



347.144

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PAPEL ESTUCADO RESISTENTE AL FROTE EN HUMEDO", a favor de la firma holandesa SCHOLTEN RESEARCH N.V. residente en GRONINGEN (Holanda).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere al revestimiento del papel, y más particularmente a un procedimiento para producir capas de papel resistentes al frote en húmedo que contienen, como pigmento, blanco satinado. El papel de impresión empleado en las industrias gráficas, tal como se usa en las revistas, debe tener ciertas características mínimas. Así, dichos papeles de impresión deben tener una superficie de impresión lisa, receptividad uniforme para la tinta, gran aguante para la tinta, gran resistencia a la absorción, gran opacidad y al mismo tiempo es también deseable que tengan mucho brillo
- 5.
- 10.



y mucho lustre. Por consiguiente, la industria produce papel de impresión estucado el papel con colores de revestimiento compuestos de agua, pigmentos y aglutinantes.

Pigmentos aptos para los fines de estucado son:

5. el caolín, el carbonato cálcico, el dióxido de titanio, la tierra de diatomáceas, el sulfato de bario, el talco y el blanco satinado. El blanco satinado es un pigmento en forma de agujas, al que generalmente se da el nombre químico de sulfoaluminato cálcico. La fórmula química más generalmente aceptada es:
- 10.



- Es un producto de reacción del alumbre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y de ordinario se produce en forma de una pasta que contiene alrededor del 30% de materia sólida. El pigmento muestra reacción fuertemente alcalina y puede contener de 0,1 a 5% (en peso de blanco satinado secado al aire) de cal libre, ocluida dentro de copos cristalinos.
- 15.

- Para estucar el papel, el blanco satinado se aplica con frecuencia en combinación con otros pigmentos, como la arcilla y/o el carbonato cálcico y/o el dióxido de titanio. De ordinario su aplicación se ha limitado a las calidades de papel estucado de mayor precio. Uno de los problemas del blanco satinado en el estucado de papel consiste en que las composiciones de revestimiento que contienen como pigmento
- 20.
- 25.



- el blanco satinado son inestables. Aunque los colores de revestimiento recién preparados que contienen blanco satinado son al principio flúidos, tienden a presentar tal aumento de viscosidad que trastorna seriamente las operaciones de estucado. El aumento de viscosidad puede ser tal que el color de revestimiento se gelifique y resulte inmanejable. Esta desventaja del blanco satinado puede reducirse dispersando el blanco satinado y utilizando la caseína, la goma arábica o ciertos éteres de almidón, como el almidón hidroxietílico, como un coloide protector o estabilizador, en combinación con un agente quelante, tal como el citrato sódico. Está generalmente aceptado que el citrato sódico forma compuestos de coordinación con los iones de calcio y en consecuencia evita su acción gelificante.
- 5.
- 10.
15. Aglutinantes idóneos para los fines de estucado son la caseína, la proteína de soja y los almidones que han sido modificados por medio de agentes oxidantes, enzimas o calor. En tappi Monograph Series N° 17 "Starch and starch products in paper coating" (1957), se indica que la viscosidad del almidón no modificado es demasiado alta para usar éste como aglutinante en el estucamiento de papel. Por consiguiente, el almidón ha de ser despolimerizado sometiénolo a varios tratamientos para reducir su peso molecular y por lo tanto para permitir mayores concentraciones con una viscosidad razonable. Estos tratamientos implican la reacción con
- 20.
- 25.
- agentes oxidantes, enzimas hidrolíticas y ácidos o dextrinación. Los aglutinantes de proteína y almidón indicados antes



- pueden usarse en combinación con aglutinantes sintéticos, tal como la carboximetilcelulosa, los látices copoliméricos de estireno-butadieno, los látices de acrilato, las dispersiones de acetato de polivinilo, etc. Los aglutinantes proteínicos
5. tienen la desventaja de que sus precios son relativamente elevados, lo cual limita su aplicación a las calidades de mayor precio del papel estucado, como el papel couché. Su ventaja, sin embargo, radica en el hecho de que los revestimientos a base de proteína se hacen con facilidad resistentes
10. al frote en húmedo, por ejemplo empleando para pigmento el blanco satinado.

