de insolubilizar el resto ácido. Lo mismo sucede cuando se recurre a los alginatos.
10. Estos procedimientos presentan el mayor inconveniente de necesitar una doble mano de obra y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



12 MAY. 1985

de provocar un aumento considerable de "roturas" de fabricación, lo cual los hace dispendiosos y obstaculizan su generalización en su aplicación a la industria, de los papeles pintados lavables.

5. Por otra parte, se ha pensado introducir en los baños que sirven para la aplicación de las capas de fondo, unos elementos capaces de dar a estas capas una capacidad de lavado al agua. Los resultados obtenidos han dado satisfacción. No sucede lo mismo cuando se desea aumentar la resistencia al agua de las impresiones. En efecto, los aglutinantes utilizados a base de caseína o de almidón no degradado, son muy alcalinos y excesivamente reactivos con ciertos agentes como el glioxal, los resorcinolformoles provocando no tan solo una gelificación inmediata, sino también modificaciones en la tonalidad de los colores. Si bien la incorporación de tales agentes en las tintas de impresión provoca el espesamiento o la gelificación perjudicial que necesita una transformación tal de la composición que no confiere tampoco la misma pureza y la misma opacidad a los dibujos. La imposibilidad de mantener de un modo estable los colores alcalinos, y por tanto fluyentes es de ello responsable sin duda alguna.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- La Sociedad solicitante ha descubierto el medio de resolver todas estas dificultades y de obtener directamente, después de la fase de impresión, la fijación de los tintes o matices impresos a la vez que los hace aptos para que puedan lavarse.
- 30.



- Haciendo referencia de nuevo al dibujo adjunto, el procedimiento del presente invento consiste en introducir el papel húmedo procedente de la fase (4) en un recipiente o recinto (6) en el que se pulveriza una composición susceptible de gelificar inmediatamente la tinta coloreada aplicada en (4).
- 5.

- Entre las composiciones que son convenientes para este efecto, se puede citar el glioxal, las composiciones del tipo formofenólicas (tales como de resorcinol-formol) y aldehidofenólico o del tipo urea-formólica y urea aldehídica o sus similares.
- 10.

- Se podría pensar que la aplicación de un tal agente sobre dibujos aún húmedos provocaría su degradación por "delitage" o la formación de rebabas y/o de jaspeados de chorreo. Ahora bien, se ha comprobado que, utilizando el procedimiento objeto de la presente invención se obtenía después de secado del papel en condiciones normales, una alta resistencia al agua, ninguna modificación del tono del color aplicado y ningún deterioro o alteración del contorno de los dibujos.
- 15.
- 20.

- Examinando más cerca la acción del reactivo pulverizado sobre el papel húmedo e impreso, y particularmente la acción del glioxal, se observa que éste establece inmediatamente el color húmedo gelificándole lo cual explica la obtención de capa en los dibujos no deteriorados y perfectamente lavables.
- 25.

30. Según otras características del invento:



- Se depositan por lo menos 0,5 g y a todo más 20 g de glioxal por metro cuadrado poniéndose este producto en forma de una solución acuosa;
5. - La solución acuosa de glioxal puede ser una solución concentrada o diluída;
- La solución de glioxal puede comprender o no un plastificante;
- El plastificante se elige entre los
10. que presentan una reducida solubilidad en el agua;
- La solución de glioxal se dispersa en una emulsión vinílica, vinil-acrítica, acrílica, de estireno-butadieno, o en otro sistema elastómero compatible con el glioxal;
15. - Cuando la solución de glioxal contiene un plastificante, las proporciones relativas de este último con relación al glioxal, pueden variar en una gran medida, por ejemplo de 80 : 20 a 20 : 80 dándose estas relaciones para materias secas;
20. - Se efectúa la pulverización a presión a temperaturas que varían de 1 a 90°C. y de preferencia próximas a 20°C.
- La concentración de utilización de la solución puede variar entre 5 y 60%, pero de preferencia entre 10 y 40%.
25. - La tinta de impresión contiene de preferencia, como agente aglutinante, una fécula inflada a la sosa o dispersada en el agua, o un caseinato amoniacal o cualquier otro aglutinante natural, artificial o sintético susceptible de reac-
- 30.

