



324978

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CUMBERLAND CHEMICAL CORPORATION . . .

RESIDENCIA: 150 East 42nd Street, NEW YORK 17, . . .

N. Y. ESTADOS UNIDOS. . .

ENUNCIADO: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA COM-  
POSICION DE REVESTIMIENTO ACUOSO". . .

Prioridad: Patente S estadouniden-n.º 444.386 del 31.3.1965  
ses. 444.388 ' '  
444.418 ' '

324978

26 A



1                   Este invento se refiere a velos celulósicos  
provistos de revestimiento y a la composición para reves-  
timientos útil para la producción de dichos velos.

5                   En la preparación de un velo celulósico revés-  
tido, por ejemplo un velo de papel se emplea un pigmento,  
tal como arcilla o similares, algunas veces con otros ma-  
teriales tales como por ejemplo un pirofosfato soluble que  
puede actuar como agente dispersante y estabilizante. Esta  
mezcla, llamada comunmente "pasta clara" de pigmento o,  
10                   puesto que generalmente contiene arcilla, "pasta clara" de  
arcilla, se mezcla después con un encolante o material ad-  
hesivo para producir una composición conocida en la técni-  
ca como "color" para revestimiento, que es útil para reves-  
tir velos de celulosa, por ejemplo un velo de papel o de  
15                   cartón. Se utilizan cantidades importantes de encolantes y,  
por consiguiente, la composición y las características de  
éste son de gran importancia en la determinación de las  
propiedades del velo revestido terminado. Es importante  
que el encolante comunique al color para revestimiento o  
20                   al velo revestido terminado un elevado grado de brillo,  
suavidad y lustre y un buen acabado y tacto después del  
calandrado. Además de estas propiedades básicas exigidas  
a un revestimiento, el color para revestimiento debe fluir  
suave y uniformemente de forma que pueda ser aplicado al  
25                   velo celulósico a velocidades suficientemente elevadas pa-  
ra que resulten económicas en los procesos de revestimien-  
to ordinarios; y el revestimiento debe tener una gran re-  
sistencia para permitir la subsiguiente impresión sobre el  
papel revestido sin "despellejarse" es decir, debe tener  
30                   buenas características de "despellejado".



1                    Por consiguiente, es un objeto de esta inven-  
ción proporcionar una composición para revestimientos me-  
jorada para la preparación de velos revestidos que posean  
las deseables características superficiales descritas.

5                    Según el presente invento, se proporciona una  
composición para revestimientos que contiene un adhesivo  
o encolante constituido por un látex de un copolímero de  
acetato de vinilo-etileno y arcilla y los aditivos habi-  
10                    tuales en el revestimiento de papel, que puede incluir  
cantidades menores de otros adhesivos o encolantes, tales  
como alcohol polivinílico, caseína o almidón. Los compo-  
nentes individuales de la composición, aparte del látex  
de copolímero de acetato de vinilo-etileno, son materia-  
les bien conocidos y artículos comerciales. La combinación  
15                    de estos materiales, en las proporciones descritas más ade-  
lante, proporciona un material para revestimiento que po-  
see muchas características y ventajas deseables.

                    Los látex de copolímero acetato de vinilo-eti-  
leno que se utilizan de acuerdo con esta invención tienen,  
20                    tal como son producidos, un contenido en sólidos relativa-  
mente elevado, por ejemplo del 45 al 60 %. Naturalmente  
pueden diluirse fácilmente con agua para rebajar el conte-  
nido en sólidos hasta cualquier valor deseado. Análogamen-  
te, los copolímeros pueden tener un contenido en etileno  
25                    relativamente alto, por ejemplo superior al 15 %, aunque  
también pueden encontrarse presentes cantidades menores.  
En general los copolímeros tienen un contenido en etileno  
del 5 al 40 %. Los látex también contienen copolímeros  
acetato de vinilo-etileno con un peso molecular relativa-  
30                    mente alto. Los copolímeros de los látex utilizados en esta



1 invención presentan unos valores típicos de la viscosidad  
intrínseca comprendidos entre 1 y 2,5 decilitros/gramo,  
medidos en benceno a 30°C, lo que indica unos pesos mole-  
culares relativamente altos. Además los látex tienen un  
5 tamaño medio de partículas relativamente pequeño, es decir,  
inferior a 0,25  $\mu$ , preferiblemente inferior a 0,15  $\mu$ .

Para preparar los látex de copolímero de ace-  
tato de vinilo-etileno para la preparación de las composi-  
ciones para revestimientos de panel de esta invención, el  
10 acetato de vinilo y el etileno se copolimerizan en un me-  
dio acuoso a presiones no superiores a 100 atm., en pre-  
sencia de un catalizador y por lo menos de un agente emul-  
sionante, manteniéndose el pH del sistema acuoso entre 2  
y 6 mediante un agente regulador adecuado. El procedimien-  
15 to es un proceso discontinuo que implica primero un perio-  
do de homogeneización en el que el acetato de vinilo sus-  
pendido en el agua es agitado en toda su masa en presencia  
de etileno a la presión de trabajo para disolver el etile-  
no en el acetato de vinilo hasta el límite práctico de su  
20 solubilidad en las condiciones existentes en la zona de  
reacción, mientras que el acetato de vinilo se calienta  
gradualmente hasta la temperatura de polimerización. El pe-  
ríodo de homogeneización va seguido de un período de poli-  
merización durante el cual el catalizador, que consiste en  
25 un catalizador principal o iniciador y que puede incluir  
un activador, se añade en porciones, manteniendo práctica-  
mente constante la presión del sistema mediante la aplica-  
ción de una presión constante de etileno.

Al realizar la polimerización de los monómeros,  
30 pueden utilizarse diversos catalizadores formadores de ra-



1        dicales libres, tales como los compuestos de tipo peróxido.  
También son adecuados como catalizadores los catalizadores  
combinados que emplean agentes reductores y agentes oxidan  
tes. El empleo de este tipo de catalizador combinado es co  
5        nocido generalmente en la técnica como "polimerización re-  
dox" o "sistema redox". Con frecuencia el agente reductor se  
denomina activador y el agente oxidante iniciador. Son agen  
tes reductores o activadores adecuados los bisulfitos, sul-  
foxilatos, y otros compuestos que tengan propiedades reduc-  
10        toras, tales como las sales ferrosas y las aminas aromáti-  
cas terciarias, por ejemplo N,N-dimetilanilinas. Entre los  
agentes oxidantes o iniciadores se encuentran el peróxido  
de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como peróxido de  
benzoílo, hidroperóxido de terc-butilo y similares; persul-  
15        fatos tal como el persulfato amónico o potásico; perboratos  
y similares. Entre los catalizadores combinados específicos  
o sistemas redox que pueden utilizarse se encuentran el pe-  
róxido de hidrógeno y formaldehído-sulfoxilato de cinc; pe-  
róxido de hidrógeno, persulfato amónico o persulfato potási-  
20        co, con metabisulfito sódico, bisulfito sódico, sulfato fe-  
rroso, dimetilanilina, formaldehído-sulfoxilato de cinc o  
formaldehído-sulfoxilato sódico. Es conveniente utilizar  
los peróxidos más solubles en agua, tal como el peróxido de  
hidrógeno, en lugar de los peróxidos más solubles en aceite,  
25        tal como el hidroperóxido de terc-butilo, en el sistema re-  
dox, para catalizar la polimerización del monómero. Los sis-  
temas redox catalizadores están descritos, por ejemplo, en  
"Fundamental Principles of Polymerization" por G. F. D'Alelio  
(John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952) páginas 333 y sig.  
30        También pueden utilizarse otros tipos de catalizadores bien

324978

26



1 conocidos en la técnica para polimerizar los monómeros,  
con o sin la adición de agentes reductores u otros mate-  
riales activantes.

5 El catalizador se emplea en la proporción del  
0,1 al 2%, preferiblemente del 0,25 al 0,75% sobre el pe-  
so de acetato de vinilo introducido en el sistema. El ac-  
tivador se añade generalmente en solución acuosa y la can-  
tidad de activador es, en general, de 0,25 a 1 veces la  
cantidad de catalizador.