- En cambio, ninguno de los almidones modificados, que se utilizan ampliamente para fines de revestimiento en la actualidad, se vuelve insoluble al agua por medio del pigmento de blanco satinado. Para hacer resistentes al frote en
15. húmedo los revestimientos de papel con los aglutinantes de almidón corrientes, hay que endurecerlos con precondensados de resina a temperaturas elevadas, en medio ácido de índice bajo de pH. Estas condiciones de endurecimiento se acompañan
20. de diversas desventajas y dan por resultado mala superficie y malas propiedades de impresión, por ejemplo respecto al secado de la tinta. Hasta el momento, no se conoce ningún almidón modificado que, como los aglutinantes de proteína, dé colores de revestimiento provistos de pigmento de blanco satinado que se vuelvan resistentes al frote en húmedo al
25. secarse. Por consiguiente, un objeto principal del invento es proporcionar colores de revestimiento a base de almidón,



de viscosidad estable, provistos de blanco satinado como pigmento, que actuen perfectamente en todos los tipos de máquinas estucadoras y que al secarse den capas resistentes al frote en húmedo y con excelentes características de superficie y de impresión.

5.

Hemos descubierto ahora un procedimiento para la preparación de papel estucado resistente al frote en húmedo, por aplicación de un color de revestimiento que contiene un aglutinante amiláceo para los pigmentos a la superficie del papel y secado del papel estucado, procedimiento que se caracteriza en que el pigmento está constituido en el 3 a 100% por blanco satinado, en que el aglutinante amiláceo es un éster fosfático de almidón despolimerizado, por lo menos parcialmente, y en que el color de estucado o revestimiento tiene reacción alcalina.

10.

15.

Sorprendentemente, las propiedades reológicas de tales colores de estucado a base de blanco satinado y ésteres fosfáticos de almidón despolimerizados son a lo menos tan buenas como las de los colores de revestimiento de caseína y blanco satinado, mientras que por otra parte la resistencia de la capa seca al frote en húmedo es también excelente. Además, las propiedades de superficie y de impresión del papel estucado con estos colores de revestimiento son muy buenas, de modo que por primera vez se ha creado una composición de revestimiento a base de almidón que da resultados por lo menos equivalentes, en todos los aspectos, a los de una composición de revestimiento a base de caseína. Los nuevos colores de

20.

25.



revestimiento a base de almidón pueden, por lo tanto, usarse en la fabricación de las calidades más finas de papel de impresión, tales como el papel couché.

5. Se ha comprobado que los ésteres fosfáticos de almidón despolimerizados tienen excelentes propiedades estabilizadoras para la dispersión de blanco satinado, que permiten preparar dispersiones de viscosidad constante. En el caso de usarse para la preparación de las dispersiones de pigmento de blanco satinado equipo mezclador de gran eficiencia, resulta incluso posible obtener dispersiones estables sin empleo de agentes secuestrantes.

10. Cuando se usa equipo mezclador menos eficiente, es deseable añadir una pequeña cantidad de un agente secuestrante al componer la dispersión de blanco satinado. El color de revestimiento que así se obtiene es muy estable por períodos de tiempo relativamente largos, pero, sorprendentemente, da capas muy resistentes al frote en húmedo cuando se ha secado sobre el papel. La reacción insolubilizante no se ve afectada adversamente por la presencia de la pequeña cantidad de agente secuestrante.

15. Como se ha señalado antes, el pigmento utilizado contiene de 3 a 100% de blanco satinado, porcentaje que se calcula a base del material seco. El uso de blanco satinado como único pigmento en el papel estucado tiene, sin embargo, algunas desventajas, tales como el precio relativamente alto del blanco satinado, el bajo contenido de materia sólida de dicho color de revestimiento y la necesidad de calandrar a

20.

25.



