

344214

P.- 36.073

Case 184.23

344214

Memoria descriptiva

25 NOV 1967



para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de THE SCOTT PAPER COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Industrial Highway and Tinicum Island Road,
Delaware, Pensilvania, Estados Unidos de
América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN PAPEL DE IMPRENTA
ESTUCADO" (Clase Internacional D 21 d),



La presente invención se refiere a una composición acuosa para revestimiento o estucado de papel, que se transforma en un gel no fluido cuando es calentada moderadamente, y a un método para producir papel revestido o couché a partir de la misma, que tiene un grado elevado de lisura y uniformidad de la superficie, y un brillo que varía entre moderado y especular.

Esta es una solicitud divisional de la solicitud de número de serie 204.858, "Método para fabricar papel de imprenta revestido", presentada el 25 de junio de 1952 por los autores de la presente invención.

Han sido producidos papeles de imprenta revestidos o couché por varios métodos muy conocidos. Uno de ellos comprende revestir un papel con una composición acuosa que contiene pigmentos y agentes de unión o adhesivos, secarlo hasta que solidifica la capa de revestimiento, y tratar la capa de revestimiento secada y solidificada resultante con rodillos satinadores, para dar lisura y brillo al revestimiento. Sin embargo, no es deseable realizar la operación de acabado sobre una capa de revestimiento solidificada y no plástica. Las altas presiones aplicadas reducen el volumen del papel a revestir y perjudican la blancura y opacidad, así como la elasticidad que es deseable para imprimir. A pesar de la elevada presión empleada, no puede obtenerse frecuentemente una uniformidad satisfactoria del revestimiento. Frecuentemente, las altas presiones empleadas rompen el papel continuo y causan la interrupción del procedimiento de fabricación de papel. Además, la capa depositada es dañada con frecuencia por una fricción indebida con el rodillo o cilindro, y por abollamientos sobre el rodillo causados por



trozos recogidos por el rodillo.

5 El llamado método de estucado o revestimiento por moldeado o calibración (véase la Patente U.S. número 1.719.166, expedida en 1929) está desprovisto de los defectos anteriores. Un papel revestido ocoché producido por este método tiene mayor lisura o uniformidad en la superficie y un brillo más especular, que el producido por otros métodos.

10 Un antiguo método de revestimiento por calibración comprende revestir un papel con una composición acuosa de revestimiento, que contiene pigmentos, agente de adhesión, material aceitoso, y similares productos; secar el papel mientras es comprimido sobre una superficie metálica pulida calentada, y después, tras un período necesario para su secado, separar el papel del metal. Se obtiene un
15 papel revestido o couché que tiene una elevada tersura o uniformidad superficial y un brillo especular, sin tratamiento por medio de rodillos satinadores.

20 Para obtener un papel revestido por calibración, uniforme, sin ningún defecto en el revestimiento, la temperatura de la superficie metálica ha de ser inferior a 100°C y usualmente es de 85° a 90°C. La humedad de la capa húmeda aplicada que está en contacto con la superficie metálica sólo se evapora gradualmente a través del papel continuo. Por
25 consiguiente, este método tiene la desventaja de que la velocidad de producción del papel revestido puede ser extremadamente baja.

30 A no ser que se añada un material oleoso a la composición de recubrimiento o revestimiento, la separación de la capa de revestimiento de la superficie metálica calentada

344214



23
puede dar como resultado un deterioro y un brillo no uniforme, a causa de la adherencia de la capa al metal. Por lo tanto, otra desventaja de este método es que, en la práctica comercial, la adición de dicho material oleoso depende siempre de la experiencia, y es muy difícil el control de la proporción de material oleoso.

No han tenido mucho éxito varias mejoras que han intentado solucionar los defectos citados.

Una de las mejoras comprende poner en contacto la capa de revestimiento húmeda con una disolución acuosa que contiene un coagulante, para hacer que coagule el revestimiento, y después secar el papel comprimiéndolo contra una superficie metálica calentada. Este método comprende: revestir papel con una composición que contiene pigmentos, agentes de adhesión tales como caseína y similares, y un compuesto de quelato que es estable en disolución alcalina; sumergir la capa aplicada en un baño ácido para disminuir el pH del revestimiento y para coagular químicamente la capa; secar el papel comprimiéndolo contra una superficie metálica calentada; y después separar el papel de la superficie metálica. Como el revestimiento ha sido coagulado ya, puede emplearse una temperatura de la superficie metálica superior a 100°C, es decir de 120° a 150°C, para evaporar el agua de la capa, sin dañar el revestimiento. Este método tiene la ventaja de producir un papel muy brillante o couché más rápidamente que cualquiera de los métodos anteriores. El papel puede ser separado más fácilmente de la superficie metálica calentada que en el método convencional, y no tiene lugar la acumulación de la composición de revestimiento en la línea de contacto entre los rodillos moldeadores.

22.11.67

- 4 -

344214



dores o calibradores por la baja fluidez de la capa. Además, el revestimiento tiene buena impermeabilidad.

5 Cuando se usa un baño ácido, la maquinaria ha de ser protegida cuidadosamente contra la corrosión por el ácido. La fluctuación del pH, o concentración de ácido del baño, provocada por la continua inmersión en él del papel revestido, puede dar como resultado una variación en el grado de coagulación. Para llevar a cabo una operación satisfactoria es necesario un ajuste, dificultoso, del pH del

10 baño. Cuando un papel revestido es sumergido en el baño ácido a alta velocidad, pueden tener lugar accidentes debidos a salpicaduras del ácido por fuera del baño, o el ácido puede fluir a la otra cara del papel. A veces se forma sobre la superficie de los productos estucados por este procedimiento un vetado con lustre desigual, a causa del contacto mecánico con la capa revestida flúida junstamente antes de la sección de ácido, y a causa de que fluye ácido en exceso sobre el revestimiento. Otra desventaja fundamentalmente importante es que es difícil utilizar esta técnica con papeles delgados, porque, cuando el papel con el

15 revestimiento húmedo es sumergido en el baño ácido, la resistencia mecánica del papel disminuye y se hace frágil. Puede no conseguirse el aumento esperado de la velocidad de producción, porque el agua adicional absorbida por el

20 papel ha de ser evaporada durante el procedimiento de secado.

Por los estudios detallados del mecanismo de la coagulación de composiciones acuosas de revestimiento que comprenden pigmentos y adhesivos proteínicos y de látex, con

25 o sin tensioactivos, se ha descubierto una composición de

30



revestimiento que puede ser coagulada o gelificada muy
rapidamente por medio del calor, a una temperatura definida
o por encima de ella, sin necesidad de separar ninguna ma-
teria volátil ni de utilizar tratamientos químicos aplica-
dos exteriormente, y que puede ser empleada en el método
llamado de revestimiento por calibración y otros métodos
de revestimiento de papel.

En breves palabras, la presente invención se ba-
sa en el descubrimiento de que una composición de revesti-
miento de papel que contiene un pigmento mineral con cier-
tas propiedades absorbentes, y que es capaz de ser puesta
en suspensión por medio de un agente de suspensión o dis-
persante, puede hacerse coagular por medio de un calenta-
miento moderado, o ser floculada por el calor, ajustando
la estabilidad del sistema, con respecto a la floculación
del pigmento, de modo que sea justamente mayor que la es-
tabilidad límite a la temperatura ambiente. Un calentamien-
to moderado de esta suspensión hasta una temperatura eleva-
da de más de aproximadamente 35°C, e incluso tan alta como
70° a 100°C para algunas suspensiones particulares, hace
que el pigmento se desorba del agente de suspensión y flo-
cule, con la gelificación aparente de la suspensión a un es-
tado tan firme que la suspensión no fluye, tal que, por
ejemplo, no puede ser vertida desde un vaso de precipita-
dos. Esto es aplicable a las suspensiones de contenido de
sólidos bastante alto, de más del 30 por ciento en peso, y
preferiblemente más de 40 por ciento en peso de pigmento mi-
neral, utilizadas usualmente en papeles de revestimiento.

Usualmente, esta floculación o gelificación por
calor es reversible, es decir, un enfriamiento y agitación

344214



suave de la suspensión la devuelve su fluidez original, aproximadamente. En algunos casos puede ser irreversible y en otros semi-reversible, es decir, no vuelve al mismo estado de fluidez aun con agitación vigorosa.

5 En suspensiones de revestimiento de papel, el pigmento es puesto en suspensión por la acción repulsiva de las cargas eléctricas iguales sobre cada una de las partículas de pigmento. Las partículas de pigmento llevan una carga por tener absorbido algún tipo de agente de suspensión o dispersante. Cuando se diseña un sistema de alto contenido de sólidos de modo que tenga una estabilidad mínima, ha de ponerse atención a todos los ingredientes de la suspensión que llevan a cabo la dispersión de las partículas de pigmento.