10 Los agentes emulsionantes adecuados son no  
iónicos. Entre los agentes emulsionantes no iónicos ade-  
cuados se encuentran los condensados de polioxietileno.  
Los condensados de polioxietileno pueden representarse  
por la fórmula general:



donde R es el residuo de un alcohol graso que contiene  
de 10 a 18 átomos de carbono, un alquilfenol, un ácido  
graso que contiene de 10 a 18 átomos de carbono, una ami-  
da, una amina o un mercaptano, y donde n es un número en-  
tero que vale 1 o más. Algunos ejemplos específicos de con-  
densados de polioxietileno que pueden usarse son los éte-  
res alifáticos de polioxietileno tales como el polioxieti-  
len lauril éter, polioxietilen oleil éter, polioxietilen  
25 hidroabietil éter y similares; polioxietilen alcaril éte-  
res tales como polioxietilen nonilfenil éter, polioxieti-  
len octilfenil éter y similares; ésteres de polioxietile-  
no con ácidos grasos superiores tales como el laurato de  
polioxietileno, oleato de polioxietileno y similares así  
30 como condensados de óxidos de etileno con ácidos resínicos y ácidos

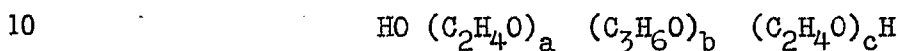
324978

25



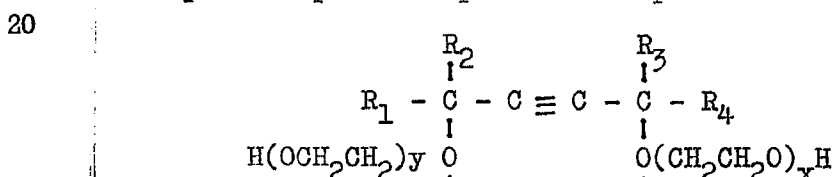
1 del tall oil; condensado de polioxietileno y amidas y po-  
 lioxietileno y aminas tales como N-polioxietilenlauramida  
 y N-lauril-N-polioxietilenamina y similares; y polioxieti-  
 5 lén tioéteres tales como el polioxietilen n-dodecil tioé-  
 ter.

Los agentes emulsionantes no iónicos que pue-  
 den ser utilizados incluyen también una serie de agentes  
 superficialmente activos conocidos como "Pluronic". Los  
 "Pluronic" tienen la fórmula general:



donde a, b y c son números enteros que valen 1 o más. A  
 medida que b aumenta, los compuestos se hacen menos solu-  
 bles en agua y más solubles en aceite y por lo tanto más  
 hidrófobos, cuando a y c permanecen prácticamente cons-  
 15 tantes.

Además son muy adecuados una serie de aductos  
 de óxido de etileno con glicoles acetilénicos vendidos co-  
 mercialmente con el nombre de "Surfynol". Esta clase de  
 compuestos puede representarse por la fórmula:



donde  $R_1$  y  $R_4$  son radicales alquilo que contienen de 3 a  
 10 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  están seleccionados entre  
 25 el grupo formado por metilo y etilo, x e y suman de 3 a  
 60 inclusive.

Algunos ejemplos de agentes emulsionantes no  
 iónicos que pueden ser utilizados son los siguientes:

30 Un polioxietilén nonilfenil éter con un punto  
 de turbidez comprendido entre 126 y 133°F (52 y 58°C) ven

324978

28



1       dido con el nombre comercial de "Igepal CO-630" y un polioxi-  
xietilén nonilfenil éter con un punto de turbidez superior  
a 212°F (100°C) vendido con el nombre comercial de "Igepal  
CO-887". Un polioxietilén nonilfenil éter semejante con un  
5       punto de turbidez de unos 86°F (30°C) es vendido con el  
nombre comercial de "Igepal CO-610". Un polioxietilén oc-  
tilfenil éter con un punto de turbidez comprendido entre  
80 y 160°F (27 y 71°C) es vendido con el nombre de "Triton  
X-100".

10               Un polioxietilén oleil éter con un punto de  
turbidez comprendido entre 80 y 160°F (27 y 71°C) es ven-  
dido con el nombre de "Atlas G-3915" y un polioxietilén  
lauril éter con un punto de turbidez superior a 190°F (88°C)  
se vende con el nombre de "Brij 35".

15               Un polioxipropileno con un punto de turbidez  
de unos 140°F (60°C) es vendido con el nombre de "Pluro-  
nic L-64" y un polioxipropileno con un punto de turbidez  
de unos 212°F (100°C) es vendido con el nombre de "Pluro-  
nic F-68". El "Pluronic L-64" es un polioxietilén-polioxi-  
20       propilén glicol que responde a la anterior fórmula general  
para los "Pluronic" en el cual la cadena polioxipropilénica  
tiene un peso molecular de 1500 a 1800 y el contenido  
en polioxietileno es del 40 al 50% del peso total de la  
molécula. El "Pluronic F-68" es un polioxietilén-polioxi-  
25       propilén glicol que responde a la anterior fórmula general pa-  
ra los "Pluronic" en el cual la cadena polioxipropilénica  
tiene un peso molecular de 1500 a 1800 y el contenido en  
polioxietileno es de 80 al 90% del peso total de la molé-  
cula. Los "Pluronic" polioxipropilénicos se obtienen por  
30       condensación de óxido de etileno sobre la base de polioxi-



1 propileno y la naturaleza hidrófoba-hidrófila del compues-  
to resultante se controla variando el peso molecular de la  
base hidrófoba o de la porción hidrófila de la molécula.

5 Son representativos de los "Surfynoles" el  
"Surfynol 465" que es un aducto de óxido de etileno y  
2,4,7,9-tetrametil decinodiol que contiene por término me-  
dio 10 moles de óxido de etileno por mol y el "Surfynol  
485" que corresponde al "Surfynol 465" pero contiene por  
término medio 30 moles de óxido de etileno por mol. El  
10 "Surfynol 465" tiene un punto de turbidez de unos 145°F  
(63°C) y el "Surfynol 485" tiene un punto de turbidez su-  
perior a 212°F (100°C).

15 En todo lo que precede, los puntos de turbidez  
citados se determinan en soluciones acuosas al 1%. Puede  
utilizarse un solo agente emulsionante o bien una combina-  
ción de agentes emulsionantes. Cuando se emplean combina-  
ciones de agentes emulsionantes, es conveniente utilizar  
un emulsionante relativamente hidrófobo en combinación  
con un agente relativamente hidrófilo. Un agente emulsio-  
nante relativamente hidrófobo es aquél que tiene un punto  
20 de turbidez en solución acuosa al 1% inferior a 190°F (88°C)  
y un agente relativamente hidrófilo es aquél con un punto  
de turbidez en solución acuosa al 1% de 190°F (88°C) o más.

25 La gama útil de concentraciones de agentes  
emulsionantes totales es del 2 al 5% sobre el peso de la  
fase acuosa del látex, independientemente del contenido  
en sólidos. También es conveniente utilizar estabilizantes  
del látex. Es conveniente como estabilizante un ácido  
etilénicamente no saturado que contenga hasta 6 átomos de  
30 carbono. Son ácidos característicos de este tipo el ácido

324978

26



1       acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico,  
ácido vinilsulfónico y similares. Estos ácidos no saturados  
comunican estabilidad a los látex en un amplio intervalo de  
pH. Tienen tendencia a copolimerizar con los monómeros del  
5       sistema. Es adecuado emplear una cantidad de ácido no saturado  
comprendida entre el 0,1 y el 3% sobre el peso de acetato  
de vinilo, preferiblemente del 0,2 al 1%.