- fondo el papel de impresión, lo que ocasiona impresiones planas. Por estos motivos, casi nunca se ha usado en la práctica el blanco satinado como único pigmento. De preferencia, el pigmento de color de estucado consta de 5 a 50%
5. de blanco satinado, calculado respecto al peso del producto secado al aire. El resto del pigmento está constituido preferentemente por arcilla, aunque pueden usarse también cantidades menores de carbonato cálcico y dióxido de titanio.
- Para impedir la descomposición del pigmento de
10. blanco satinado, el color de revestimiento debe tener reacción alcalina, con un pH, preferentemente, superior a 8,0.
- Los ésteres despolimerizados de fosfato de almidón pueden obtenerse por diversos métodos. En un método preferido, se los prepara calentando almidón en mezcla con un compuesto
15. elegido en el grupo constituido por los ácidos que contienen fósforo y las sales ácidas solubles en agua de ácido que contienen fósforo y con un compuesto de nitrógeno, soluble en agua, elegido en el grupo constituido por las amidas, las aminas y las sales amónicas.
20. Acidos apropiados que contienen fósforo son el ácido ortofosfórico, el ácido pirofosfórico, el ácido metafosfórico y el ácido polifosfórico. En lugar de los ácidos que contienen fósforo, es posible también utilizar sus sales
25. ácidas de metal alcalino o de amonio o ácidos parcialmente neutralizados que contienen fósforo.



- Los compuestos de nitrógeno solubles en agua no deben ser volátiles. Una amida preferida es la urea. Otras amidas idóneas son la metilurea, la metilolurea, la acetilurea, la ticurea, la cianamida, la diciandiamida, la formamida y la acrilamida. Aminas apropiadas son las alquilolaminas, tales como la trietanolamina. Las sales amónicas preferidas son las que se derivan de ácidos inorgánicos que se derivan de ácidos más débiles que los ácidos ortofosfóricos, como el carbonato amónico, y las que se derivan de ácidos orgánicos.
- 5.
10. En otro método, la fosforilación se efectúa calentando almidón en mezcla con una sal ácida, soluble en agua, de un ácido que contenga fósforo, en ausencia del compuesto de nitrógeno soluble en agua.
15. La esterificación puede llevarse a cabo calentando una mezcla homogénea de almidón, el ácido que contiene fósforo o una sal ácida de éste y, eventualmente, el compuesto de nitrógeno soluble en agua, a temperatura del orden de unos 80°C a unos 200°C. Por debajo de esta gama de temperatura, la reacción de esterificación es demasiado lenta; y por encima de esta gama de temperatura, puede producirse carbonización. El tiempo de calentamiento es de 24 horas a 15 minutos según la temperatura empleada. De preferencia, el tratamiento térmico se efectúa a temperatura de unos 100°C a unos 170°C y por un período de 5 horas a 30 minutos.
- 20.
25. El uso de vacío y/o la ausencia de oxígeno, aunque no son esenciales, pueden ayudar a facilitar la reacción. Los fosfatos de almidón despolimerizados de este invento,



- que deben contener a lo menos 0,2% en peso de fósforo, se obtienen calentando almidón con 1 a 20% de un ácido fosfórico libre y/o con 1 a 40% de una sal ácida del mismo, si es preciso en presencia de 1 a 50% de un compuesto de nitrógeno soluble en agua, respecto al peso del almidón. Cuando el compuesto de nitrógeno utilizado es la urea, se prefiere la gama de 5 a 25%. Si se desea, pueden incluirse en la mezcla reaccional otros ácidos fuertes, como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico.
- 5.
10. Los índices de pH y las condiciones de calentamiento deben elegirse de tal modo que se formen predominantemente los ésteres monofosfáticos de almidón.
- El término "almidón" pretende incluir todos los tipos de almidones modificados y sin modificar, tales como el almidón genuino, el almidón pregelatinizado, el almidón modificado con ácido, el almidón oxidado, el almidón modificado con enzimas, el almidón dextrinado, el almidón eterificado, el almidón esterificado o el almidón fraccionado, como la amilosa y la amilopectina. El almidón puede ser de cualquier origen, como de maíz, de maíz de gran contenido de amilosa, de maíz céreo, de patata, de trigo, de arroz, de tapioca o de sagú. El término "almidón" tal como aquí se usa no se limita a los almidones purificados, sino que incluye también las harinas.
- 15.
- 20.
25. En general, la despolimerización del almidón se efectúa conjuntamente con la esterificación del almidón con grupos fosfáticos. La despolimerización debe ser tal que se