15 La mayor parte de los pigmentos minerales corrientemente usados en composiciones de revestimiento de papel son adsorbentes en cierto grado y son útiles en la práctica de esta invención. El pigmento ha de ser dispersado en un sistema de suspensión que no sería fluido sin cierto tipo de agente de suspensión o dispersante. Muchos de los pigmentos comerciales disponibles hoy día contienen un dispersante, que fué añadido para facilitar su molido y/o humectabilidad. La proporción y naturaleza de este dispersante ha de tenerse en cuenta en la práctica de esta invención.

25 Los adhesivos proteínicos y vegetales usuales, tales como la casína y la proteína de soja tienen cierto poder dispersante de pigmentos, y esto ha de tenerse en cuenta también. Los adhesivos de látex no son dispersantes eficientes usualmente, y, en líneas generales, pueden utilizarse en proporciones ampliamente variables sin afectar nota-

344214



blemente la estabilidad del sistema. No obstante, los láe
tex, en el estado en que se compran, contienen de hecho
dispersantes químicos o tensioactivos, y el efecto de cual-
quiera de estos dispersantes ha de ser compensado al prepa-
5 rar una suspensión gelificable por el calor.

Se han preparado suspensiones gelificables por
el calor con sólo agua, el pigmento y el adhesivo, y en al-
gunos casos con sólo pigmento, dispersante y agua, aunque
éstas no son composiciones de revestimiento de papel por
10 la carencia de adhesivo. Frecuentemente es deseable, sin
embargo, incluir en el sistema agentes eficientes de dis-
persión o suspensión. Si su efecto es tal que hace que la
suspensión sea tan estable que no es capaz de gelificar por
el calor, es posible neutralizar su efecto por medio de
15 agentes de acción contraria (o agentes contra la suspensión).
Estos agentes de acción opuesta son usualmente electrolitos
o materiales ionizables, tales como los ácidos o las sales
minerales. El agente dispersante utilizado puede ser ióni-
co o no iónico. Los agentes de acción contraria actúan re-
20 duciendo las fuerzas de repulsión entre las partículas del
pigmento, es decir, su tendencia es hacer menos estable a
un sistema estable. Como norma general, se prefieren los
iones polivalentes, por que cuanto mayor es la valencia
del electrolito, más efectiva es su acción.

Se ha observado que si la floculación por el ca-
lor tiene lugar a una temperatura inferior en el intervalo
de 35° a 60°C, el punto de floculación es más acusado o ne-
to y el gel es más firme. Cuanto más cerca se mantiene la
suspensión del límite de estabilidad, más baja será la tem-
25 peratura requerida para la floculación, porque se necesita
30



desorber menos agente de suspensión del pigmento. La floculación por calor mejora también a medida que aumenta el contenido de sólidos de la suspensión. Los revestimientos de la invención gelifican mejor cuando de hecho son aplicados a una hoja de papel, en comparación con las condiciones observadas cuando la gelificación se lleva a cabo en un vaso, a causa de la pérdida de algo del agua del revestimiento hacia el papel continuo.

Las composiciones de revestimiento de papel de la técnica anterior contenían demasiados materiales que actuaban dispersando el pigmento, y, así, eran tan estables, que no eran capaces de flocular por el calor de la forma de esta invención. La estabilidad de algunas formulaciones de la técnica anterior puede llevarse al punto deseado de estabilidad mínima empleando electrolitos, pero la mayoría de ellas son demasiado estables en las condiciones usadas normalmente para prepararlas para ser útiles en esta invención. Para preparar una suspensión de revestimiento floculable por el calor de la forma de esta invención, la concentración total de todos los dispersantes potenciales del sistema ha de ser tal que el pigmento no esté puesto en suspensión demasiado eficientemente. Usualmente ha de emplearse cierta agitación continua para mantener la suspensión en estado fluido a su temperatura de preparación, pero no siempre es este el caso.

Se hace referencia ahora a los dibujos anexos. En la figura 1 se muestra una vista esquemática del procedimiento para producir un papel revestido según los principios de esta invención. A, en la figura 1, muestra el papel de base 1 revestido con la composición de re-

344214



vestimiento flúida de esta invención, y B muestra la capa aplicada 3 coagulada sobre la superficie del papel 1. por medio del calentamiento 4.

5 Las figuras 2 a 5 son esquemas de las realizaciones de los equipos de la invención descritos en los Ejemplos 1 a 5.

10 Hasta ahora, la aplicación de calor a una capa húmeda aplicada sobre la superficie del papel hacía endurecer la capa aplicada por simple evaporación de la humedad y disminución del contenido de humedad de la capa húmeda.

15 En el procedimiento de revestimiento por calibración, en el que una parte de la humedad de la capa húmeda aplicada es evaporada para disminuir la fluidez y la plasticidad del revestimiento, y después la capa semiseca es calibrada o moldeada, es muy difícil dar a la capa un estado controlado y semiseco uniforme en todo su espesor y a todo lo ancho del papel, particularmente en producción a escala industrial.

20 Según el método de la presente invención, cuando el revestimiento de esta invención es calentado a una temperatura de 35° a 90°C, y preferiblemente de 40° a 60°C o más, flocula rápida y uniformemente. Por consiguiente, el método de la presente invención es más ventajoso que el método convencional, en el que el agua u otras sustancias volátiles son evaporadas del revestimiento húmedo, o el líquido coagulante es puesto en contacto con el revestimiento húmedo.

30 La presente invención tiene varias ventajas:
Es aumentada la fuerza de cohesión de la capa

344214

25 NOV 1967



5 aplicada que es floculada y fijada a la superficie del pa-
pel por calentamiento, y esta capa se puede separar fácil-
mente de la superficie metálica calentada sobre la que es
comprimida. Puede ser separada fácilmente, tanto en su es-
tado completamente seco como en su estado semiseco. La ca-
pa gelificada, ni es dañada fácilmente por contacto con
otros materiales, ni se disuelve fácilmente por contacto
con agua. La capa aplicada gelificada puede aplicarse sin
problemas a la superficie metálica calentada, a una tempe-
10 ratura de ésta tan elevada como 150°C, sin peligro de da-
ñar la capa, y puede ser secada a una temperatura más al-
ta que la utilizada hasta ahora en cualquier otro método
convencional. Además, si la capa aplicada es precalentada,
el secado notablemente acelerado puede dar como resultado
15 una elevada velocidad de producción del papel revestido, o
couché.

Para estimular la acción de coagulación o flacu-
lación, basta simplemente con elevar la temperatura. Así,
el método de emplear calor para la coagulación puede ser
20 efectuado más simplemente y sin accidentes y sin una acti-
vación desigual de la acción de coagulación, en compara-
ción con el método en que se emplea ácido para la coagula-
ción. El calor para la coagulación puede suministrarse o
bien por radiación o por conducción, de modo que la coagu-
lación puede conseguirse de un modo más uniforme y más fá-
25 cil que la conseguida por contacto con el líquido coagulan-
te. Así pues, la presente invención tiene la ventaja de no
tener que preocuparse del control de líquido coagulante,
de las salpicaduras del líquido coagulante, del flujo del
30 líquido en exceso por la susuperficie del papel y del flujo

344214

5 del líquido al lado opuesto del papel. El método de la presente invención no hace disminuir la resistencia del papel, lo que favorecería la rotura del papel y la formación de arrugas sobre el mismo, y puede ser aplicado ventajosamente y con éxito a un papel delgado. La superficie especular producida por el método tiene una excelente resistencia al agua, buena resistencia a la abrasión en estado húmedo, y buena aptitud para la impresión por método offset.

10 La opacidad, volumen y brillo del revestimiento son mucho mejores que los de una lámina calandrada en la que el revestimiento es densificado o comprimido por medio de presión. Asimismo el papel revestido muy brillante, de esta invención, tiene excelentes propiedades de plegado.

15 Según el método de la invención, cuando una capa de la composición de revestimiento de la presente invención, aplicada sobre un papel continuo, es calentada hasta una temperatura elevada, coagula rápidamente sin necesidad de evaporar materias volátiles como el agua, y se solidifica en estado húmedo formando una capa que puede ser alisada por calibración. Aunque el revestimiento por calibración es una realización preferida del procedimiento de fabricación de papel de esta invención, pueden utilizarse otros métodos de dar una superficie lisa.