342838

- 7 -



cionar con el glioxal y de preferencia, susceptible de gelificarse muy rápidamente en presencia de glioxal.

5. Otras características y ventajas del presente invento resaltarán con más claridad de la descripción que sigue y de los ejemplos que se dan a continuación a título ilustrativo y en modo alguno limitativo.

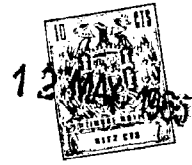
EJEMPLO 1 -

10. En este ejemplo, se han aplicado composiciones acuosas a base de glioxal al 5% y se han efectuado depósitos sobre un papel húmedo imprimido a razón de 1 g de glioxal por metro cuadrado. Un papel que ha experimentado tal tratamiento con glioxal solo presenta una propiedad de lavado de 150
15. (determinada al Plinómetro Doitteau), un doble pliegue de 5 y un índice de desgarré de 68.

- Un testigo no tratado con glioxal presentaba una propiedad de lavado mala, un doble pliegue de 12 y un índice de desgarré o rotura de 76.
- 20.

- La misma solución de glioxal que contenga, además 20% de triacetato de glicerol (porcentaje contado con relación a las sustancias secas) conduce a una capacidad de lavado idéntica; el doble pliegue es de 6 y el índice de desgarré o rotura de 88.
- 25.

- La misma solución de glioxal conteniendo 25% de un polímero acrílico en forma de un latex, tal como el que se encuentra en el comercio, bajo el nombre de "Acronal 300 D" da una capacidad de
- 30.



lavado de 150 a 200, un doble pliegue de 7 y un índice de rotura de 72.

5. Por último, la misma solución de glioxal, conteniendo 25% de un copolímero vinil-acrílico encerrando acrilato de 2-etilhexilo en forma de un latex, tal como el que se expende en el comercio, por la Sociedad solicitante bajo el nombre de "Nobelacril VA 20" da una capacidad de lavado de 150 a 200, un doble pliegue de 11 y un índice de rotura de 96.
10. En los ejemplos que siguen, que se han efectuado con una máquina impresora para papeles pintados a seis colores, se ha tomado sensiblemente la fórmula anterior, a saber: la composición de glioxal + Nobelacril VA 20.
15. EJEMPLO 2 -
Se efectúa una dispersión cuya composición es la siguiente:
- Nobelacril VA 20 a 55% de materia seca: 72 partes
 - Glioxal a 37,5 % de materia seca: 28 partes
20. Las características de esta dispersión son las siguientes:
- Proporción de materia seca : 50 %
 - Densidad a 20°C. : 1,12
 - pH : 3,2
25. - Viscosidad después de 2 horas de fabricación : 110 centipoises
- Tal dispersión es estable en frío a -5°C. y resiste hasta 40°C. sin incidente.
- Sobre una máquina de imprimir papeles pintados a 6 colores alimentada por un papel de tonali-
- 30.

312838

- 9 -



- dad previamente oscurecida y seca sobre un tambor de 2,50 m. de diámetro a la temperatura de 90°C. funcionando a la velocidad lineal de 36 m/minuto, se ha efectuado una pulverización por medio de dos toberas distantes en 35 cm. y 45 cm. de altura de la hoja a una presión de 2 kg. con una solución cuya composición se ha expuesto anteriormente, diluyéndose esta última de 1 a 10. La cantidad media de materia seca depositada ha sido de $2,2 \pm 0,1$ g al m², habiéndose efectuado el ensayo sobre 5730 metros de papel impreso con colores rojos en pigmento puro.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- El aspecto de la capa después de 30 pases con una esponja impregnada de jabón del plinómetro era excelente y la capa muy ligeramente desgastada tan solo después de 100 pases con la esponja. En estas condiciones, el índice de rotura acumulada sentido marcha + sentido a través, era de 51,5 contra 46 para el testigo y el doble pliegue en el sentido a través, quedaba de 17 contra 13 para el testigo.