Con objeto de mantener el pH del sistema en el  
valor deseado, es conveniente añadir un agente regulador o  
10       tampón alcalino de cualquier tipo conveniente. Puede utilizarse  
como regulador cualquier material alcalino que sea compatible  
con el agente estabilizante. La cantidad de tampón ha de ser  
la suficiente para ajustar el pH del sistema dentro del intervalo  
deseado. El bicarbonato sódico y el  
15       bicarbonato amónico son los tampones preferidos debido a su  
compatibilidad con el sistema y a su bajo costo. La cantidad  
de tampón es generalmente del 0,1 al 0,5% en peso aproximadamente,  
sobre el peso de los monómeros. También pueden emplearse,  
sin embargo, otros tampones tales como fosfato  
20       disódico, acetato sódico y similares.

La temperatura de reacción puede controlarse con la  
velocidad de adición de catalizador y la velocidad de disipación  
del calor de la mezcla. Generalmente es conveniente mantener una  
temperatura media de unos 50°C durante la polimerización de los  
monómeros y evitar temperaturas muy superiores a 80°C; aunque  
pueden utilizarse temperaturas hasta de 0°C, económicamente el  
límite inferior de temperatura es de unos 30°C.

El tiempo de reacción también variará con las  
30       otras variables tales como temperatura, catalizador y el

324978

26



1 grado de polimerización deseado. Generalmente es convenient-  
te proseguir la reacción hasta que queda sin reaccionar  
menos del 0,5 % del acetato de vinilo. En estas circunstan-  
cias, se ha encontrado que generalmente es suficiente pa-  
5 ra completar la polimerización un tiempo de reacción de unas  
6 horas, pero también se han empleado tiempos de reacción  
comprendidos entre 3 y 10 horas, y si se desea, pueden uti-  
lizarse otros tiempos de reacción.

10 Para realizar la polimerización, inicialmente  
se carga en la vasija de polimerización una cantidad impor-  
tante del acetato de vinilo y se satura con etileno en la  
forma discutida más arriba, lo más conveniente, es cargar  
inicialmente por lo menos alrededor del 75% del acetato de  
15 vinilo total, preferiblemente por lo menos alrededor del  
85%, y el resto del acetato de vinilo se añade en porcio-  
nes en el curso de la polimerización. No obstante, puede  
cargarse inicialmente todo el acetato de vinilo sin poste-  
riores adiciones en porciones. Cuando se hace referencia a  
adiciones en porciones, ya sea de acetato de vinilo, cata-  
20 lizador o activador, se trata de adiciones esencialmente uni-  
formes, tanto en cantidad como en intervalos de tiempo.

25 La cantidad de etileno que entra a formar par-  
te del copolímero depende de la presión, la agitación y la  
viscosidad del medio de polimerización. Así, para aumentar  
el contenido en etileno del copolímero se emplean presiones  
mayores, pero incluso para introducir el 40 % o más de eti-  
leno en el copolímero no son necesarias presiones superio-  
res a 100 atm. No obstante, lo más adecuado es emplear una  
presión de alrededor de 10 atm. por lo menos. Análogamente,  
30 cuando se desean elevados contenidos en etileno debe emplear

324978

26



1 se una agitación intensa y deben evitarse viscosidades ele-  
vadas, siendo preferible una viscosidad baja. Con respecto  
a la viscosidad, de 30 a 150 centipoises se considera una  
viscosidad baja, de 151 a 800 centipoises se considera una  
5 viscosidad media y de 801 a 3000 centipoises se considera  
una viscosidad alta.

El procedimiento de preparación de látex de  
copolímero de acetado de vinilo-etileno generalmente con-  
siste en la preparación de una solución acuosa que conten-  
ga por lo menos parte del agente emulsionante y de estabi-  
lizador y el sistema regulador del pH. Esta solución acuosa  
10 y la carga inicial de acetato de vinilo se añaden a la  
vasija de polimerización y se aplica una presión de etileno  
del valor deseado. Como se ha mencionado previamente,  
15 la mezcla se agita en toda su masa para disolver el etileno  
en el acetato de vinilo y en la fase acuosa, continuándose  
la agitación hasta que se ha alcanzado prácticamente  
el equilibrio. Esto generalmente requiere unos 15 minutos.  
No obstante puede ser necesario un tiempo menor dependien-  
do de la vasija, la eficacia de la agitación, el sistema  
20 específico y similares. En cualquier caso, midiendo la caída  
de presión del etileno en la forma habitual, puede de-  
terminarse fácilmente si se ha alcanzado prácticamente el  
equilibrio. Es conveniente calentar la carga a la tempera-  
25 tura de polimerización durante este período de agitación.  
La agitación puede realizarse por sacudidas, mediante un  
agitador, o cualquier otro mecanismo conocido. Entonces  
se inicia la polimerización introduciendo cantidades inicia-  
les del catalizador y del activador, cuando éste se emplea.  
30 Una vez iniciada la polimerización el catalizador y el ac-



1       tivador se añaden en porciones a medida que son necesarios  
para continuar la polimerización y análogamente se añade  
el acetato de vinilo restante, en su caso.

5       Como se ha mencionado, la reacción se prosigue  
generalmente hasta que el contenido en acetato de vinilo  
residual es menor del 0,5 %. El producto de la reacción com  
pletada se deja entonces enfriar hasta aproximadamente la  
temperatura ambiente, mientras se mantiene herméticamente  
aislado de la atmósfera. Entonces ajusta adecuadamente el  
10       pH hasta un valor comprendido entre 4,5 y 7, preferiblemen  
te entre 6 y 6,5 para asegurar la máxima estabilidad.

15       El tamaño de partícula del látex puede regular  
se mediante la cantidad empleada de agente o agentes emul  
sionantes no iónicos. Así, para obtener tamaños de partí-  
cula más pequeños, se emplean mayores cantidades de agente  
emulsionante. Como regla general, cuanto mayor sea la can-  
tidad de agente emulsionante empleado, menor será el tama-  
ño medio de partícula. Debe entenderse que en cada caso,  
las cantidades y tamaños a que se hace referencia más  
20       arriba se encuentran todos dentro de los límites previa-  
mente especificados en la precedente descripción.

25       La arcilla empleada en la preparación de la  
composición para revestimientos de papel con el látex de  
copolímero de acetato de vinilo-etileno es una arcilla  
corriente para revestimientos y se utiliza del modo habi-  
tual en forma de una "pasta clara", es decir, dispersada  
en agua hasta un contenido en sólidos adecuado, por ejem-  
plo, alrededor del 65 %.

30       El presente invento permite el uso de cual-  
quiera de las arcillas habitualmente utilizadas para el



1 revestimiento del papel, incluidos los silicatos de alu-  
minio hidratados de las arcillas del grupo de los caoli-  
nes, las arcillas de sílice hidratada y los tipos especí-  
ficos de arcillas recomendados en "Kaolin Clays and Their  
5 Industrial Uses", copyright 1949 por J. M. Huber Corp.,  
New York, N. Y., particularmente en los capítulos 10-16.

Además de la arcilla propiamente dicha, pue-  
den utilizarse otras composiciones y materiales de relleno  
para el papel, tales como, por ejemplo, sulfato cálcico,  
10 dióxido de titanio, blanco fijo, litopón, sulfuro de  
cinc, óxido de cinc, u otros pigmentos para revestimien-  
tos, en diversas proporciones, por ejemplo hasta el 50 %  
sobre el peso de la arcilla. Como se ha indicado previa-  
mente, la pasta clara también puede contener una pequeña  
15 cantidad, por ejemplo del 0,01 al 0,50 %, de un agente  
dispersante o estabilizante tal como el pirofosfato te-  
trasódico. Las modificaciones del color para revestimien-  
tos mediante el uso de estos materiales son bien conoci-  
das por los experto en la técnica.

20 Como se ha mencionado previamente, las compo-  
siciones para revestimiento de papel también pueden conte-  
ner alcohol polivinílico u otro adhesivo o encolante simi-  
lar. El alcohol polivinílico se produce comúnmente por hi-  
drólisis del acetato de polivinilo. La hidrólisis -más co-  
25 rrectamente "alcohólisis"- puede proseguirse hasta un gra-  
do cualquiera, resultando en alcoholes polivinílicos de  
varios grados diferentes de hidrólisis. El porcentaje de  
hidrólisis indica el porcentaje de grupos acetato origi-  
nales que han sido sustituidos por grupos -OH. Arbitra-  
30 riamente, cualquier acetato de polivinilo que está hidro-



1 lizado a más del 50 % se denomina alcohol polivinílico.