25 Ha sido fabricado un papel de imprenta de alta calidad, con un alto grado de tersura y brillo, aplicando una composición convencional de revestimiento dos veces a la misma superficie de papel, y acabando el papel doblemente revestido por tratamiento con una satinadora. La primera capa de revestimiento llena las depresiones de la superficie del papel, y al secarse solidifica con una superfi-

22.11.67

344214



5 cie muy lisa. La segunda capa de revestimiento se aplica después sobre la primera. El papel así obtenido tiene una elevada tersura superficial. No obstante, pueden encontrarse algunas dificultades en la segunda operación de revestimiento: la segunda capa de revestimiento puede ser absorbida de modo no uniforme; pueden formarse vetas y motas en el revestimiento, y se requiere el secado de la primera capa.

10 Sin embargo, cuando la composición de revestimiento de la presente invención se aplica como primer revestimiento o aparejo, esta capa de base llena las depresiones de la superficie del papel, y después es coagulada por aplicación de calor. La capa solidificada en estado no seco tiene buena adaptabilidad a la segunda capa de revestimiento o revestimiento superior, y buena receptividad de
15 la composición de revestimiento. Por tanto, puede eliminarse el secado de la capa de base.

20 Los pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse en la presente invención incluyen pigmentos muy conocidos tales como el blanco de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, y similares, además de arcilla.

25 Los adhesivos utilizados son adhesivos proteínicos, tales como la caseína de leche y la proteína de soja. Juntamente con el adhesivo citado, puede utilizarse, como agente de adhesión, látex sintético, emulsiones de resinas sintéticas, almidón, y similares.

30 En las realizaciones de la invención puede emplearse cualquier método de calentamiento por el que la temperatura de la capa de revestimiento se eleve por encima de su temperatura de coagulación y por debajo de 100°C. Puede in-

344214



5 yectarse vapor de agua sobre la capa de revestimiento hú-
meda, para calentarla por condensación del vapor, o puede
emplearse un calentamiento por gas, eléctrico, por rayos
infrarrojos o por alta frecuencia. Puede conseguirse un
calentamiento suficiente haciendo pasar el papel a través
de agua caliente, o puede llevarse a cabo un calentamiento
por conducción poniendo en contacto el papel con un cilin-
dro calentado. Sólo es necesario que el revestimiento sea
calentado de un modo suficientemente uniforme en todas sus
10 partes, y que sea calentado rápidamente hasta una tempera-
tura superior a su temperatura de coagulación.

Los orígenes de esta invención se basan en expe-
rimentos con que se intentó modificar las composiciones de
revestimiento convencionales por adición de electrolitos,
15 para hacerlas gelificar por calor, como se denominó ini-
cialmente. Se supuso que los electrolitos actuaban sobre
el adhesivo. Como era de esperar, sólo tuvieron éxito algu-
nos de los primeros experimentos, pero, a medida que el tra-
bajo progresó y se fué comprendiendo el mecanismo de flocu-
20 lación del pigmento, pudieron desarrollarse posibles expli-
caciones de varios experimentos anteriormente inesplicables
como por ejemplo los siguientes:

1. Una disolución de adhesivo de cascina mezcla-
da con sales de metales polivalentes no podría gelificar
25 satisfactoriamente por calor a no ser que hubiera presente
algún pigmento. Esto indica que las sales no actúan sobre
el adhesivo sólo, y que el pigmento juega un papel en la
gelificación. Normalmente, una disolución de cascina sal de
metal polivalente, desprovista de pigmento, gelifica tan
30 fácilmente que gelifica a temperatura ambiente. Tomando las

22.11.67

344214



precauciones adecuadas es posible evitar la gelificación de una disolución de casína-sal a temperatura ambiente, pero no puede conseguirse una gelificación por calor satisfactoria en ausencia de un pigmento.

5 2. Las suspensiones de revestimiento que contenían menos casína disuelta requerían menos sales de metales polivalentes para gelificarlas por calor. Suponiendo que se llegó al equilibrio, menos casína disuelta significaba que había menos caseína disponible como coloide protector
10 de la suspensión de pigmento.

 3. Una suspensión de revestimiento que contenía 17 partes de casína y 7 partes de un adhesivo de butadieno-estireno, requería menos sal para la gelificación que una que contenía 18 partes de la caseína sólo. Un látex es
15 un buen adsorbente para la caseína disuelta; y tiene poca o ninguna propiedad de dispersión de pigmento. Así, a medida que el látex adsorbe casína, menos caseína puede quedar sobre el pigmento, porque ha de estar en equilibrio con la que queda en disolución, y se disminuye la estabilidad de
20 la suspensión del pigmento.

 4. Al ser calentados revestimientos gelificables por calor que contenían sales, la conductividad aumentó continua y uniformemente al elevar la temperatura hasta el punto de gelificación y pasado el mismo. Así, pues, no hubo
25 cambio significativo en la actividad iónica de las sales presentes en el revestimiento, que pudiera ser la razón de la gelificación.

 5. Los revestimientos del tipo de caseína gelificables por el calor con la mínima retención de agua fueron
30 los que mejor gelificaban o los que gelificaban más facil-



20

mente. La inferior retención de agua es una indicación de haber menos casína disuelta, y por tanto menos coloide protector.

5 6. Una suspensión de revestimiento basada en la caseína ácida puede hacerse gelificar por calor sin adición de sales de metales polivalentes, si su pH se hace suficientemente próximo al punto isoeléctrico de la caseína. A medida que el pH del revestimiento se aproxima al punto isoeléctrico de la casína, se disuelve menos caseína, y hay, de nuevo, menos coloide protector. Una caseína ácida puede contener una sal que puede tener cierto efecto sobre la gelificación, pero la sal es, usualmente, una sal monovalente tal como el nitrato de amonio, y su efecto puede ser lo bastante pequeño para ser casi despreciable.

10 Estos y otros resultados llevan a la conclusión de que era la estabilidad de la suspensión de pigmento la que era el factor controlador. Esto permitió el desarrollo de composiciones de revestimiento que no dependían de electrolitos para dar capacidad de gelificación por el calor, y también con inferiores punto de transición, y transiciones más netas al estado de gel.

15 En los ejemplos 1 a 13 se dan los resultados de los experimentos relacionados con la adición de electrolitos o agentes de acción contraria, a suspensiones de revestimiento que normalmente serían demasiado estables para flocular por el calor. En los restantes ejemplos se ilustran otras suspensiones que floculan por calor, pero que no requieren la presencia de un agente de acción contraria. En líneas generales, se prefiere el empleo de electrolitos, porque las propiedades globales de los revestimientos son



mejores cuando la proporción de adhesivo o aglomerante usado requiere electrolitos de acción opuesta para crear la estabilidad mínima. La expresión "partes" significa partes en peso.

5

Ejemplo 1

A 20 partes de caseína de leche (precipitada por medio de ácido láctico o clorhídrico, e igualmente en los ejemplos siguientes), se añadieron 0,34 partes de sosa cáustica, 4 partes de diciandiamida y 76 partes de agua, y la mezcla fué agitada a 70°C hasta que se formó una disolución homogénea. El pH de la disolución de caseína era de 6,15. A 100 partes de caolín adecuado para revestimiento se añadieron 80 partes de disolución acuosa que contenía 0,3 partes de pirofosfato de sodio, y se hizo una suspensión de la misma. La suspensión fué mezclada con 10 partes de disolución acuosa que contenían 2,2 partes de cloruro de bario anhidro, y se agitó vigorosamente. Esto dió como resultado una pasta algo viscosa, que después fué mezclada con la disolución de caseína anteriormente descrita, con agitación. Al principio, la mezcla tenía tendencia a coagularse, pero por agitación continuada se transformó en un líquido que tenía buena fluidez. Todas las operaciones de adición, mezclado y agitación fueron realizadas a temperatura ambiente, es decir, de 5° a 30°C. Al líquido citado se añadieron 0,3 partes de estearato de amonio disueltas en 3 partes de agua, y después 0,5 partes de fosfato de tributilo como agente antiespumante, y la concentración de sólidos de la composición de revestimiento fué ajustada a 41% por adición de agua. El pH de esta composición de revestimiento fué elevada por calentamiento, la composición

10

15

20

25

23 NOV



de revestimiento coaguló rápidamente a unos 43°C.