La nitidez de los motivos y la viscosidad de las tonalidades no habían disminuído por este tratamiento.

EJEMPLO 3 -

- 25.
- 30.
- Operando con el mismo material y con una sola tobera colocada a 65 cm. de la hoja y utilizando la misma dispersión conducida de 1 a 5 por dilución (o sea 10% de materia seca), y operando a 4 kg. de presión, se ha depositado durante el ensayo efectuado sobre 1150 metros, 3,6 g. de materia



seca \pm 0,4 g por m².

- En estas condiciones, la resistencia a la fricción húmeda por agua jabonosa era muy apreciable, puesto que después de 100 pases, no se notaba ningún desgaste, aun cuando los motivos estaban constituidos por ramajes en colores escarlata con venas de color bronce. El índice de rotura era de 10,5 en el sentido de la marcha de la máquina y 31,5 en el sentido transversal.
5. EJEMPLO 4 -
- Se opera esta vez con una rampa de pulverización con dos brazos desplazados provistos de dos toberas. Cada tobera se alimenta separadamente. La distancia entre las toberas es de 40 cm. en el sentido transversal y de 50 cm. en el sentido de la máquina. Van situadas a 56-58 cm. por encima de la hoja.
10. Esta vez se opera con la dispersión diluída con una vez y media su volumen de agua, a una presión de 3,3 \pm 0,1 kg. por cm².
15. Se depositan así 5 g de materia seca al m².
20. Se ha obtenido un papel de un aspecto perfectamente satisfactorio, que resiste 60 pases de la esponja con el plinómetro Doittau y se han hallado índices de rotura o desgarré de 25.5 - 34 contra 26,5 - 35 por un testigo.
25. EJEMPLO 5 -
- Se ha pulverizado -con el mismo material- una solución idéntica a la descrita en el Ejemplo 2, pero diluída con dos veces su volumen de agua. Se
- 30.



ha podido obtener así, para un depósito de 3,5 - 3,8 g al m², de materia seca, papeles muy lavables que presentan índices de rotura de 26,5 - 37 contra 26,5 - 25 de un testigo.

5. EJEMPLO 6 -

Se procede como en los Ejemplos 4 y 5, pero operando con una solución, según el Ejemplo 2, pero diluída en 4 veces su volumen de agua. Se han depositado 2,5 g de materia seca al m² y obtenido un papel que resiste a 60 pases de esponja húmeda al plinómetro Doittau y que presenta índices de rotura de 28/40,5 contra 27,5/35 de un testigo.

En todos los ejemplos antes citados, no se observa ningún colado en el curso del arrastre por los órganos sujetadores y después del secado, no se ha tropezado con dificultades de embobinado, no presentando las hojas defecto de "asiento".

15. EJEMPLO 7 -

En el caso del papel satinado o couché, ya esté éste destinado a la decoración o a la escritura, se procede del modo siguiente:

Se prepara una composición destinada a su aplicación con la lámina de arrastre y cuya viscosidad es de alrededor de 800 cps a 20°C; efectúandose la medida de esta viscosidad con el aparato Brookfield a 50 vueltas/mimuto.

Esta composición a 56 % de materias secas responde a la fórmula:

342038

- 12 -



Partes en peso

	Agua	40
	Hexametafosfato	0,6
	Caolin tipo Dinkie A	100
5.	Aglutinante a base de fécula tipo amilopectina 20% de concentración	60

En una composición tal, la adición de glioxal provocaría irremediablemente una gelificación prácticamente inmediata. Además, la adición de un latex, como por ejemplo, una emulsión de un copolímero vinilacrílico o acrílico aumentaría la viscosidad en proporciones que no permitirían una aplicación normal de la composición sobre el papel.