Partiendo del acetato de polivinilo puro, a medida que aumenta el número de grupos -OH, se producen mar  
dos cambios en las propiedades. Por ejemplo, las caracterís  
5 ticas de solubilidad en agua están muy influidas. Los grupos -OH tienen el efecto inicial de hacer el producto más sensible al agua, pero luego a medida que aumenten en número y, por lo tanto, pueden formar fácilmente puentes de hidrógeno intermoleculares, el polímero se hace insoluble  
10 en agua fría y solamente puede disolverse en agua caliente. Al mismo tiempo, la mayor capacidad para formar puentes de hidrógeno produce una mayor resistencia cohesiva así como la adhesiva. Además a medida que aumenta el número de grupos -OH, aumenta continuamente la resistencia a  
15 los disolventes orgánicos. Mientras el acetato de polivinilo se disuelva fácilmente en los disolventes orgánicos, el alcohol polivinílico totalmente hidrolizado, no es atacado prácticamente por ningún disolvente con la excepción de unos pocos particulares. De aquí, en general, que los  
20 tipos más hidrolizados sean los más resistentes al agua y a los disolventes orgánicos y los que poseen mejores carac  
terísticas de resistencia mecánica.

La longitud de la cadena molecular del alcohol polivinílico también influye sobre las propiedades. El  
25 efecto más notable es el de que a medida que el peso molecular aumenta, aumenta la viscosidad de las soluciones de alcohol polivinílico. También la resistencia al agua es notablemente mayor en los tipos de mayor viscosidad. El grado de polimerización de los tipos de mayor viscosidad  
30 es del orden de 1500-3000 y el de los tipos de menor vis-

324978

26



1       cosidad del orden de 200-1000.

          En forma algo similar al almidón, las solucio-  
nes concentradas de los tipos muy hidrolizados del alcohol  
polivinílico tienden a espesarse y gelificar cuando se de-  
5       jan en reposo. Todos los tipos, cualquiera que sea su peso  
molecular, presentan esta propiedad. Los geles se descom-  
ponen rápidamente calentando pero vuelven a formarse al  
enfriar. El alcohol polivinílico hidrolizado menos del 99%  
está prácticamente exento de esta tendencia a gelificar.

10       El porcentaje de hidrólisis del alcohol polivi-  
nílico adecuado para ser utilizado en esta invención puede  
variar desde alrededor del 55% hasta el 100%. Los polímero  
de alcohol polivinílico con una viscosidad comprendida en-  
trec unos 2 y 150 centipoises en una solución al 4% a 20°C  
15       son adecuados para esta aplicación. Sin embargo, el estudio  
ha demostrado que para un mejor trabajo del color para re-  
vestimiento, el alcohol polivinílico debe ser muy hidroli-  
zado y del tipo de viscosidad media, es decir, con una vis-  
cosidad de 20-40 centipoises. Cuanto mayor sea el grado de  
20       hidrólisis mayor es la resistencia al despellejado y la  
resistencia al agua del revestimiento acabado. El tipo de  
viscosidad media de alcohol polivinílico proporciona una  
resistencia al despellejado que es mayor que la que se con-  
sigue con los tipos de baja viscosidad, pero esencialmente  
25       equivalente a la de los tipos de gran viscosidad. Se pre-  
fiere el tipo de viscosidad media porque permite la prepa-  
ración de colores con gran contenido en sólidos.

          Es especialmente adecuado para uso en las com-  
posiciones para revestimientos de la presente invención el  
30       alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis extrema-

324978

26



1 mente alto. Tales materiales son conocidos como resinas de  
alcohol polivinílico "superhidrolizados" o resinas de al-  
cohol polivinílico totalmente hidrolizado. El super grado  
puede tener un grado de hidrólisis del 99,7% o mayor y el  
5 grado totalmente hidrolizado puede tener un porcentaje de  
hidrólisis del 99+ % o superior. Tal material se vende ba-  
jo diversos nombres comerciales. Entre los tipos super-hi-  
drolizados que se encuentran en el mercado pueden mencio-  
narse el VINOL 125 producido por la Air Reduction Company,  
10 Incorporated. Entre los ejemplos de alcoholes polivinílicos  
totalmente hidrolizados con un porcentaje de hidrólisis del  
99+ pueden mencionarse el VINOL 260, VINOL 230 y VINOL 205,  
producidos por la Air Reduction Company, Incorporated. Otros  
alcoholes polivinílicos con un porcentaje de hidrólisis  
15 comprendido entre el 97 y el 98% aproximadamente y vendidos  
con los nombres comerciales de VINOL 350 y VINOL 355 por  
la misma Compañía son también especialmente adecuados.

Los tipos super-hidrolizados y totalmente hidro-  
lizados de alcohol polivinílico tienen la ventaja de que  
20 las películas producidas a partir de ellos son extraordi-  
nariamente resistentes al ataque por el agua fría. La re-  
sistencia de las películas producidas a partir de alcohol  
polivinílico hidrolizado soluble en agua al ataque por el  
agua fría aparentemente alcanza un máximo cuando el grado  
25 de hidrólisis del alcohol polivinílico es también máximo.

Las composiciones para revestimientos, es de-  
cir, los "colores", de esta invención pueden prepararse me-  
diante diversas técnicas. El método usual consiste simple-  
mente en combinar el látex de copolímero de acetato de vi-  
nilo-etileno. Cuando también se utiliza alcohol poliviníli-  
30

324978

26



1 co, el método más conveniente consiste en disolver por separado el alcohol polivinílico en agua y después combinar la solución resultante y el látex de copolímero acetato de vinilo-etileno, con la pasta clara de pigmento.

5 Las soluciones de alcohol polivinílico se preparan añadiendo el alcohol polivinílico seco sobre agua bien agitada. El uso de agua templada reduce el tiempo total de preparación. Sin embargo, algunos productos comerciales deben añadirse al agua fría para que no se produzcan  
10 grumos. A continuación debe aumentarse la temperatura hasta 200°F (94°C) y mantener esa temperatura durante 20 a 30 minutos. Este procedimiento de disolución es adecuado tanto para el tipo super-hidrolizado como para el tipo totalmente hidrolizado. Este último, no obstante, al ser menos  
15 resistente al agua, se disuelve algo más deprisa.

Mientras está todavía templada, la solución de alcohol polivinílico se combina con la pasta clara de arcilla. Durante la preparación de los colores puede producirse algunas veces el "shock" o aglomeración de los  
20 pigmentos. El empleo de la solución de alcohol polivinílico con la cantidad mínima práctica de sólidos, la combinación de la pasta clara y de la solución mientras esta última está bastante caliente, la adición de la pasta clara sobre la solución del alcohol polivinílico (en lugar de  
25 hacerlo a la inversa) y la adición de una pequeña cantidad de pirofosfato tetrasódico a la solución de alcohol polivinílico, aunque no sean procedimientos que deban emplearse necesariamente, contribuyen todos ellos a reducir  
30 a un mínimo la posibilidad de "shock". La adición de agentes superficialmente activos a la solución de alcohol polivinílico es el método preferido para eliminar el "Shock".

324978

26



1 Pueden emplearse agentes superficialmente activos que tam-  
 bién actuen como antiespumantes. Entre los agentes anties-  
 5 pumantes típicos se incluyen el fosfato de tributilo, acei-  
 te de pino y los glicoles diterciarios acetilénicos simé-  
 tricos vendidos con el nombre comercial de "Surfynol 104A".

Las proporciones relativas de los diversos  
 componentes de la composición para revestimientos de esta  
 invención pueden variar para adaptarse a los requisitos  
 individuales, pero en todos los casos el látex de copolí-  
 10 mero de acetato de vinilo-etileno se encuentra presente  
 en una cantidad superior al total de los otros encolan-  
 tes, considerando los contenidos en sólidos de las solu-  
 ciones o látex encolantes, y en general, la composición  
 tiene las siguientes proporciones relativas, por cada  
 15 100 partes de relleno, dándose todas las partes en peso.