5 Como se muestra en la figura 2, una cantidad de esta composición (2) de revestimiento equivalente a 20 g/m² de peso en seco, fué aplicada a papel (1) de 100 gramos/m², utilizando una cuchilla de aire (3). Inmediatamente después de ser revestida, la superficie húmeda revestida (4) fué calentada con un calentador eléctrico (5), y después fué sometida a una pulverización de vapor de agua recalentado (6) y dirigida (7) en sentido contrario al movimiento del
10 papel. Se roció cuidadosamente vapor de agua sobre la parte no coagulada de la capa húmeda revestida (4), y fuertemente sobre la parte coagulada no flúida. El vapor de agua se transformó por condensación en una película de agua sobre la superficie revestida (4) y cedió calor al revestimiento, coagulándolo rápidamente. El revestimiento húmedo fué calentado hasta una temperatura de desde 50° a 80°C.
15 El papel calentado fué comprimido, por medio de un cilindro revestido de caucho (9), contra la superficie (8) de un tambor cromado giratorio, que tenía una temperatura de 130°C; fué secado a una velocidad de 70 m/minuto, y separado del mismo. Se obtuvo un papel que tenía una elevada tersura, un brillo especular y muy buena resistencia al agua. Se comprobó, por ejemplo, que la absorción de humedad (método de ensayo IGT) del papel de este ejemplo era
20 de 120 cm/segundo., en contraste con 95 cm/segundo de un papel estucado por calibración convencional.

Ejemplo 2

30 A 18 partes de caseína de leche se añadieron 0,35 partes de sosa cáustica, 3,6 partes de dicianidamida y 50 partes de agua, y la mezcla fué agitada a 70°C hasta que se

22:11.67

344214



5 obtuvo una disolución homogénea. El pH de la disolución de caseína era de 6,3. A 100 partes de caolín de revestimiento se añadieron 80 partes de disolución acuosa que contenía 0,3 partes de pirofosfato de sodio, y se transformaron en una suspensión por mezclado. Esta suspensión fue mezclada con la disolución de caseína, y agitada. Después se gotearon sobre la mezcla 1³ partes de cloruro de calcio anhidro disuelto en 25 partes de agua, sin dejar de agitar. Durante esta adición, la solución mostró cierta tendencia a coagularse, pero por agitación continuada la disolución se transformó en un líquido que tenía buena fluidez. A esta pasta se añadieron 1⁸ partes de goma arábiga disueltas en 9 partes de agua, y después 10 partes de látex de estireno-butadieno (Dow Latex 512R, 50% de sólidos), 15 0⁶ partes de estearato de amonio y 0-5 partes de fosfato de tributilo como agente antiespumante. La concentración de la composición de revestimiento fue ajustada a 39% en peso. En este caso, todas las operaciones de adición y agitación fueron realizadas a temperaturas ambiente, es decir, 20 a menos de 30°C. El pH de la composición de revestimiento así obtenida era de 6⁰. La composición de revestimiento tenía la propiedad de ser coagulada rápidamente al ser calentada a más de aproximadamente 45°C. La composición de revestimiento fue aplicada a papel, utilizando un método 25 similar al explicado en el ejemplo 1. Se obtuvo un papel couché que tenía un brillo especular y muy buena resistencia al agua.

Ejemplo 3

30 La concentración de una composición de revestimiento formulada como se ha explicado en el ejemplo 2 fue ajustada

344214



tada a 46% en peso. Haciendo referencia a la figura 3, la composición de revestimiento fué aplicada a papel (1) de 80 g/m², utilizando una revestidora o estucadora de rodillos (2). La cantidad aplicada fué de 20 g/m² (peso en seco). Después, la capa aplicada fué inmediatamente calentada por medio de la radiación procedente de una fuente de rayos infrarrojos (3), hasta una temperatura de desde 50° a 90°C, y coagulada. El revestimiento coagulado fué comprimido contra la superficie de un cilindro cromado (4), calentado hasta una temperatura de aproximadamente 70°C, por medio de un cilindro (5) revestido de caucho, a una velocidad de 120 m/minuto. La operación fué repetida sobre conjuntos sucesivos de cilindros (4) y (5), para dar tersura adicional al papel. El papel fué secado a través de un secador convencional (6), para producir papel couché que tenía un mismo grado de brillo que el papel couché convencional.

Ejemplo 4

La composición de revestimiento descrita en el ejemplo 3 fué aplicada a ambas superficies de papel (1) de 60 g/m² utilizando una revestidora de cilindros (2), como se muestra en la figura 4, de modo que se formó sobre cada una capa de revestimiento de 7 g/m², en peso en seco. El revestimiento fué calentado por medio de un calentador a gas (3) hasta una temperatura de desde 50° a 90°C. La capa aplicada coagulada fué secada utilizando un secador (4) de varios tambores. Los tambores no se mancharon, y se obtuvo, a una velocidad de 330 m/minuto, un papel couché continuo que tenía una alta tersura.

Ejemplo 5

A 20 partes de caseína de leche se añadieron 4

344214



partes de dicianidamida, 0,4 partes de sosa cáustica y 75 partes de agua, y la mezcla fué agitada a 70°C hasta que se formó una disolución. El pH de la disolución de caseína así obtenida era de 6'4. A 100 partes de caolín de revesti-

5 miento a se añadieron 80 partes de disolución acuosa que contenía 0'3 partes de pirofosfato de sodio, y se preparó una pasta de estas sustancias, y se agitó la mezcla de dicha pasta con la disolución de caseína citada. Después de

10 hicieron gotear cuidadosamente 30 partes de disolución al 2% de ácido fórmico en dicha disolución mixta, con agitación vigorosa. Cuando se hubieron añadido casi 27 partes de ácido fórmico, la composición de revestimiento se transformó un gel, pero durante la agitación continua el gel fué disuelto gradualmente. A éste se añadió, gota a gota, el

15 resto de ácido fórmico. Después se añadieron 0'5 partes en peso de fosfato de tributilo, y el contenido de sólidos de la composición de revestimiento fué ajustada a 40%. La composición de revestimiento tenía la propiedad de ser coagulada rápidamente por calentamiento a unos 43°C. Esta composición de revestimiento fué aplicada a papel (1) de 50

20 g/m², de modo que el revestimiento era de 6 g/m² de peso en seco, utilizando una cuchilla colgante o de arrastre (2), como se muestra en la figura 5. El papel fué calentado, utilizando un calentador eléctrico (3), hasta una temperatura de desde 50° a 70°C, para coagular el revestimiento

25 in situ. Sobre la capa de revestimiento coagulada, se aplicó una composición de revestimiento convencional utilizando un rodillo de entintar (4), y se ajustó la proporción de revestimiento superior de modo que fuera de 18 g/m² de

30 peso en seco, utilizando una cuchilla de aire (5), y el papel

22.11.67

25 NOV



fué secado a una velocidad de 230 m/minuto empleando un secador de túnel (6), y fué acabado por medio de una satinadora.

Ejemplo 6

5 Veinte partes de caseína de leche, 4 partes de dicianidamida y 0,9 partes de ácido clorhídrico concentrado (35% en peso) fueron disueltas en 120 partes de agua a 70°C. El pH de la disolución de caseína de leche obtenida era de 2,65. A esta disolución de caseína cocida a 50°C
10 se añadieron 5 partes de disolución acuosa al 10% de sulfato de dodecilo y sodio (agente tensioactivo aniónico). A la disolución así obtenida, y enfriada a 20°C, se añadió una suspensión acuosa que contenía 100 partes de caolín de revestimiento, 0,3 partes de pirofosfato de sodio y 100 partes de agua. La mezcla líquida así obtenida era muy pastosa,
15 pero siguiendo la fuerte agitación fué convertida gradualmente en una composición de revestimiento estable con buena fluidez.

A esta composición se añadieron 5 partes de emulsión de parafina de un contenido de sólidos del 10%, y 0,5
20 partes de octanol. La composición de revestimiento resultante tenía un pH de 3,05 y un contenido de sólidos de 35% en peso, y coagulaba rápidamente a desde 82° a 87°C.

La composición de revestimiento fué aplicada a
25 un papel por el mismo procedimiento mostrado en la figura 2 y explicado en el ejemplo 1, excepto en que el revestimiento fué calentado a 90° a 95°C. Se produjo un papel couché con un brillo especular.

Ejemplo 7

30 Dieciocho partes de proteína de soja, 0,36 partes

344214

23 NOV.



de hidróxido de sodio, y 0,36 partes de dicianidamida, fueron disueltas en 72 partes de agua a 70°C, con agitación.

El pH de la disolución de proteína de soja era de 6,90.

Se preparó una suspensión acuosa por adición de 100 partes de agua que contenía 0,3 partes de pirofosfato de sodio a

100 partes de caolín de revestimiento. La disolución de

proteína de soja y la suspensión acuosa fueron mezcladas

y agitadas. A la mezcla resultante se añadieron gota a gota

de 6 a 7 partes de disolución acuosa al 10% de cloruro

de cinc, 5 partes de disolución acuosa al 10% de estearato

de amonio, y 0,5 partes de agente antiespumante de octanol.