- obtenga un producto de viscosidad apropiada para un aglutinante en un color de revestimiento. La viscosidad de los fosfatos de almidón despolimerizados debe ser, por consiguiente, inferior de preferencia a 800 centipoises, medida en una solución acuosa al 15%, a 25°C, en un viscosímetro de rotación con una velocidad de cizallamiento de 480 seg^{-1} . Esta gama de viscosidad se alcanza de ordinario en el tratamiento térmico en presencia del ácido que contiene fósforo o de su sal ácida. No obstante, es posible efectuar la esterificación y la despolimerización independientemente si se toma un almidón despolimerizado y se esterifica éste sin degradación importante, o si se esterifica, sin degradación importante, almidón no modificado y se despolimeriza el éster de almidón por medios ya conocidos.
- 5.
- 10.
15. En lugar de usar fosfato de almidón como único aglutinante en los colores de estucado, es también posible utilizar el fosfato de almidón en mezcla con otros aglutinantes, como por ejemplo almidón oxidado, carboximetilcelulosa, alcohol polivinílico, látices de copolímero de estireno-butadieno, látices de acrilato o dispersiones de acetato de polivinilo.
- 20.
25. Agentes secuestrantes capaces de formar compuestos de coordinación con los iones de calcio en el blanco satinado son, por ejemplo, las sales alcalinas de: 1) ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (ácido cítrico, tartárico, glucónico y láctico); 2) ácidos orgánicos polibásicos (ácido succínico); 3) ácidos orgánicos polibásicos que contienen nitrógeno



- (ácido etilendiamin-tetraacético, ácido nitrilo-triacético);
y 4) ácido fítico. Una combinación muy eficaz es una mezcla
de citrato sódico y la sal sódica del ácido metilen-naftalen-
-sulfónico. Como se ha indicado antes, el uso de agentes
5. secuestrantes puede ser supérfluo en el caso de que se emplee
equipo mezclador de gran eficacia.

- Existen varios métodos con los cuales se puede
preparar el color de estucado. En un primer método, el éster
despolimerizado de fosfato de almidón se disuelve cociéndolo,
10. por ejemplo, con doble cantidad de agua y se ajusta entre
8 aproximadamente y 9 aproximadamente el pH de la solución
enfriada. Una parte de esta solución de fosfato se añade
luego a una pasta de blanco satinado (por ejemplo, se añade
fosfato de almidón en cantidad de un 20% en peso del blanco
15. satinado seco) y a continuación se dispersa la mezcla en un
rotor o una amasadora. Si se desea, puede añadirse en esta
etapa una pequeña cantidad de un agente secuestrante. En
operación aparte, se dispersa caolín en agua, utilizando una
pequeña cantidad de un agente dispersante tal como, por
20. ejemplo, el hexametáfosfato sódico. El resto de la solución
de fosfato de almidón se añade luego a la dispersión de
caolín y se homogeneiza la mezcla. A continuación se añade
la dispersión de blanco satinado a la dispersión de caolín,
se homogeneiza la mezcla y se ajusta el contenido de materia
25. sólida del color de estucado por medio de la adición de
agua. En esta etapa puede añadirse también, para evitar la
formación de espuma un latex con agitación moderada. En un



segundo método, se añade despacio toda la solución de fosfato de almidón, con pH 8-9, a la pasta de blanco satinado. Con homogeneización continua, se agregan a esta mezcla caolín, agua y polifosfato. Por último se ajusta el contenido de materia sólida por adición de agua y, si se desea, se introduce un latex. En un tercer método, la pasta de blanco satinado y un agente secuestrante se tratan en una amasadora y luego se añaden, amasando, un polifosfato y arcilla.

10. A la dispersión de pigmento así obtenido se añade la solución acuosa de fosfato de almidón y luego se ajusta el contenido de materia sólida del color de estucado. La elección del método para preparar el color de estucado depende, entre otras cosas, del tipo de equipo mezclador de que se disponga, del contenido de materia sólida del color de estucado y del porcentaje de blanco satinado en el pigmento. La viscosidad del fosfato de almidón despolimerizado tienen también importancia, pues la preparación de colores de estucado con fosfatos de almidón poco viscosos es menos complicada que con los tipos más viscosos. Para una descripción más detallada del equipo mezclador que ha de usarse en la preparación del estucado, cabe referirse a Tappi Monograph Series Nº 28, "Pigmented Coating", Processes for Paper and Board (1965), parte III.