15	Arcilla	80 a 100 partes)	) Total 100 partes.
	Relleno secundario, por ejem- lo dióxido de titanio.	0 a 35 partes(	
	Agente dispersante	0,01 a 0,5 partes	
20	Látex del copolímero acetato de vinilo-etileno (sólidos)	5 a 25 partes	
	Otros encolantes, por ejem- plo alcohol polivinílico (Sólidos)	0 a 25 partes	
	Antiespumante (agente anti- shock)	0 a 0,2 partes	
25	Agua - suficiente para dar un contenido en sólidos del	35 al 70 por ciento	

30 Para obtener los mejores resultados en el re-  
 vestimiento de papel o cartón es preferible preparar un  
 color para revestimientos con un contenido total en sólidos  
 relativamente alto, proporcionando así buenas propiedades

324978

26



1 del revestimiento superficial y una operación económica.  
La gama preferida de sólidos totales en el color para re-  
vestimiento se encuentra entre el 40 y el 60 % aproxima-  
damente, siendo el valor óptimo entre el 45 y el 55% apro-  
5 ximadamente. Una composición que contenga una cantidad de  
sólidos totales y encolante comprendida dentro de los lími-  
tes especificados se caracteriza por poderse aplicar fá-  
cilmente a la superficie del papel y por formar sobre el  
mismo un revestimiento muy resistente. Así, utilizando el  
10 color para revestimiento según esta invención, se produce  
un papel revestido de arcilla que es muy satisfactorio pa-  
ra las operaciones de impresión y que resiste a las pertur-  
baciones de la superficie del revestimiento producidas por  
frotamiento, despellejado y similares.

15 La combinación particular de componentes des-  
crita más arriba que incluye el látex de copolímero de  
acetato de vinilo-etileno tiene la importancia de que pue-  
de ser utilizada eficazmente tanto en un medio neutro como  
ligeramente alcalino, por ejemplo hasta pH 8, produce un  
20 revestimiento caracterizado por su excelente lustre, bri-  
llo, propiedades de despellejado, acabado, opacidad y re-  
sistencia a la grasa, así como por su resistencia al agua.  
Esta interesantísima combinación de características se ob-  
tiene con la composición para revestimientos de esta inven-  
25 ción manteniendo el nivel de encolante total en un valor  
relativamente bajo en comparación con el habitual. No so-  
lamente es éste un factor importante desde el punto de  
vista económico, sino que también asegura una mayor opa-  
cidad del revestimiento.

30 La composición para revestimientos mejorada

324978



1 de esta invención se aplica al velo fibroso mediante cual-  
quier sistema adecuado. Preferiblemente, sin embargo, se  
aplica mediante un dispositivo de revestimiento del tipo  
conocido como máquina de revestir de cuchilla trasera, en  
5 el cual se mantiene una pequeña cantidad de la composición  
para revestimiento en la curvatura entre el cilindro so-  
porte alrededor del cual se mueve el papel y una cuchilla  
flexible, un extremo de la cual corre próximo al papel so-  
bre el cilindro soporte y regula el flujo de la composi-  
10 ción para revestimiento sobre el papel. Un dispositivo par-  
ticularmente adecuado es el conocido en la industria como  
máquina Champion, en la cual un cilindro alimentador de  
marcha invertida suministra un exceso de color al velo y  
una varilla impulsada de marcha invertida distribuye y ali-  
15 sa el color. Estas instalaciones se distinguen por el hecho  
de que casi invariablemente están situadas en el extremo  
posterior de la máquina, próxima al extremo húmedo; por  
ello, se ponen en contacto directo con el revestimiento,  
después de aplicado, muchos secadores de tambor caliente.  
20 El revestimiento puede aplicarse de una sola vez o en va-  
rias veces. En la práctica se emplean dos máquinas de re-  
vestir con secadores entre ellas. Normalmente, después de  
la primera máquina hay unos 20 tambores a vapor y después  
de la segunda unos 40 más. Las Champion se colocan de es-  
25 ta forma porque en estos puntos el velo está todavía hú-  
medo y flexible y por ello se consigue una mejor acción  
de frotamiento de la varilla alisadora. Secando con el  
tambor a vapor se ha hallado que los revestimientos pue-  
den curarse hasta conseguir un alto grado de resistencia  
30 al agua, al frotamiento y al despellejado en húmedo.

324978

26



1                    Como se ha mencionado anteriormente, la inven-  
ción, en modo alguno, está restringida a las máquinas para  
revestir Champion. La composición para revestimientos de  
buenos resultados en máquinas para revestir de cilindros,  
5                    de cuchillos de aire y de cuchillas y en los últimos ca-  
sos se pueden alcanzar velocidades superiores a 2000 pies  
por minuto (600 m/min). También son adecuados otros tipos  
de sistemas de secado.

10                    La invención quedará ilustrada más específica-  
mente con referencia a los siguientes ejemplos de aplica-  
ción práctica, entendiéndose que estos ejemplos se dan  
solamente con fines ilustrativos y no son limitativos de  
la invención.

Ejemplo 1

15                    En un reactor a presión de acero inoxidable,  
de 25 galones (110 litros) de capacidad, provisto de contro-  
les de temperatura y de un agitador, se cargan:

20.000 g de agua

680 g de Igepal 887

20                    340 g de Igepal 630

128 g de sal sódica del ácido vinilsulfó-  
nico.

38 g de laurilsulfato sódico

56 g de ácido cítrico

24 g de fosfato disódico hidratado.

25                    22.600 g de acetato de vinilo

El reactor se purga entonces con nitrógeno y etileno para  
desplazar todo el oxígeno, después de lo cual se añade  
300 g. de persulfato potásico. La carga se calienta a 50°C.  
Durante el periodo de calefacción se introduce etileno a  
30                    una presión de 36 atm. y el agitador se coloca a 230 r.p.m.

324978

26



1 El equilibrio entre el etileno en la bolsa de vapor y el  
disuelto en el acetato de vinilo se alcanza en 15 minutos  
como indica la interrupción del paso de etileno desde la  
bala de suministro al reactor. Entonces se inicia la poli-  
5 merización añadiendo 25 g de una solución al 4 % de Formo-  
pon (formaldehido-sulfoxilato sódico). La polimerización  
es completa al cabo de  $4\frac{1}{2}$  horas, en cuyo momento se han  
utilizado 1500 g de una solución al 4% de Formopon y una  
cantidad adicional de 10 g de persulfato potásico. El lá-  
10 tex se enfria a la temperatura ambiente y se neutraliza  
hasta pH 6 con amoniaco. Se obtiene un látex de copolíme-  
ro de acetato de vinilo-etileno con las siguientes propie-  
dades:

48 % de sólidos.  
15 19 % de etileno en el copolímero  
Viscosidad intrínseca = 2,1 (100 ml/g, benceno,  
30°C)

Tamaño de partícula = 0, 21  $\mu$   
 $T_{135} = 0^{\circ}\text{C}$   
20  $T_4 = + 6^{\circ}\text{C}$

( $T_{135}$  es la temperatura a la cual el módulo de torsión es  
135.000 lb/in<sup>2</sup> (9491 kg/cm<sup>2</sup>) y  $T_4$  es la temperatura a la  
cual el módulo de torsión es 10.000 lb/in<sup>2</sup> (703 kg/cm<sup>2</sup>)  
determinado según ASTM-D1043-61T). El contenido en etile-  
25 no puede determinarse mediante el índice de saponificación.