La composición de revestimiento así obtenida tenía un pH de 5,90 y un contenido de sólidos de 38% en peso, y coaguló rápidamente a aproximadamente 47°C.

Ejemplo 3

Dieciocho partes de caseína de leche, 0,31 partes

de ácido clorhídrico concentrado (35% en peso) y 3,6

partes de dicianidamida, fueron disueltas en 108 partes de

agua a 70°C, con agitación. La disolución de caseína de le-

che fué mezclada con la suspensión acuosa preparada por

adición de 100 partes de una disolución acuosa que contenía

0,3 partes de pirofosfato de sodio a 100 partes de caolín

de revestimiento, y la mezcla fué agitada. Después se añ-

dieron 4,5 partes de disolución acuosa al 10% de etilenodia-

mina, y después 5 partes de emulsión de parafina de 10% de

contenido de sólidos, y 0,5 partes de octanol.

Esta composición de revestimiento tenía un pH de

5,05 y un contenido de sólidos de 35%, y coagulaba rápida-

mente a aproximadamente 45°C. Cuando la proporción de diso-

lución acuosa de etilenodiamina era de aproximadamente 6,5

23.11.67

- 23 -

344214

25 NOV



partes o superior, la composición de revestimiento no podía ser coagulada por calentamiento.

Ejemplo 9

20 partes de caseína de leche, 4 partes de di-
5 cianamida, y 0,6 partes de hidróxido de sodio, fueron disueltas en 60 partes de agua a 70°C. El pH de la disolución de caseína era de 7,50. Cuando la disolución de caseína, enfriada hasta aproximadamente 30°C, fué sometida a la adición
gota a gota de 10 partes de Golfix como agente tensioactivo
10 cationico (una marca comercial del producto vendido por la Soryu Co., Japón, que es un polímero de condensado de di-
cianidamida-formaldehído), la disolución cambió a un líquido de baja viscosidad ligeramente emulsionado.

La suspensión acuosa se preparó mezclando 80 partes
15 de caolín de revestimiento y 20 partes de blanco de titanio con 100 partes de una disolución acuosa que contenía
0,3 partes de pirofosfato de sodio. Cuando la disolución de caseína modificada y la suspensión acuosa fueron mezcladas conjuntamente y agitadas, la mezcla se hizo viscosa en
20 primer lugar, pero continuando la agitación se hizo fluida. Se añadieron cinco partes de disolución acuosa al 10% de estearato de amonio y 0,5 partes de octanol. La composición de revestimiento así obtenida tenía un pH de 7,30 y un contenido de sólidos de 38%. Coagulaba rápidamente a aproximadamente
25 42°C.

Ejemplo 10

A un recipiente que contenía 40 partes de agua a 40°C se añadieron los materiales siguientes, con agitación vigorosa:

30

344214



25

	<u>Partes</u>
Caseína	9
Gelatina	0,5
Diciandiamida	1,8
5 Hidróxido de sodio	0,165
Oleato de potasio	0,5

La agitación fué continuada durante 15 minutos para asegurar la completa disolución de la caseína. Después se añadieron 0,25 partes de fosfato de tributilo, un agente antiespumante. La disolución fué enfriada hasta 24°C.

En un agitador de gran potencia se mezclaron los siguientes materiales:

37,5 partes de agua fría (a aproximadamente 13°C)
52,5 partes de caolín de revestimiento fino
0,1 partes de pirofosfato de sodio

La agitación fué continuada durante 30 minutos. Después se añadió una disolución de 1,3 partes de cloruro de calcio en 5 partes de agua fría. Esto causó el espesamiento inmediato de la suspensión de caolín hasta formar una masa disgregable. La disolución de caseína a 24°C fué inmediatamente agitada una vez añadida a la masa disgregable, que rápidamente se convirtió en un líquido poco espeso. Una vez que se hubo agitado bien, se añadieron 5,2 partes de un látex que contenía 48% de copolímero de estireno-butadieno. El pH de esta mezcla era de 5,9. Una muestra de la composición de revestimiento resultante fué calentada gradualmente. A 54°C la mezcla se transformó en un gel semisólido. Cuando el gel fué enfriado de nuevo y agitado, se transformó de nuevo en un líquido.

344214

25 NOV.



La composición de revestimiento fué aplicada por medio de un aparato de revestimiento por cuchilla de aire, en proporción equivalente a aproximadamente 22 gramos por metro cuadrado, a una de las caras de un material de papel que pesaba 67 gramos por metro cuadrado. El papel continuo revestido fué calentado inmediatamente a 75°C, lo que hizo gelificar la capa de revestimiento de tal modo que se notaba firme al tacto. La superficie revestida se hizo pasar inmediatamente a través de un depósito de agua hirviendo y en contacto muy firme con un rodillo cromado y pulido que tenía una temperatura de 127°C. No tuvo lugar ninguna pérdida del revestimiento por lavado en el depósito de agua hirviendo. La hora fué separada de la superficie cromada después de 3 segundos de contacto, y después se comprobó que tenía una superficie calibrada muy brillante, de acabado especular.

Ejemplo 11

A un recipiente que contenía 40 partes de agua a 40°C se añadieron los siguientes materiales, con agitación vigorosa:

	<u>Partes</u>
Caseína	9
Diciandiamida	1,8
Hidróxido de sodio	0,165
Estearato de sodio	0,5

La agitación fué continuada durante 15 minutos, y después se añadieron 0,25 partes de antiespumante de fosfato de tributilo. La disolución fué enfriada a aproximadamente 28°C.

En un recipiente provisto de una agitación muy po-



25
tente se mezclaron los siguientes materiales:

37,5 partes de agua

52,5 partes de caolín de revestimiento

0,1 partes de pirofosfato de sodio

La agitación fué continuada durante 30 minutos.

5
Después se añadieron 1,1 partes de $\text{SO}_4\text{Mg}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de magnesio hidratado o sal de Epsom) disueltas en 5 partes de agua fría. Esto hizo que el caolín se transformase en una masa espesa. Se añadió la disolución de caseína, y la
10
mezcla se hizo flúida con agitación continuada. Finalmente se añadieron 5,2 partes de un látex que contenía 48% de copolímero de estireno-butadieno. El pH de esta mezcla era de 6,3. Se observó que una muestra de esta mezcla de revestimiento gelificaba a una masa semisólida cuando era calentada a aproximadamente 50°C . Cuando el gel fué enfriado de nuevo y agitado, de nuevo se transformó en un líquido.
15

La composición de revestimiento fué aplicada, por medio de un aparato de revestimiento de cuchilla de aire, y en una proporción equivalente a aproximadamente 18 gramos por metro cuadrado, a una cara de un material de papel que pesaba 67 gramos por metro cuadrado. El papel continuo
20
revestido fué calentado inmediatamente a 75°C , lo que hizo gelificar la capa de revestimiento, de modo que era firme al tacto. La superficie revestida se hizo pasar después a través de un recipiente de agua calentada, y en contacto muy firme con un cilindro cromado y pulido que tenía una
25
temperatura de 127°C . No tuvo lugar ninguna pérdida del revestimiento por lavado en el recipiente de agua hirviendo. La hoja fué separada de la superficie cromada después de 3
30
segundos de contacto, y se comprobó después que tenía una

344214

25 NOV



superficie calibrada muy brillante.

Los electrolitos efectivos en la presente invención para modificar las suspensiones de revestimiento que normalmente son demasiado estables incluyen los ácidos, sales o bases solubles en agua cuyas disoluciones tienen un catión tal como el Li^+ , Na^+ , K^+ , Pb^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , H^+ , y NH_4^+ , y un anión tal como SO_4^{--} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CNS^- , PO_4^{---} , OH^- , etc. Pueden emplearse electrolitos orgánicos, tales como un ácido orgánico, por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido itálico, etc. y aminas orgánicas, por ejemplo etilenodiamina, monoetanolamina, trifenilamina, dietilamina, etc. También son útiles los agentes tensioactivos ionizables en disolución acuosa, tales como, por ejemplo, los agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos y anfóteros. Son ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos el Golfix (un nombre comercial de un polímero de condensado de dicianidamida-formaldehído, de la Soryu Dyes & Chemicals Co.), y el Hyamine 10X (una marca comercial de un producto de la Rohm & Haas Co., que principalmente contiene cloruro de di-isobutilcresoxi-etoxi-etildimetilbencil amonio). Pueden usarse agentes tensioactivos aniónicos, tales como el sulfato de dodecilo y sodio, el aceite de ricino sulfonado, y las sales alcalinas de ácidos grasos superiores, tales como el estearato de potasio; un agente tensioactivo anfótero útil es el Missan Anon. BT (un nombre comercial de un producto de la Nihon-Yushi Co., que principalmente contiene cetil betaína). El Al^{+++} y el Ca^{++} contenidos en el blanco satin, que generalmente se emplea como pigmento de revestimiento, pueden ambos

5

10

15

20

25

30

23.11.67

- 28 -

344214



ser utilizados como iones efectivos en la composición de revestimiento de esta invención.