25. Los colores de estucado pueden aplicarse al papel con toda clase de equipos de revestimiento, como revestidores de cuchillas de aire, revestidores de rodillos y revestidores de espátula. Diversas máquinas revestidoras que pueden



usarse para la realización de este invento están descritas en dicha Tappi Monograph, parte I.

5. El papel estucado puede secarse de manera convencional utilizando secadores de aire o de convección, secadores de contacto o de conducción o secadores que utilicen energía radiante. Una reseña del posible equipo secador se expone en la parte II de la citada Tappi Monograph. Debe señalarse que no se necesitan para la reacción insolubilizante temperaturas de secado elevadas. Además, el secado se produce en un campo de pH ligeramente alcalino, lo que da por resultado mejores propiedades de impresión del papel estucado. Las condiciones de insolubilización según el invento son por lo tanto mucho menos severas que las condiciones de endurecimiento para los colores de estucado convencionales a base de almidón.
- 10.
15. El invento abarca también los colores de estucado que han de usarse en los procedimientos que aquí se han descrito; dichos colores de estucado comprenden una mezcla alcalina de agua, un pigmento, un color de revestimiento para la preparación de papel estucado resistente al frote en húmedo
20. que comprende una mezcla alcalina de agua, un pigmento constituido por 3 a 100% de blanco satinado y un aglutinante constituido, a lo menos en parte, por un éster despolimerizado de fosfato de almidón.
25. El invento abarca además el papel estucado y pigmentado resistente al frote en húmedo que se obtiene por los procedimientos que aquí se han descrito. Dicho papel comprende una base de papel provista de papel estucado y pigmentado



resistente al frote en húmedo que comprende una base de papel provista de un estucado que contiene un pigmento constituido por 3 a 100% de blanco satinado y un aglutinante constituido, a lo menos en parte, por un éster despolimerizado de fosfato de almidón.

5.

El invento se ilustra con los ejemplos que siguen. En estos ejemplos, la resistencia de las capas o estucados al frote en húmedo se ha medido por medio de un comprobador Adams del frote en húmedo (Montague Machine Co., Turners Falls, Massachusetts, EE.UU.). En este aparato, se aplican

10.

tiras de ensayo del papel estucado a un rodillo de caucho húmedo, en rotación, durante 10 segundos. Como resultado de este tratamiento, saltan de la capa partículas de pigmento, que se recogen en una bandeja. En el caso de una capa resistente al frote en húmedo, solo saltan pocas partículas de

15.

pigmento; pero si la resistencia al frote en húmedo no es suficiente, se recogen en la bandeja muchas partículas de pigmento. La cantidad de pigmento recogido en la bandeja se mide por medio de un medidor de turbidez (absorciómetro E.E.L., de la Evans Electroselenium Ltd., de Halstead, Gran Bretaña), con la transmisión de agua destilada ajustada a 100. Se considera que una capa tiene muy buena resistencia al frote en húmedo cuando la lectura da un valor superior a 80. En los ejemplos, las partes se expresan como partes en peso.

20.

25.

EJEMPLO 1

Se prepara un color de estucado para utilizar en la fabricación de papel couché empleando un éster despolimeri-



- zado de fosfato de almidón, obtenido por calentamiento a temperatura de 120°C, durante 45 minutos, de una mezcla de 1000 partes de almidón de tapioca, 75 partes de ácido ortofosfórico y 140 partes de urea. Una solución acuosa al 15% de este
5. fosfato de almidón fluido a la cocción tiene una viscosidad de 34 centipoises a 25°C.
- 77 partes del fosfato de almidón se disuelven por cocción en 155 partes de agua. Se ajusta el pH de la solución enfriada a 8,5 por adición de amoníaco. Se añade despacio
10. la solución de fosfato de almidón a 215 partes de una pasta de blanco satinado al 30% (producto de Zschimmer und Schwarz Chemische Fabriken, de Oberlahnstein, Alemania) utilizando un mezclador giratorio de gran poder de cizallamiento. Se agregan a esta mezcla, con agitación vigorosa, 0,8 partes de Calgon
15. PTH (polifosfato sódico; producto de Joh. A. Beckiser Chemische Fabrik, de Ludwigshafen, Alemania), 260 partes de caolín S.B.S. y agua en tales proporciones que la masa se mantenga pastosa todo el tiempo, lo cual favorece la buena dispersión de las partículas de caolín.
20. Por último, se añade a la dispersión el agua necesaria para ajustar el contenido de materia sólida del color de estucado a 38%. El tiempo de fluencia de este color de estucado desde una copa Ford de 4 mm de diámetro es de 19 segundos a 25°C.
25. El revestimiento se aplica a un papel de fibra celulósica de alta calidad, por medio de un revestidor de cuchilla de aire, y luego se seca y se calandria el papel estucado. La