La viscosidad intrínseca se determina adecuada-  
mente por las técnicas convencionales, por ejemplo según  
el procedimiento descrito en las páginas 309-314 de  
"Principles of Polymer Chemistry" por Paul J. Flory (Cornell  
30 University Press - 1963), utilizando un viscosímetro

26



324978

1 Ubbelohde (de nivel suspendido) a 30°C.

Como se observará en el precedente ejemplo, el ácido no saturado previamente mencionado en la discusión de los estabilizantes puede emplearse en forma de sal; por ejemplo la sal sódica. Análogamente puede encontrarse presente una pequeña cantidad, por ejemplo hasta del 0,5 % sobre el peso del látex, de un agente superficialmente activo aniónico. El agente superficialmente activo aniónico puede ser de cualquier tipo conocido, tal como el descrito por ejemplo en el Capítulo 2 de "Surface Active Agents and Detergents" por A. M. Schwartz, J. S. Perry y J. Berch (Vol. 2, 1958, Interscience Publishers, New York). Un agente superficialmente activo aniónico particularmente adecuado es el laurilsulfato sódico, utilizado en el Ejemplo 1 anterior.

Ejemplo 2

El látex producido en el Ejemplo 1 se mezcla, en la forma habitual, con un relleno y un agente dispersante para dar una fórmula para revestimiento de papel con las siguientes composición y características:

20	Arcilla Ht predispersada	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Látex del Ejemplo 1	16 partes (calculada como al 100% de sólidos)
25	Agua - suficiente para proporcionar un contenido total en sólidos del	50 por ciento

La fórmula tiene un pH de 6,6 y una viscosidad a la temperatura ambiente de 40 centipoises (50 RPM).

30 Las técnicas de mezclado y aplicación adecuadas

324978

26



1 para preparar y utilizar los revestimientos para papel o  
"colores" utilizando un látex de copolímero de acetato de  
vinilo-etileno, de acuerdo con la invención, son las nor-  
males y no forman parte de la invención. Unos procedimien-  
5 tos típicos se encuentran descritos por ejemplo en "The  
Technology of Coated and Process Papers" por Robert H.  
Mosher (Chemical Publishing Company Inc. New York, 1952),  
Capítulo IV (revestimientos solubles en agua) y Capitulo  
VI (revestimientos dispersados en agua).

10 Así pues, el color para revestimientos carac-  
terizado anteriormente se aplica sobre el lado que ha esta-  
do en contacto con la tela metálica de un material para  
offset de 49 lb (22 kg) hasta un peso final de 10-11 libras  
(4,5 - 5 kg) de revestimiento seco por 3300 pies cuadrados  
15 (306 m<sup>2</sup>) de superficie. Las hojas se secan a 195°F (90°C)  
durante unos 35 segundos, se acondicionan a 73°F (23°C) y  
el 50% de humedad relativa durante la noche y se superca-  
landrán mediante dos pasadas a 130°F (54°C) y 3 lb/in<sup>2</sup>  
(0,21 kg/cm<sup>2</sup>). Las hojas se dejan acondicionar de nuevo  
20 durante la noche y después se someten a ensayo. Se obtie-  
nen los siguientes resultados, altamente satisfactorios:

Brillo a 45°	78,2
Lustre a 75°	56,8
Receptividad de la tinta K y N	53
25 Índice de despellejado a la cera Dennison	7
Índice de despellejado IGT, fpm (m/min)	214 (65,2)

El brillo se mide a 45° de acuerdo con la nor-  
ma TAPPI T 452 n-48. El lustre se mide según la norma  
TAPPI T 480 n-51. El índice de despellejado a la cera Den-  
nison se obtiene por el ensayo normalizado Dennison a la  
30

324978

26



1 cera para obtener una indicación de la eficacia del color  
 para revestimientos, particularmente con respecto a sus  
 propiedades de impresión. El ensayo a la cera de Dennison  
 es la norma TAPPI T 459 m-48. El índice de despellejado  
 5 IGT se determina en forma análoga mediante la norma IGT  
 para ensayos de despellejamiento utilizando un aparato IGT  
 Dynamic Pick Tester, tinta nº 5, el muelle en posición  
 "B", y usando una carga de 50 kg en los Ejemplos 1-5. La  
 receptividad de la tinta K y N se determina de forma aná-  
 10 loga mediante un ensayo normalizado que consiste en apli-  
 car una tinta normalizada, dejar secar la tinta sobre el  
 papel durante un periodo de tiempo determinado y después  
 medir con un fotovoltímetro.

15 Cuando los ensayos precedentes se repiten en  
 forma idéntica pero con la excepción de que el látex de  
 acetato de vinilo-etileno se sustituye por un látex de  
 estireno-butadieno corriente con un contenido en sólidos  
 del 48% aproximadamente, generalmente se obtienen valores  
 del brillo y del lustre similares, pero la receptividad  
 20 de la tinta K y N es menor, el índice de despellejamiento  
 a la cera Dennison es solamente 5 y el índice de despelle-  
 jamiento IGT es inferior a 100.

Ejemplo 3

25 Se prepara un color para revestimientos en la  
 forma habitual, como en el Ejemplo 2 dando la siguiente  
 composición:

Arcilla HT predispersada (caolinita)	100 partes
Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
Látex del Ejemplo 1	6 partes (cal- culado como al 100% de sólidos).

30

324978 26



1 Almidón Stayco "C" 18 partes  
Agua - suficiente para dar un  
contenido en sólidos totales del 50 por ciento.  
La fórmula tiene un pH de 6,3 y una viscosidad a la tempe-  
5 ratura ambiente de 740 centipoises (50 RPM).

Este color para revestimientos se aplicó a un material para offset de 49 libras (22 kg) exactamente en la forma descrita en el Ejemplo 2 y las hojas terminadas se ensayaron dando los siguientes resultados:

10	Brillo a 45º	76,5
	Lustre a 75º	36,7
	Receptividad de la tinta K y N	63
	Índice de despellejado a la cera Dennison	8
	Índice de despellejado IGT, fpm (m/min)	192 (58,5)

15 Ejemplo 4

Repitiendo el Ejemplo 3, pero utilizando caseína en lugar de almidón, se preparó la siguiente composición.

	Arcilla HT predispersada	100 partes
20	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Caseína	10 partes
	Hidróxido amónico al 28%	1,5 partes
	Látex del Ejemplo 1	6 partes (calculado como al 100% en sólidos)
25	Agua - suficiente para dar un contenido total en sólidos del	50 por ciento.

La fórmula tiene un pH de 9,3 y una viscosidad a la temperatura ambiente de 2000 centipoises (50 RPM).

30 Cuando se ensaya en la forma descrita en los Ejemplos 2 y se observan los siguientes resultados:



324978

1	Brillo a 45º	78,6
	Lustre a 75º	41,8
	Receptividad de la tinta K y N	53
	Indice de despellejado a la cera Dennison	9
5	Indice de despellejado IGT, fpm (m/min)	202 (61,6)

Ejemplo 5

Repitiendo de nuevo el Ejemplo 3 pero utilizando alcohol polivinílico en lugar de almidón, se prepara el siguiente color para revestimientos:

10	Arcilla HT predispersada	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Vinol 125	5 partes
	Látex del Ejemplo 1	6 partes (calculado como al 100% de sólidos)
15	Agua - suficiente para dar un contenido en sólidos totales del	50 por ciento.

Esta fórmula tiene un pH de 6,5 y una viscosidad a la temperatura ambiente de 680 centipoises (50 RPM).

Se repite el procedimiento de ensayo descrito en el Ejemplo 2 con los siguientes resultados:

20	Brillo a 45º	79
	Lustre a 75º	50,7
	Receptividad de la tinta K y N	53
	Indice de despellejado a la cera Dennison	8
25	Indice de despellejado IGT, fpm (m/min)	208, (63,6)

Los látex de copolímero de acetato de vinil-etileno descritos más arriba son susceptibles de ser reticulados con ciertos agentes de reticulación que tienen el efecto de aumentar la resistencia a los disolventes de las películas producidas por las composiciones de esta inven-

324978

2



1 ción y de mejorar las propiedades mecánicas a alta tempera-  
tura de estas películas. Así, para los fines de las compo-  
siciones de esta invención, son particularmente útiles el  
5 cianurato de trialilo y el acrilato de glicidilo y se con-  
sidera dentro del alcance de esta invención utilizar, en  
particular, estos dos agentes de reticulación para modifi-  
car la resina copolimérica básica de acetato de vinilo-eti-  
leno en un látex y en una composición para revestimientos  
de papel como los descritos más arriba.