5 Un adhesivo proteínico tiene generalmente un punto isoeléctrico. Cuando su disolución tiene un pH superior al punto isoeléctrico, pueden utilizarse sales de metales divalentes, tales como metales alcalinotérreos, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, y agentes tensioactivos catiónicos o anfóteros. Cuando su disolución tiene un pH inferior al punto isoeléctrico, pueden utilizarse sales ordinarias, y bases, aminas orgánicas y agentes tensioactivos aniónicos o anfóteros.

15 Cuando el pH de la disolución de adhesivos proteínicos tales como la caseína de leche y la proteína de soja está muy lejos de su punto isoeléctrico, es decir la disolución es fuertemente ácida o alcalina, en la práctica de esta invención ha de añadirse una gran cantidad de electrolito efectivo. De otro modo, cuando el pH de la disolución está próximo al punto isoeléctrico, es decir en intervalos de 2,5 a 3,5, sólo es necesaria una cantidad relativamente pequeña de electrolito.

25 Desde un punto de vista práctico, la operación preferida es a un pH ligeramente superior al punto isoeléctrico de la proteína. En este intervalo, los electrolitos más efectivos parecen ser (1) las sales solubles diferentes de las sales de metales alcalinos y amonio, y (2) los ácidos y sales ácidos orgánicos e inorgánicos solubles. Los electrolitos preferidos son sales solubles de los metales alcalinotérreos y de magnesio, cinc, aluminio, circonio y estaño.

30 La propiedad de estabilización o precipitación

344214



5

por el calor y la estabilidad de la composición de revestimiento obtenida son mejores en el último caso que en el primero. Ha de indicarse que cuando se añade una cantidad excesiva de electrolito, la composición de revestimiento puede coagular a temperatura ambiente, y cuando se añade una cantidad insuficiente, puede no coagular al ser calentada. Preferiblemente, la composición de revestimiento se prepara a una temperatura en el intervalo de 10°C a 50°C.

10

Esta composición de revestimiento, se pone atención suficiente en su preparación, puede ser estable para ser mantenida a temperatura ambiente. Puede obtenerse una composición de revestimiento muy estable, que no tiene tendencia a la coagulación, sedimentación ni separación, por adición de una pequeña cantidad de agente de adhesión soluble en agua, tal como la gelatina, goma arábiga, almidón, carboximetilcelulosa, poli(alcoholvinílico), y similares, como agente protector. En la preparación de la composición de revestimiento de la invención a partir de una suspensión de revestimiento, estable frente al calor normalmente, la adición del electrolito no está limitada por el orden de mezcla, y puede emplearse cualquier orden de mezclado de los componentes de la composición de revestimiento.

15

20

Ejemplo 13

25

Se preparó caseína peptizada por sales, como se explica en la Patente U.S. nº 3.081.182, añadiendo 12 partes de caseína, 2'4 partes de dicianidamida, 2'4 partes de nitrato de amonio, 0'5 partes de fosfato de tributilo, 1'0 parte de antiespumante Defoamer Ahco 124 (Arnold Hoffman) a 35 partes de agua, con agitación. Esta mezcla fué calen-

30

344214

25 NOV



tada sobre un baño de vapor hasta 75°C, con agitación continuada hasta que se obtuvo una dispersión uniforme. Se preparó una suspensión de caolin inglés de revestimiento mezclando 100 partes del caolín (en peso en seco en estufa) y 0'3 partes de pirofosfato tetrasódico con 62 partes de agua. La suspensión de caolín con 42 partes más de agua, fué añadida a la dispersión de caseína, con agitación. Tuvo lugar un espesamiento o coagulación, que con agitación continuada se hizo menor espesa y se transformó en una mezcla y flúida. A la mezcla de arcilla y caseína se añadieron 12'5 partes de un látex de estirenobutadieno de 48% de sólidos (Dow 512R). El contenido total de sólidos se ajustó al 38%. Este revestimiento, identificado como Revestimiento A, no gelificó por calentamiento, y fué utilizado como control.

Hojas revestidas con Revestimiento A con una cuchilla de aire y con un peso de revestimiento de 5'4 kilogramos por esma, fueron colocadas inmediatamente entre dos calentadores de aire caliente en circulación forzada, y secados durante 20 segundos a una temperatura de aproximadamente 100°C. Una vez acondicionadas a 50 por ciento de humedad relativa, las hojas fueron calandradas con 6 pasadas a 382 kg. por centimetro lineal. Este revestimiento es el control o ensayo en blanco para los ensayos de los efectos de varias proporciones de sales. Los siguientes revestimientos fueron aplicados, acondicionados, calandrados y sometidos a ensayo de la misma manera.

El Revestimiento B fué preparado como el Revestimiento A con la adición de 4 partes de formiato de calcio disueltas en 36 partes de agua, añadidas antes de la dilu-

344214

23.11.67



ción a un contenido total de sólidos de 38%. Este revestimiento gelificó a una temperatura de 44-48°C. Las hojas revestidas mostraron mayor brillo y opacidad.

5 El Revestimiento C, preparado como el Revestimiento A antes de la dilución, fué modificado por adición de 2 partes de acetato de bario disueltas en 18 partes de agua. Después se añadió agua de dilución para llevar el contenido de sólidos hasta 38%. Este revestimiento gelificó a una temperatura de 55-60°C. Las hojas revestidas mostraron mayor brillo, opacidad, lustre y volumen.

10 En otra modificación de la fórmula, se preparó el Revestimiento D por adición de 3 partes de acetato de estroncio, disueltas en 27 partes de agua, al Revestimiento A antes de la dilución. Después de la adición del acetato de estroncio, el contenido de sólidos se ajustó al 38%. Este revestimiento gelificaba a 49-55°C. Con esta fórmula se observaron mayor lustre, brillo, opacidad y volumen que con el Revestimiento A.

20 El Revestimiento E fué preparado como el Revestimiento A, pero antes de la dilución con agua, fué modificado empleando 0'5 partes de sulfato de cinc, disueltas en 24'5 partes de agua, después de lo cual se ajustó al 38% el contenido de sólidos. Este revestimiento gelificaba a 55-60°C al ser calentado. Las hojas revestidas mostraban mayor lustre, brillo, opacidad y volumen que las del Revestimiento A.

Ejemplo 14

30 Se utilizó un caolín inglés de revestimiento (no dispersado previamente, véase Patente U.S. 2.500.972) para preparar las suspensiones siguientes, que eran ambas geli-

25 NOV



5 ficables. Este caolín particular fué utilizado porque no está dispersado previamente, pero puede dispersarse fácilmente por el simple mezclado. Como agente de suspensión sólo fué utilizado un adhesivo de caseína ácida. Las suspensiones se formaron preparando suspensiones de 50% de sólidos a partir del caolín no dispersado y agua, con la adición subsiguiente de la caseína y agua suficiente para formar una suspensión de 40% de sólidos.

10	<u>Suspensión A</u>	<u>Partes</u>
	Caolín	100
	Caseína	12
	Diciandiamida	2'4
	NO_3NH_4	2'4
15	Fosfato de tributilo	1'0
	Agua inicial	36'0
	<u>Suspensión B</u>	<u>Partes</u>
	Caolín	100
	Caseína	2'35
20	Diciandiamida	7'2
	NO_3NH_4 (conc.)	0'30
	Fosfato de tributilo	1
	Agua inicial	9'40

25 La gelificación fué comprobada calentando un pequeño vaso de la suspensión en un baño de vapor de agua. La suspensión se consideró gelificada cuando ya no podía ser vertida desde el vaso. Se comprobó la reversibilidad enfriando después la suspensión gelificada en un baño de agua fría y agitándola. Ambas suspensiones formaron un gel
30 firme y reversible a 43° a 59°C.

25 NOV 1967
INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
LABORATORIO A

Ejemplo 15

Se prepararon las siguientes suspensiones para investigar el efecto que diferentes tipos de pigmento tenían sobre la capacidad de las suspensiones para gelificar por el calor. Se utilizó una caseína ácida como adhesivo y fué preparada cociendo los ingredientes siguientes a 75°C durante 1/4 de hora.