Ahora bien, según el presente invento, se puede emplear la composición antedicha unida al glioxal y/o con un polímero acrílico, efectuándose ésto del modo siguiente:

Se ha trabajado por ejemplo sobre una satinadora Dixon aplicando la capa en dos fases:

1. Se deposita una capa de una composición cuya fórmula se ha indicado anteriormente.

2. Sobre el papel húmedo aún de esta capa, se extiende una solución a base de glioxal o de un polímero acrílico o de una mezcla de ambos.

La aplicación de la capa inicial se ha efectuado con la lámina de arrastre ("trailing blade") mientras que la proyección o distribución del glioxal o del latex acrílico se ha efectuado con la lámina de aire, no yendo separados los dos dispositivos uno de otro más que algunos centímetros.

3.9930



0	1	2	3	4	5	Número del ensayo.
	Paso de proyección en lámina de aire.	Proyección de glixal 30 % en lámina de aire.	Proyección de polímero acrílico en lámina de aire.	Proyección de una mezcla 1/1 de polímero acrílico y de glixal en lámina de aire.	Paso de proyección con lámina de aire.	Naturaleza del ensayo
Papel soporte	5,8 0 5,8	5,8 1 6,7	5,8 0,6 6,4	5,8 0,8 6,6	5,8 0 5,8	Depósito por lámina de arrastre Depósito lámina de aire Depósito total
68	73,5	73,9	72,8	73,3	73,5	Blancura obtenida
nada	6	8	6-7	7-8	6	Pick-test
45-65	Deshilachado y arrancado o desprendido.	68-84	Inferior a 38- importante "piquetage" o picado.	65-78	Deshilachado y desprendido	Tinta 3802
	Rechazo de la tinta al principio.	Picado sin arrancado.	Ligero picado.	piquetage o picado	Rechazo de tinta	IGT Tintas
	Extremadamente usado a 5.	Desgaste fino a 100 pasos de esponja.	Bastante desgastado con 20 pasos de esponja.	bastante desgastado con 100 pasos de esponja	Extremadamente desgastado a los 5 pasos de esponja	IGT Tintas
						IGT ensayo húmedo aún 3800
						Propiedad de lavado (resistencia al plímetro DOITTAU).

sin medida.

* Tintas Lorilleux normalizadas.

	0	1	2	3	
		Paso de proyección en lámina de aire.	Proyección de glixal 30 % en lámina de aire.	Proyección de polímero acrílico en lámina de aire	Proyección de una mezcla de poliacrílico glicoxal en lámina de
Papel		5,8	5,8	5,8	5
soporte		0	1	0,6	0
		5,8	6,7	6,4	6
68		73,5	73,9	72,8	73
nada		6	8	6-7	7
		45-55 Deshilachado y arrancado o desprendido.	68-84 Ligero arrancado o desprendido	Inferior a 38- importante "piquetage" o picado.	65 piquet pica
Sin medida.		Rechazo de la tinta al principio.	Picado sin arrancado.	Ligero picado.	piquete pica
		Extremadamente usado a 5.	Desgaste ínfimo a 100 pasos de esponja.	Bastante desgastado con 20 pasos de esponja.	bastante gastado a 100 pasos de esponja

* Tintas Lorilleux normalizadas.



4	5	Número del ensayo.	
Proyección de una mezcla 1/1 de polímero acrílico y de glyoxal en lámina de aire.	Paso de proyección con lámina de aire.	Naturaleza del ensayo	
5,8	5,8	Depósito por lámina de arrastre	Materias selladas depositadas.
0,8	0	Depósito lámina de aire	
6,6	5,8	Depósito total	
73,3	73,5	Blancura obtenida	
7-8	6	Pick-test	
65-78 piquetage o picado	Deshilachado y desprendido	Tinta 3802	* Tintas IGT
piquetage o picado	Rechazo de tinta	IGT ensayo húmedo aún 3800	* Tintas IGT
bastante desgastado con 100 pasos de esponja	Extremadamente desgastado a los 5 pasos de esponja	Propiedad de lavado (resistencia al plí-nómetro DOITTAU).	