10 Los polímeros resultantes pueden ser considera-  
dos como interpolímeros de acetato de vinilo-etileno-cianu-  
rato de trialilo y acetato de vinilo-etileno-acrilato de  
glicidilo. La cantidad de cianurato de trialilo es del 0,01  
al 1 % del acetato de vinilo y la cantidad de acrilato de  
15 glicidilo es del 0,5 al 10 % del acetato de vinilo. Los in-  
terpolímeros de los látex utilizados de acuerdo con esta  
invención tienen unas viscosidades intrínsecas típicas de  
1 a 2,5 decilitros/gramos medidas en benceno a 30°C, lo que  
indica unos pesos moleculares relativamente elevados. Ade-  
20 más, los látex tienen un tamaño medio de partícula relati-  
vamente pequeño, es decir, inferior a  $0,25\mu$ , preferible-  
mente menor de  $0,15\mu$ .

Preferentemente, el cianurato de trialilo se  
carga inicialmente como se hace con el acetato de vinilo,  
25 pero también puede añadirse en su totalidad en porciones.  
El acrilato de glicidilo se añade preferiblemente en porcio-  
nes. Cuando se hace referencia a la adición en porciones,  
ya sea de acetato de vinilo, cianurato de trialilo, acrilato  
de glicidilo, catalizador o activador, se trata de adiciones  
30 esencialmente uniformes, tanto en ca-ntidad como en interva-

324978 26



1 los de tiempo.

El cianurato de trialilo es un agente de reticulación del tipo de reacción inmediata que reticula en el interpolímero durante la reacción de polimerización original. El acrilato de glicidilo, sin embargo, es un agente de reticulación del tipo de reacción diferida. Así pues, el acritato de glicidilo reticula parcialmente durante la formación del copolímero de acetato de vinilo-etileno y después se completa la reticulación, en la forma habitual, vulcanizando el copolímero a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta unos 180°C, preferiblemente en presencia de un catalizador de la vulcanización. Por lo tanto, en la etapa de secado, el acrilato de glicidilo contenido en el componente polimérico del látex completa su polimerización y reticula la resina. Para facilitar esta post-polimerización del acrilato de glicidilo se mezcla con el látex, antes de aplicarlo al velo de papel, un catalizador adecuado para el acrilato de glicidilo. Son adecuados los catalizadores básicos tales como aminas orgánicas, por ejemplo etilendiamina y piperidina, o sales metálicas de ácidos débiles tales como acetato sódico o fluorborato de cinc, como es sabido. La cantidad de catalizador es generalmente alrededor del 0,5 al 2 % de la resina total.

Las proporciones relativas de los diversos componentes de las composiciones para revestimientos de esta invención que contiene interpolímeros de acetato de vinilo-etileno-cianurato de trialilo o de acetato de vinilo-etileno-acrilato de glicidilo, pueden variarse para adaptarse a las condiciones individuales, pero en todos los casos el látex de interpolímero se encuentra presente en una cantidad su-





-332  
324978

26



1 siguientes composición y características:

	Arcilla HT predispersada	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Látex del Ejemplo 6	16 partes (calculado como al 100% de sólidos)
5	Agua - suficiente para dar un contenido total en sólidos del	50 por ciento

La fórmula tiene un pH de 6,5 y una viscosidad a la temperatura ambiente de 32,8 centipoises (50 RPM).

10 El anterior color para revestimiento se aplica sobre el lado que ha estado en contacto con la tela metálica de varias hojas de un material para offset de 49 lb (22 kg) hasta un peso final de 10-11 libras (4,5 - 5 kg) de revestimiento seco por 3300 pies cuadrados (306 m<sup>2</sup>) de superficie. Las hojas se secan a 195°F (90°C) durante unos 35 segundos, se acondicionan a 73°F (23°C) y el 50% de humedad relativa durante toda la noche y se supercalandran con dos pasadas a 130°F (54°C) y 3 lb/in<sup>2</sup> (0,1 kg/cm<sup>2</sup>). Las hojas se dejan reacondicionarse durante otra noche y después se someten a ensayo. Se obtienen los siguientes resultados, altamente satisfactorios

	Brillo a 45°	78,1
	Lustre a 75°	58,7
	Receptividad de la tinta K y N	54
25	Índice de despellejado a la cera Dennison	7
	Índice de despellejado IGT, fpm (m/min)	252 (76,8)

30 Cuando se repiten los anteriores ensayos de forma idéntica pero con la excepción de que el látex de interpolímero de acetato de vinilo-etileno-cianurato de trialilo se sustituye por un látex de estireno-butadieno

324978

26



1 corriente, generalmente se obtienen resultados similares  
 de brillo y lustre, pero la receptividad de la tinta K y  
 N es menor, el índice de despellejado a la cera de Dennison  
 es solamente 5 y el índice de despellejado IGT es inferior  
 5 a 100.

Ejemplo 8

Se prepara un color para revestimiento en la  
 forma habitual, como en el Ejemplo 2, dando la siguiente  
 composición:

10	Arcilla HT predispersada (caolinita)	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Látex del Ejemplo 6	6 partes (cal culado como al 100% de sólidos)
	Almidón Stayco "C"	18 partes
15	Agua - suficiente para dar un con- tenido total en sólidos del	50,1 por ciento.

La fórmula tiene un pH de 6,4 y una viscosidad a la tempe-  
 ratura ambiente de 770 centipoises (50 RPM).

20 Este color para revestimientos se aplica sobre  
 un material para offset de 49 lb (22 kg) exactamente en la  
 forma descrita en el Ejemplo 2 y las hojas terminadas se  
 someten a ensayo dando los siguientes resultados:

	Brillo a 45°	76,5
	Lustre a 75°	36,1
25	Receptividad de la tinta K y N	64
	Índice de despellejado a la cera Dennison	9
	Índice de despellejado IGT, fpm (m/min)	194 (59,1)

Ejemplo 9

30 Repitiendo el Ejemplo 8, pero utilizando casei-  
 nas en lugar de almidón, se prepara la siguiente composición:

324978

26



1	Arcilla predispersada HT	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Caseína	10 partes
	Hidróxido amónico al 28 %	1,5 partes
5	Látex del Ejemplo 6	6 partes (cal- culado como al
	Agua - suficiente para dar un	100% de sólidos)
	contenido total en sólidos del	50,1 %

La fórmula tiene un pH de 9,1 y una viscosidad a la temperatura ambiente de 2120 centipoises (50 RPM).

10 Cuando se ensaya en la forma descrita en los Ejemplos 2 y 8 se obtienen los siguientes resultados:

Brillo a 45º	78,5
Lustre a 75º	40,8
Receptividad de la tinta K y N	52

15	Indice de despellejado a la cera Dennison	9
	Indice de despellejado IGT, fpm (m/min)	198 (60,3)

Ejemplo 10

Repitiendo de nuevo el Ejemplo 8, pero utilizando alcohol polivinílico en lugar de almidón, se prepara el siguiente color para revestimiento:

20	Arcilla HT predispersada	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Vinol 125	5 partes
	Látex del Ejemplo 6	6 partes (cal- culado como
25	Agua - suficiente para dar un con-	al 100% de sólidos)
	tenido total en sólidos del	50 %

Esta fórmula tiene un pH de 6,5 y una viscosidad a la temperatura ambiente de 650 centipoises (50 RPM).