	<u>Partes</u>
Caseína	100
Diciandiamida	20
NO ₃ NH ₄	20
Agua	300

Las suspensiones fueron preparadas mezclando los ingredientes hasta formar una pasta de 50% de sólidos, y diluyendo a 40% de sólidos. Los pesos de los pigmentos son pesos en estado húmedo. En las fórmulas, TBP es fosfato de tributilo, y TSPF es pirofosfato trisódico.

Las suspensiones 1 a 16 gelificaron por calor a 38-49°C. La suspensión 17 gelificó a 66-77°C.

1. Suspensión Nº 1
100 g. de caolín inglés de revestimiento no dispersado previamente).
53 g. de producto de cocción de caseína ácida
1 g. de TBP
dilución con agua hasta 40% de sólidos
2. Suspensión Nº 2
105 g. de caolín de revestimiento de Georgia del nº 1, dispersado previamente con polifosfato (Iustraclay, Southern Claus, INC.)
95 g. de agua

344214

23.11.67

25



10 ml. de formiato de calcio al 10%
58 g. de producto de cocción de caseína ácida.

3. Suspensión Nº 3

5

105 g. de caolín de revestimiento de Georgia de
calidad extra, dispersado previamente con poli-
fosfato (Nuclay, Southern Clays, INC.)
95 g. de agua
20 ml. de formiato de calcio del 10%

10

4. Suspensión Nº 4

105 g. de caolín inglés de revestimiento de alta
pureza.
95 g. de agua
0,5 g. de TSPP

15

20 ml. de formiato de calcio del 10%
30 g. de producto de cocción de caseína ácida.

5. Suspensión Nº 5

20

105 g. de caolín higroscópico (ASP 403)
95 g. de agua
0,25 g. de TSPP
14 g. de producto de cocción de caseína ácida.
5 ml. de formiato de calcio del 10%

6. Suspensión Nº 6

25

105 g. de caolín de revestimiento de Georgia, del
nº 2 dispersado previamente.
95 g. de agua
40 ml. de formiato de calcio del 10%
40 g. de producto de cocción de caseína ácida.

7. Suspensión Nº 7

30

285 g. de alúmina hidratada)(Paperad)

23.11.67

344214



- 190 g. de agua
2 ml. de TBP
20 ml. de formiato de calcio del 10%
55'5 g. de producto de cocción de caseína ácida
- 5 8. Suspensión N° 8
685 g. de piedra caliza triturada (Camelwite)
190 g. de agua
2 ml. de TBP
100 ml. de formiato de calcio del 10%
3 ml. de ácido acético concentrado
10 85'5 g. de producto de cocción de caseína ácida
9. Suspensión n° 9
210 g. de sulfato de bario precipitado
190 g. de agua
15 2 ml. de TBP
10 ml. de formiato de calcio al 10%
29 g de producto de cocción de caseína ácida
10. Suspensión N° 10
210 g. de ZnO (Photox)
20 190 g. de agua
2 ml. de TBP
145'5 g. de producto de cocción de caseína ácida
11. Suspensión N° 11
52'5 g. de talco
25 87'5 g. de agua
0'25 g de TSPP
10 ml. de formiato de calcio al 10%
18 g. de producto de cocción de caseína ácida
12. Suspensión N° 12
30 17 g. de SiO₂ (Cabosil)

344214



- 150 g. de agua
10 ml. de formiato de calcio al 10%
113'5 g. de producto de cocción de caseína ácida
- 5 13. Suspensión N° 13
210 g. de CO_3Ca precipitado
190 g. de agua
2 ml. de TBP
30 g. de producto de cocción de caseína ácida
- 10 14. Suspensión N° 14
210 g. de TiO_2 (anatasa, suspensión dispersable en agua)
190 g. de agua
2 ml. de TBP
10 ml. de formiato de calcio al 10%
56 g. de producto de cocción de caseína ácida
- 16 15. Suspensión N°
210 g. de SZn
190 g. de agua
143 g. de producto de cocción ácido
- 20 16. Suspensión N° 16
43 g. de silicato de calcio (Microcel)
200 g. de agua
0'25 g. de TSPP
55 g. de producto de cocción ácido
- 25 17. Suspensión N° 17
200 g. de óxido de hierro en 238 g. de agua
44 g. de producto de cocción de caseína ácida
20 g. (peso en seco) de látex de butadieno-estireno (Dow 512R)
- 30 1 ml. de TBP
60 ml. de disolución al 10% de formiato de calcio



Ejemplo 16

Se prepararon las siguientes suspensiones para investigar el efecto, en la gelificación por calor, de diferentes tipos de dispersantes. En todos estos ejemplos se utilizó caolín inglés de revestimiento, no dispersado. Los agentes de suspensión tenían diferente grado de eficiencia para poner en suspensión el caolín, y pocas suspensiones se formulan exactamente iguales. Las suspensiones se prepararon con estabilidades que parecían ser mínimas, y se sometieron a ensayo para determinar la capacidad de gelificación en un vaso, de precipitados. Todos los pesos indicados en las formulaciones son pesos en seco, si no se indica otra cosa.

1. Suspensión de TSPP

100 g. de caolín

0'13 g. de TSPP

95 g. de agua

gel blando al 49-54°C

2. Suspensión de SAPP (pirofosfato ácido de sodio)

124 g. de caolín

0'25 g. de pirofosfato ácido de sodio ($P_2O_7H_2Na_2 \cdot 6H_2O$)

95 g. de agua

gel blando a 60-70°C

3. Suspensión de detergente

124 g. de caolin

0'30 g. de vidrio especialmente fundido de fosfato de sodio-cinc (Calgon T)

95 g. de agua

1 ml. de TBP
gel ligero a 82-93°C

23.11.67

344214



25

4. Suspensión de Victamide
119 g. de caolín
0'40 g. de sal de amonio de un amidopolifosfato (Victamide, de la VictorChemical Co.)
5 95 g. de agua
1 mL. de TBP
gel ligero a 70°-80°C.
5. Suspensión de cloruro de amonio cuaternario
100 g. de caolín
10 30 gotas de cloruro de amonio cuaternario (en disolución (Katapone VV-328))
95 g. de agua
1 mL. de TBP
gel ligero a 82-93°C.
- 15 6. Suspensión de tamol 850
124 g. de caolín
13 gotas de Tamol 850
95 g. de agua
1 mL. de TBP
20 gel ligero a 82-93°C
7. Suspensión de polielectrolito
124 g. de caolín
24 gotas de sal de Na de polielectrolito carboxilado Ta-mol 731, Rohm & Haas
25 95 g. de agua
1 mL. de TBP
gel medio a 60-70°C.
8. Suspensión de Quadrifos (tetrafosfato de sodio)
124 g. de caolín
30 0'11 g. de tetrafosfato de sodio ($P_4O_{13}Na_6$)

23.11.67

- 3-9 - 344214



25

- 95 g. de agua
Gel medio a 54-66°C.
- 5 9. Suspensión de polietilenoimeno
100 g. de caolín
9 gotas de polietilenoimeno al 50%
95 g. de agua
Gel medio a 70-80°C
- 10 10. Suspensión de aminoácido orgánico
100 g. de caolín
25 gotas de ácido N-lauril-beta-aminopropiónico
(Deriphat 170C)
95 g. de agua
Gel blando a 60-70°C
- 15 11. Suspensión de goma arábica
100 g. de caolín
15 gotas de disolución de goma arábica al 28%
95 g. de agua
Gel blando a 70-80°C.
- 20 12. Suspensión de estireno-anhídrido maleico
100 g. de caolín
9 gotas de estireno-anhídrido maleico al 50%
(1430H-Texas butadiene)
95 g. de agua
Gel blando a 50-60°C
- 25 13. Suspensión de estireno-anhídrido maleico (SMA)
100 g. de caolín
8 gotas de SMA al 50% (4000H-Texas Butadiene)
95 g. de agua
Gel blando a 50-60°C.
- 30 14. Suspensión de caseína ácida.

"/23.11.67

344214



- 100 g. de caolín
12 g. de caseína peptizada por NO_2NH_4 y dician-
diamida
1 g. de TBP
5 agua de dilución para 40% de sólidos
Gel firme a 38-50°C
15. Suspensión de caseína alcalina
100 g. de caolín
2'35 g. de caseína de amonio
10 1 g. de TBP
agua de dilución para 40% de sólidos
Gel firme a 38-50°C.
16. Suspensión de poli(alcohol vinílico)
100 g. de caolín
15 22 ml. de disolución de poli(alcohol vinílico)
al 10% (El-vanol 51-05)
95 g. de agua
Gel medio a 60-77°C
17. Suspensión de poli(alcohol vinílico)
20 100 g. de decaolín
20 ml. de disolución de poli(alcohol vinílico)
al 10% (Elvanol 71-30)
95 g. de agua
Gel medio a 60-77°C
- 25 18. Suspensión de látex
100 g. de caolín
29 g. de látex modificado de butadieno-estireno
ajustado con NH_4OH a 25% de sólidos (1)
95 g. de agua
30 Gel firme a 38-50°C

344214

25 NOV



(1) Véase Pat. U.S. de N° de serie 263.118, presentada el 6 de marzo de 1963.