En este cuadro:

5. IGT = Ensayos de arranque efectuados en el aparato impresor IGT. Este aparato se ha puesto a punto por el Instituto de Recherches Graphiques TNO à Amsterdam. Se emplean los aceites standardizados por este Instituto a tres viscosidades diferentes o las tintas LORILLEUX-FRANCE con tirante creciente N° 3800 a 3808.
10. PICK-TEST = Efectuado con las ceras standard "DENNISON", según el método T459m-48 publicado por Technical Association of the Pulp and Paper Industry U.S.A.
- RING CRUSH = Norma tappi T 472 m- 51.
- FLAT CRUSH = Efectuado por "Concora Medium Fluter Procedures"; preparado por Corporation of America Central Laboratory Chicago, Illinois.
15. RESISTENCIA A LA HUMEDAD = Norma francesa Q 03-013.
- ALARGAMIENTO A LA ROTURA = NF Q 03-004.
20. ESTALLIDO = NF Q 03-014.
25. Por el examen de este cuadro se observará que los valores del ensayo pick y del I.G.T. que son específicos de la adherencia de la capa sobre el papel se han aumentado sensiblemente. Además, la resistencia al rozamiento húmedo expresada en "capacidad de lavado" se eleva a un valor importante. Mediante proyección de un latex acrílico, los resultados a la vez que progresan con relación al testigo, son sensiblemente inferiores a los que se obtienen
30. con el glioxal solo. La adición del glioxal al latex

342070

- 16 -



que se precisa si se desea obtener una superficie brillante después del calandrado, permite volver a hallar las otras características obtenidas con el glioxal solo.

5. Se sobrentiende que la presente invención solo se ha descrito a título puramente explicativo y en modo alguno limitativo y que podrá introducirse cualquier modificación que se considere útil sin apartarse por ello del área del referido invento.

10.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 13 de Mayo de 1964, bajo el Nº PV.974.387, acogiéndose por 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: "Procedimiento e instalación para la fabricación de papeles pintados policromados"; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de papeles pintados policromados que tienen por lo menos una capa de tinta lavable, caracterizado por
30. el hecho de que se aplica sobre un papel, tintado

342979

- 17 -



húmedo procedente de una fase de impresión anterior, una composición susceptible de gelificar inmediatamente la tinta aplicada en la referida fase de impresión anterior.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la composición susceptible de gelificar inmediatamente la tinta aplicada en la fase de impresión, es una composición de glioxal.
10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que se deposita por lo menos 0,5 g y a todo más 20 g. de glioxal por metro cuadrado, poniéndose este producto en forma de una solución acuosa concentrada o diluída.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que la solución de glioxal puede comprender un plastificante elegido entre los que presentan una reducida solubilidad en el agua.
20. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 3ª y 4ª, caracterizado por el hecho de que la solución de glioxal se dispersa en una emulsión vinílica, vinilo-acrítica, acrílica, de estireno-butadieno o en cualquier sistema elastómero análogo compatible con el glioxal.
25. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que las proporciones relativas del plastificante con relación al glioxal pueden variar entre 80 : 20 y 20 : 80,
- 30.



dándose estas relaciones para los materiales secos.

5. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa la pulverización a presión a temperaturas comprendidas entre 1 y 90°C., y de preferencia próximas a 20°C.

10. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que la concentración de utilización de la solución está comprendida entre 5 y 60 % y de preferencia entre 10 y 40 %.

15. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que la tinta de impresión contiene, de preferencia, como agente aglutinante, una fécula inflada con sosa o dispersada en el agua, o un caseinato amoniacoal o cualquier otro aglutinante natural, artificial o sintético susceptible de gelificarse muy rápidamente en presencia de glicoxal.

20. 10ª.- Instalación para la ejecución del procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que comprende un puesto de impresión del papel, un puesto de pulverización de una composición susceptible de gelificar la tinta de impresión y luego un puesto de secado que precede al puesto de enrollado y de almacenado.