30 Se repite el procedimiento de ensayo descrito en el Ejemplo 2, con los siguientes resultados:

324978

26



1	Brillo a 45°	78,9
	Lustre a 75°	51
	Receptividad de la tinta K y N	53
	Indice de despellejado a la cera Dennison	8
5	Indice de despellejado IGT, fpm (m/min)	200 (60,9)

Ejemplo 11

El látex del Ejemplo 6 se mezcla en la forma habitual, con arcilla para revestimientos predispersada (caolinita), pirofosfato tetrasódico y agua para dar una fórmula para revestimientos de papel de las siguientes composición y características:

	Arcilla predispersada	100 partes
	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Látex del Ejemplo 6	14 partes (calculado como al 100% de sólidos)
15	Agua-suficiente para dar un contenido total en sólidos del	50 %

Este color para revestimiento se aplica sobre un material para papel ligero (49 libras por 3300 pies cuadrados (22 kg por 306 m<sup>2</sup>) a razón de unas 3 lb (1,360 kg) de revestimiento seco por 1000 pies cuadrados (92 m<sup>2</sup>) de superficie. El papel revestido se seca inmediatamente en una estufa de aire caliente a 195°F (90°C) durante unos 35 segundos, se acondiciona durante toda la noche a 73°F (23°C) y el 50% de humedad relativa, se supercalandra mediante dos pasadas a 125°F (52°C) y unas 200 libras (90,8 kg) de presión por pulgada lineal de longitud (2,5 cm) de los cilindros <sup>y</sup> se deja acondicionar de nuevo antes de someterlo a ensayo. Se obtienen los siguientes resultados, altamente satisfactorios:

324978

2



1	Brillo a 45º	78,3
	Lustre a 75º	58
	Indice de despellejado a la cera Dennison	7
	Indice de despellejado IGT, fpm (m/min) 255	(77,7)

5                                    Cuando se repiten los ensayos anteriores en forma idéntica pero con la excepción de que el látex de interpolímero de acetato de vinilo-etileno-cianurato de trialilo es sustituido por un látex corriente de estireno-butadieno, con un contenido en sólidos del 48% aproximadamente (Dow 512R), se obtiene un valor del brillo comparable, pero el índice de despellejado a la cera de Dennison es solamente 5 y el índice de despellejado IGT es inferior a 100

Ejemplo 12

15                                    Se prepara un color para revestimientos a partir de un látex idéntico al del Ejemplo 6 excepto en que contiene el 0,1% de cianurato de trialilo, sobre el peso de acetato de vinilo y tiene la siguiente composición:

	Arcilla predispersada	100 partes
20	Pirofosfato tetrasódico	0,05 partes
	Látex del Ejemplo 6	14 partes (calculado como al 100% de sólidos)
	Agua - suficiente para dar un contenido total en sólidos del	59,7 %

25                                    Esta fórmula tiene un pH de 6,6 y una viscosidad a la temperatura ambiente de unos 62 centipoises (50 RPM).

30                                    Varias hojas de cartón West Virginia se cubrieron con este color hasta un peso del revestimiento final de 3,2 libras (1,451 kg) por cada 1000 piés cuadrados (93 m<sup>2</sup>) de superficie e inmediatamente se secaron hasta aproximada-

324978 26



1 mente el 5% de humedad total. Después de terminados el re-  
vestimiento y el secado, todas las hojas se secaron duran-  
te un tiempo adicional de 30 minutos a 100°C.

5 Después de una noche de acondicionamiento a  
73°F (23°C) y 50% de humedad relativa, las hojas se super-  
calandran mediante dos pasadas a 130°F (54°C) y 3 lb/in<sup>2</sup>  
(0,21 kg/cm<sup>2</sup>) de presión. Las hojas se dejan acondicionar  
de nuevo durante la noche y después se someten a ensayo.  
10 El índice IGT se mide con tinta nº 6, el muelle en posi-  
ción "A" y una carga de 50 kg. Este índice es 228 (69,5  
m/min). En otros aspectos el revestimiento es comparable  
al de los Ejemplos 2 y 11.

Ejemplo 13

15 En un reactor a presión de acero inoxidable,  
de 25 galones (110 litros) de capacidad, provisto de con-  
troles de temperatura y un agitador, se cargan:

20.000 g de agua

680 g de Igepal 887

340 g de Igepal 630

20 128 g de sal sódica del ácido vinilsulfóni-  
co.

38 g de laurilsulfato sódico

56 g de ácido cítrico

24 g de fosfato disódico hidratado

25 22.600 g de acetato de vinilo

El reactor se purga entonces con nitrógeno y etileno para  
desplazar todo el oxígeno, después de lo cual se añaden  
300 g de persulfato potásico. La carga se calienta a 50°C.  
Durante el periodo de calefacción se introduce etileno a  
30 la presión de 36 atm. y se coloca el agitador a 230 r.p.m.

324978 26



1 El equilibrio entre el etileno en la bolsa de vapor y el  
disuelto en el acetato de vinilo se alcanza en 15 minutos,  
como indica la interrupción del paso de etileno desde la  
bala de suministro al reactor. La polimerización se inicia  
5 entonces añadiendo 25 g de una solución al 4 % de Formopon  
(formaldehido-sulfoxilato sódico). La polimerización es com-  
pleta al cabo de  $4\frac{1}{2}$  horas, en cuyo momento se han utiliza-  
do 1500 g de solución al 4 % de Formopon y una cantidad  
adicional de 10 g de persulfato potásico. Durante la poli-  
10 merización se añaden, en porciones, 1800 g de acrilato de  
glicidilo. El látex se enfría a la temperatura ambiente y  
se neutraliza hasta pH 6 con amoniaco. Se obtiene un lá-  
tex de interpolímero de acetato de vinilo-etileno-acrilato  
de glicidilo con las siguientes propiedades:

15 48,3 % de sólidos  
28 % de etileno en el copolímero  
Viscosidad intrínseca = 0,57 (100 ml/g, benceno 30°C)  
Tamaño de partícula = inferior a 0,18  $\mu$   
 $T_{135} = -7^{\circ}\text{C}$   
20  $T_{4} = +4^{\circ}\text{C}$

A este látex se le añade el 2% (sobre los sólidos  
totales) de acetato sódico. Como puede verse en el  
Ejemplo, el ácido no saturado mencionado como estabilizan-  
te puede emplearse en forma de sal, por ejemplo de sal  
25 sódica. Análogamente, puede emplearse una pequeña cantidad,  
por ejemplo hasta el 0,5 % sobre el peso del látex, de un  
agente superficialmente activo aniónico.

Ejemplo 14

30 El látex producido en el Ejemplo 13 se mezcla,  
en la forma habitual, con un relleno y un agente disper-



324978 26



1                    Cuando los anteriores ensayos se repiten en  
condiciones idénticas con la excepción de que el látex  
de acetato de vinilo-etileno-acrilato de alilo se susti-  
tuye por un látex corriente de estireno-butadieno con un  
5                    contenido en sólidos del 48% aproximadamente, se obtienen  
valores del brillo y del lustre similares pero el índice  
de despellejado IGT es más de 100puntos más bajo.

                  Se observará, por lo tanto, que el invento pro-  
porciona una composición para revestimientos de papel muy  
10                    eficaz y eficiente. Es evidente que en las realizaciones  
de la invención descrita pueden introducirse diversos cam-  
bios y modificaciones sin apartarse del alcance de la in-  
vención como queda definida en las Reivindicaciones anejas  
y se pretende, por lo tanto, que toda la materia contenida  
15                    en la precedente descripción se considere solamente ilus-  
trativa y no limitativa de la invención.

                  En Resumen, la Patente de Invención que se so-  
licita recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

20                    1 .- Un método de preparación de una composi-  
ción de revestimiento acuoso para aplicación a un velo fi-  
broso mediante la combinación de un látex de polímero sin-  
tético y un relleno mineral, caracterizado porque se combi-  
na un látex que comprende una dispersión en un medio acuoso  
25                    de un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene  
un tamaño de partícula de 0,1  $\mu$  a 0,25  $\mu$  y que contiene del  
5 al 40% en peso de etileno, teniendo dicho copolímero una  
viscosidad intrínseca del 1 al 2,5 decilitros/gramo medida  
en benceno a 30°C. o que está reticulado con cianurato de  
30                    trialilo o acrilato de glicidilo.



32497826

1

2 .- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero empleado tiene un contenido de etileno mayor del 15 %.

5

3 .- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO ACUOSO".

10

Todo tal y como queda representado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y dos páginas mecanografiadas.

Madrid, 31 de Marzo 1966

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

15

  
Fdo. JUAN PEDRAZA

20

25

30