resistencia al frote en húmedo del papel estucado, medida por medio del comprobador Adams de frote en húmedo, es de 91, lo cual resulta excelente.

- Si en la fórmula de revestimiento anterior se
5. reemplazan las 25 partes de fosfato de almidón por 50 partes de Dow Latex 636 (un latex de copolímero de estireno-butadieno, fabricado por la Dow Chemical Company, de Midland, EE.UU.; 50% de sustancia seca), se obtiene un color de revestimiento con un tiempo de fluencia, desde la misma copa Ford, de
10. 22 segundos a 25°C. Cuando se aplica el papel esta capa que contiene latex, la resistencia al frote en húmedo del papel estucado aparece ligeramente mejorada; la lectura en el comprobador de Adams es de 98.

EJEMPLO 2

15. Se despolimeriza y esterifica almidón calentando 1000 partes de almidón de patata, 60 partes de ácido polifosfórico y 145 partes de urea durante 35 minutos a temperatura de 124°C. El fosfato de almidón fluido a la cocción que así se obtiene presenta una viscosidad de 92 centipoises
20. a 25°C en solución acuosa al 15%. Se cuecen 200 partes del fosfato de almidón con 400 partes de agua, se enfria la solución hasta 40°C y se ajusta el pH de la solución a 8,0 con hidróxido sódico.

25. 267 partes de la pasta de blanco satinado al 30% utilizada en el Ejemplo 1 se dispersan con 48 partes de la solución de fosfato de almidón, utilizando un molino de rotor de gran cizallamiento. Con agitación, se añaden 0,8 partes



- de una mezcla de citrato sódico y la sal sódica del ácido metilen-naftalen-sulfónico, conocida con el nombre comercial de Bullutex (Joh. A. Benckiser Chemische Fabrik, de Ludwigshafen, Alemania). En un recipiente aparte, se
5. disuelven 2,8 partes de Polysalz (una sal de un ácido policarboxílico, fabricada por Badische Anilin & Soda Fabrik A.G., de Ludwigshafen, Alemania) en 460 partes de agua, y en esta solución se dispersan, empleando un rotor de gran cizallamiento, 920 partes de caolin S.P.S. A esta dispersión de caolín
10. se agregan las 552 partes restantes de la solución de fosfato de almidón.

- Luego se añade la dispersión de blanco satinado a la dispersión de caolin y se agita la mezcla hasta que está homogénea. Por adición de 753 partes de agua, se ajusta al
15. 40% el contenido de materia sólida del revestimiento. La viscosidad de este revestimiento, medida en un Drage Rheomat-15, es de 120 centipoises a 25°C.

- Se reviste papel con este color de estucado valiéndose de una prensa de encolar, y se seca y calandra el papel estucado. Se repite este procedimiento pero substituyendo
20. el fosfato de almidón soluble en agua de la fórmula anterior con varios almidones modificados, solubles en agua, de viscosidad comparable. La resistencia al frote en húmedo, medida por medio del comprobador de Adams, es la siguiente:

<u>Almidón modificado</u>	<u>Resistencia al frote en húmedo</u>
Fosfato de almidón	90
Almidón oxidado con hipoclorito	9
Almidón dextrinado	6
5. Almidón hidroxialquilado	2
Almidón carboxialquilado	0
Almidón sulfoalquilado	0
Acetato de almidón	4

10. Por otra parte, cuando se omite de la fórmula el blanco satinado y se usa como único pigmento el caolin en combinación con el aglutinante de fosfato de almidón, la resistencia al frote en húmedo del papel estucado, en el comprobador de Adams, es de 0.