- 5 19. Suspensión de carboximetil celulosa
 124 g. de caolín
 5 g. de carboximetilcelulosa de 10% de sólidos
 (70-LL, de la Hercules Powder)
 95 g. de agua
 Gel muy blando a 60-70°C
- 10 20. Suspensión de proteína de soja alcalina
 100 g. de caolín
 2 g. de proteína de soja Delta disuelta por
 amoníaco
 95 g. de agua
 1 ml. de TBP
 Gel medio a 60-70°C
- 15 21. Suspensión de cola animal
 100 g. de caolín
 47 g. de cola animal de 10% de sólidos
 95 g. de agua
 1 ml. de TBP
 Buen gel a 55-65°C
- 20 22. Suspensión de látex de estireno-acrilato
 119 g. de caolín
 13 g. de látex de estireno-acrilato al 10% (Módicol VE, Nopco)
 95 g. de agua
 1 ml. de TBP
 Gel medio a 55-65°C
- 25 23. Suspensión de almidón
 124 g. de caolín

344214

23.11.57



25 NOV

61 g. de disolución catiónica de almidón al 25%
(Keotac 490, Hubinger)

95 g. de agua

Gel medio a 70-80°C

5

Las conclusiones deducidas de estos experimentos fueron:

10

1. Cualquier material que actúe como dispersante razonablemente bueno para el pigmento mineral adsorbente en una suspensión de revestimiento de papel, puede emplearse para preparar un sistema floculante por el calor.

2. Pueden usarse diferentes agentes de suspensión para preparar suspensiones con diferentes temperaturas de gelificación por el calor.

15

3. El pigmento puede ser dispersado aniónicamente, catiónicamente o de modo no iónico, y formar todavía una suspensión gelificable por el calor.

20

4. El dispersante utilizado ha de hacer una suspensión fluida del pigmento en un sistema que no sería fluido sin este dispersante. La concentración total de todos los dispersantes potenciales en la suspensión no ha de ser tan elevado que ponga en suspensión al pigmento de un modo demasiado eficiente.

25

H O T A

30

Los puntos de invención propia no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de Esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

23.11.67

344214



5 1.-Un procedimiento para producir un papel de
impresión estucado con una superficie lisa, que comprende
preparar una suspensión acuosa de estucado que contiene
al menos 30 por ciento en peso de un pigmento mineral ad-
sorbente de calidad para estucado de papel y un aglome-
rante adhesivo para el mismo, siendo estable dicha sus-
pensión a 25° C, y floculando por el calor a un estado no
fluido a una temperatura elevada de más de 40°C; aplicar
dicha suspensión a un papel continuo a una temperatura in-
ferior a 40°C, calentar el estucado así aplicado hasta di-
cha temperatura elevada, y secarlo.

15 2.-Un procedimiento según la reivindicación 8,
en el que, una vez calentado dicho estucado, es comprimi-
do contra una superficie lisa calentada antes de secarlo,
para moldearlo y para secarlo, al menos parcialmente, por
evaporación de agua.

20 3.-Un procedimiento para producir un papel de
impresión estucado con una superficie lisa, que comprende
preparar una suspensión acuosa de estucado estable a 25°C
y que flocula por el calor a un estado no fluyente a una
temperatura elevada de más de 40°C, aplicar dicha suspensión
a una banda de papel continuo a una temperatura por deba-
jo de 40°C, calentar el estucado así aplicado hasta una
temperatura de más de 40°C y secar después dicho estucado
25 estando compuesta dicha suspensión acuosa de estucado
por al menos 30 % en peso de un pigmento mineral absorben-
te de calidad para estucado de papel, un aglutinante adhe-
sivo para dicho pigmento y un agente dispersante del pig-
mento que está separado de dicho aglutinante adhesivo
30 y que es al menos en parte desorbido por dicho pigmento

30.7.68

- 44 -

344214

1. AGO. 1968



a una temperatura de más de 40°C, siendo dicha suspensión inestable a 25°C en ausencia de dicho agente dispersante del pigmento.

5 4.-Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha suspensión acuosa contiene un electrolito que hace disminuir las fuerzas de repulsión entre las partículas de dicho pigmento, siendo la proporción de dicho agente dispersante de más de la requerida para mantener la estabilidad mínima a 25°C en ausencia de dicho electrolito, y siendo la proporción de dicho electrolito suficiente para hacer que la acción de suspensión de dicho agente dispersante sea insuficiente a dicha temperatura elevada.

10 5.-Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho electrolito es un polielectrolito.

15 6.-Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho agente dispersante es un agente dispersante iónico.

20 7.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha suspensión una vez calentada a dicha temperatura elevada, vuelve a su viscosidad original al ser enfriada a 25°C con agitación suave.

8.-Un procedimiento para producir un papel de imprenta estucado.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 AGO. 1968

344214

P.A.

30

30.7.68

LJM.

- 45 -

Alberto de Elvira
Por Pago.

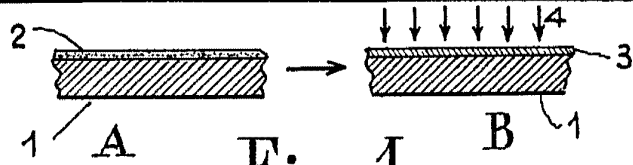


Fig: 1

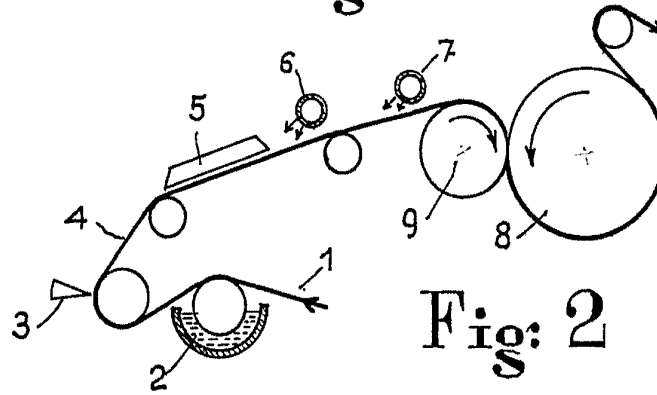


Fig: 2

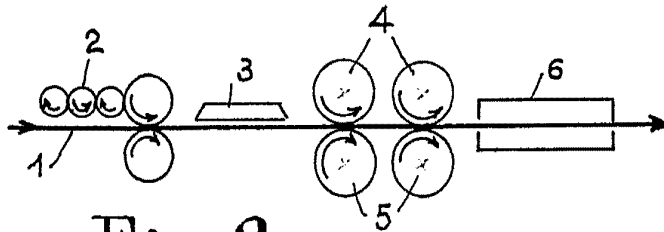


Fig: 3

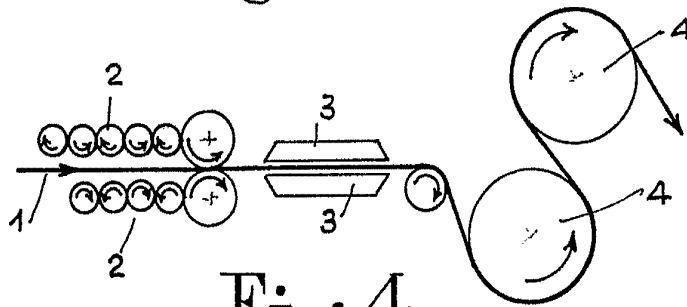


Fig: 4

344214

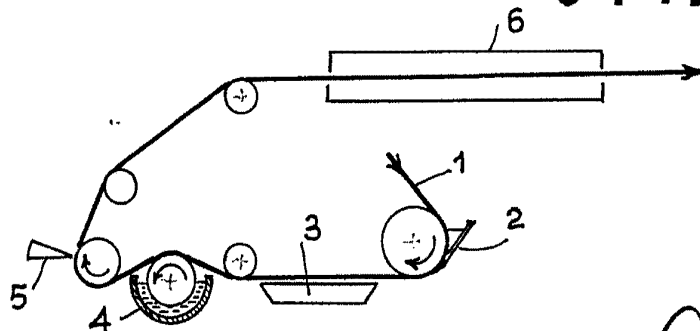


Fig: 5

ESCALA VARIABLE

Alfredo ...
D. ...