25. 11ª.- Procedimiento e instalación para la fabricación de papeles pintados policromados;

12 MAY 1965



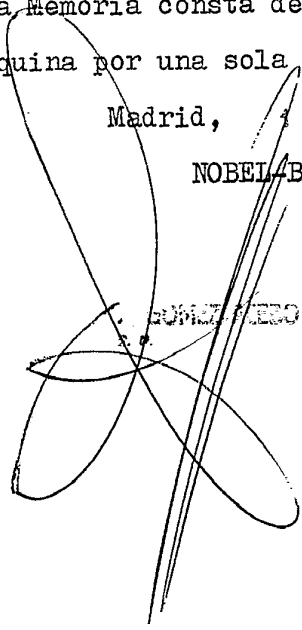
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

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

Madrid, 12 MAY 1965

NOBEL BOZEL,

RODRIGUEZ V. MORET

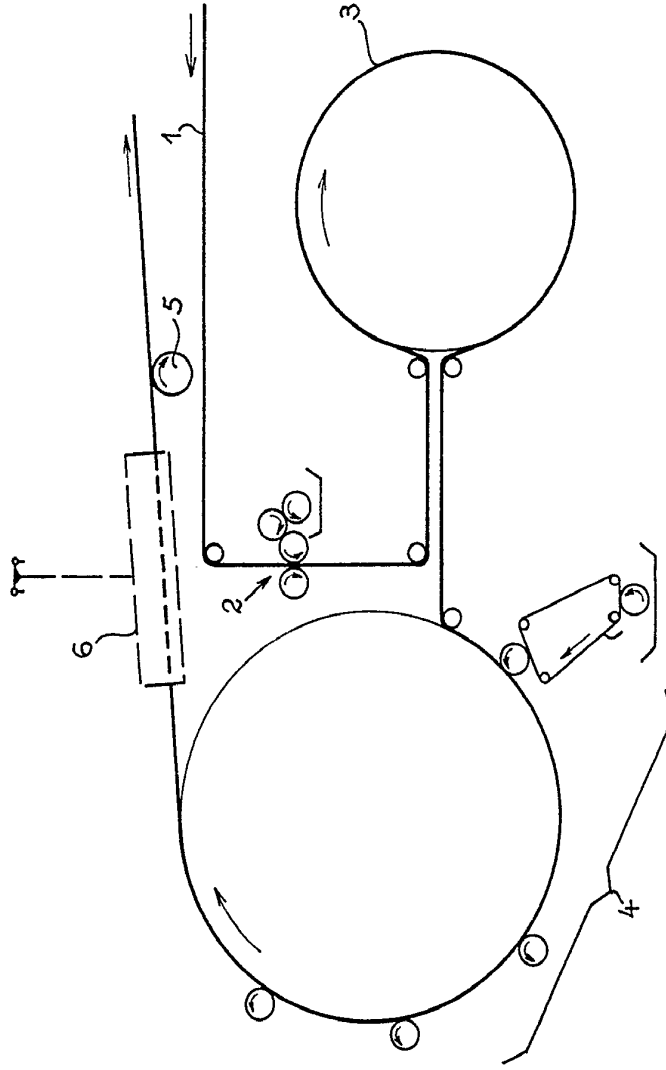


312838



7 - MAY 1965
312838

ESCALA
VARIABLE

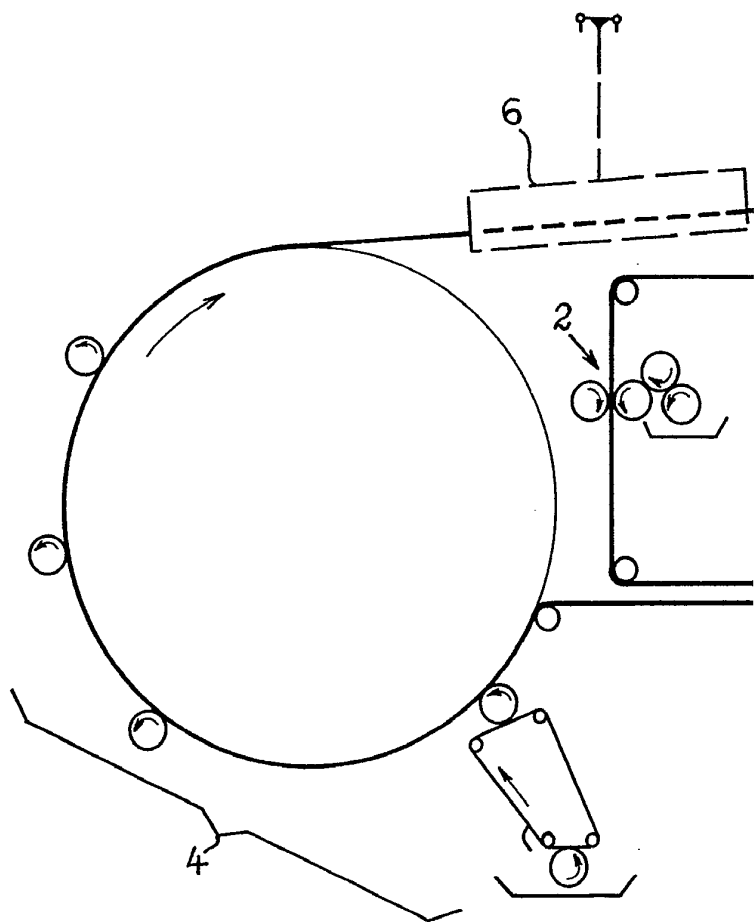


12 MAY 1965

Madrid

J. GOYAL P. GOYAL Y MODER

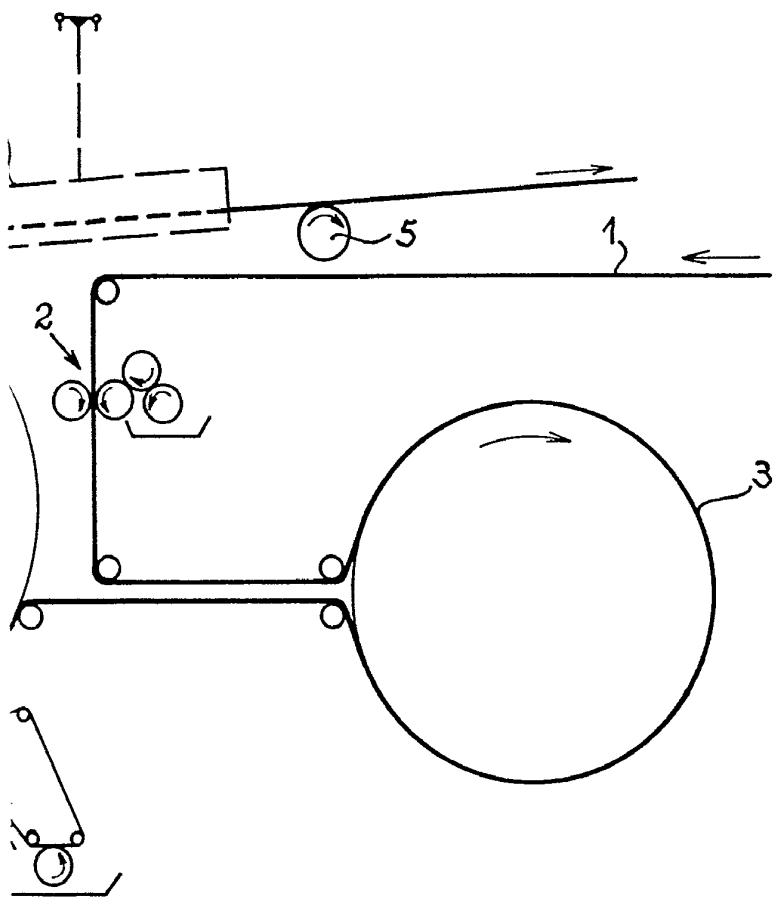
312838





312838

ESCALA
VARIABLE



12 MAY. 1965

[Handwritten signature]
GOMEZ SUERO Y MONER