15. Por estas cifras puede concluirse que unicamente la combinación de blanco satinado y fosfato de almidón da un revestimiento resistente al frote en húmedo.

EJEMPLO 3

20. Se mezclan íntimamente 1000 partes de almidón de maiz con 100 partes de ácido ortofosfórico que se ha neutralizado hasta pH 4,0 con hidróxido sódico, y se calienta la mezcla durante 40 minutos a temperatura de 150°C. La viscosidad a 25°C de una solución acuosa al 15% del éster de fosfato de almidón fluido a la cocción es de 36 centipoises.



Este fosfato de almidón se utiliza en la fórmula siguiente de revestimiento con cuchilla de aire:

	Pasta de blanco satinado al 30%	110 partes
5.	Sal sódica del ácido etilen-diamin- -tetraacético	0,15 "
	Polifosfato sódico	1,0 "
	Caolin S.P.S.	300 "
	Fosfato de almidón	67 "
	Agua	523 "
10.	Materia sólida total	40% "
	Tiempo de fluencia en copa Ford (de 4 mm de diámetro)	22 segundos.

15. Este color de estucado se prepara dispersando el blanco satinado y la sal sódica del ácido etilen-diamintetraacético en una amasadora, añadiendo el polifosfato y dispersando el caolín y el agua mientras se amasa, hasta conseguir una dispersión homogénea. Con esta dispersión se mezcla una solución del fosfato de almidón en agua, de pH 8,5, y luego se añade la cantidad final de agua para ajustar el contenido
20. de materia sólida a 40%.

El color de estucado se aplica a una base de papel para revistas por medio de una cuchilla de aire. El papel resultante es de excelente calidad, tiene buenas características de impresión y está exento del desagradable amarilleo



que se produce con frecuencia cuando se usa caseína en un estucado de blanco satinado. La resistencia del estucado al frote en húmedo, según la prueba de Adams, es de 87.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente japonesa nº 75164/66 del 15.11.66.

5. 1.- Un procedimiento para la preparación de papel estucado resistente al frote en húmedo, por aplicación de un color de estucado que contiene un aglutinante amiláceo para el pigmento a la superficie del papel y secado del papel estucado, que se caracteriza en que el pigmento consta en
10. 3 a 100% de blanco satinado, en que el aglutinante amiláceo es un éster de fosfato de almidón, despolimerizado por lo menos en parte, y en que el color de estucado tiene reacción alcalina.
15. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se usa un éster de fosfato de almidón, despolimerizado, que se ha preparado calentando almidón en mezcla con un compuesto elegido en el grupo constituido por los ácidos que contienen fósforo y las sales ácidas solubles en agua de los ácidos que contienen fósforo y con un compuesto
20. de nitrógeno, soluble en agua, elegido en el grupo constitui-



do por las amidas, las aminas y las sales amónicas.

5. 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que se usa un éster de fosfato de almidón, despolimerizado, que se ha preparado calentando almidón en mezcla con 1 a 20% de un compuesto elegido en el grupo de los ácidos que contienen fósforo y las sales ácidas solubles en agua de los ácidos que contienen fósforo y con 1 a 50% de un compuesto de nitrógeno, soluble en agua, a temperatura del orden de unos 80° a unos 200°C.
10. 4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el compuesto de nitrógeno soluble en agua es la urea.
15. 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se usa un éster de fosfato de almidón, despolimerizado, que se ha preparado calentando, a temperatura del orden de unos 80° a unos 200°C, almidón en mezcla con 1 a 40% de una sal ácida, soluble en agua, de un ácido que contiene fósforo.
20. 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el éster de fosfato de almidón se ha despolimerizado hasta tal grado que la viscosidad a 25°C de una solución acuosa al 15% es inferior a 800 centipoises, cuando se la mide en un viscosímetro de rotación con una velocidad de cizallamiento de 480 seg^{-1} .



7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el blanco satinado comprende de 5 a 50% del pigmento en el color de estucado.

5. 8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el color de estucado contiene un agente secuestrante.

9.- Un procedimiento para la preparación de papel estucado resistente al frote en húmedo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de Noviembre de 1967 .

p. a.

JAIMES GERN

Firmado: LUIS REY PADILLA