

253003

P - 38.183

Case 6709

Memoria descriptiva



17 JUN 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ canadiense

con domicilio en Sarnia, Ontario, Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICIÓN DE
RECUBRIMIENTO CON BASE DE AGUA" (Clase Internacio
nal D21h)



El invento concierne a dispersiones acuosas de pigmentos utilizadas para recubrimiento de papel, y a un procedimiento para producirlas.

5 En la industria del papel, se utilizan recubrimientos que consisten en pigmentos y adhesivo dispersados en agua. Los pigmentos utilizados son principalmente arcilla, sulfato de bario, sulfoaluminato de calcio, carbonato de calcio, alúminas y sílices, pigmentos de titanio, óxido de zinc y sulfuro de zinc, y colorantes. --
10 Una dispersión en agua de estos pigmentos, que contiene 40 a 70 % de sólidos, no da un buen recubrimiento de papel si no está presente un adhesivo o aglutinante. Los adhesivos utilizados hasta ahora son generalmente adhesivos de almidón, adhesivos de caseína o adhesivos de proteína de soja aislada, y latex de caucho sintético. Tam
15 bién pueden estar presentes otros ingredientes tales como agentes dispersantes (fosfato complejo), agentes de espumantes y compuestos alcalinos que aumentan el pH -- (alcali, amoníaco).

20 La utilización de sulfoaluminato de calcio, conocido bajo el nombre comercial "Satin White", proporciona cualidades características a las superficies de papeles y cartones: alto brillo, buena aptitud para ser im
25 preso y propiedades de secado rápido. Puede ser utilizado en forma de una mezcla con pigmentos menos costosos, particularmente arcilla, que es el pigmento principal -- utilizado en el recubrimiento de papel y de cartón. El máximo problema de la aplicación de Satin White es la --
30 tendencia hacia la alta viscosidad de las mezclas de recubrimiento que contiene Satin White. El comportamiento



de viscosidad depende en un alto grado de la cantidad de Satin White que se utiliza. A este respecto, los adhesivos que contienen proteínas solubilizadas con agua, por ejemplo dispersiones de látex y de caseína, son menos molestos que los que contienen polisacáridos solubilizados, por ejemplo aglutinantes de celulosa y aglutinantes de almidón. La utilización de agentes diluyentes apropiados es de la máxima importancia para mezclas de recubrimiento que contienen Satin White que emplean, por ejemplo, caseína o proteína de soja aislada como un adhesivo. El hidróxido de sodio, amoniaco y fosfato trisódico, o una mezcla de estos componentes, son los agentes utilizados con máxima amplitud como agentes diluyentes de la caseína para la preparación de mezclas de recubrimiento que contienen Satin White. Sin embargo, se puede encontrar una considerable perturbación con el "choque proteínico" cuando la solución de caseína o la solución de proteína de soja aislada es añadida primeramente a la suspensión de pigmento es decir, cuando se añade los primeros 1 ó 2 % de caseína o de proteína de soja aislada, hay un considerable aumento de viscosidad y alguna aglomeración de pigmento. Para formular composiciones de recubrimiento de papel, es muy deseable que las composiciones tengan bajas viscosidades iniciales, y que estas bajas viscosidades iniciales sean mantenidas por toda la duración de la composición. Las formulaciones de Satin White han sido insatisfactorias a este respecto, especialmente cuando una proporción sustancial del pigmento, por ejemplo 30 %, estaba compuesta por Satin White y el contenido de pigmento era alto, por ejemplo más de 35 a 40 %, y más especialmente si la formula--



ción era sometida a algún calentamiento.

Cuando se utiliza Satin White, otra desventaja consiste en que se requiere una mayor cantidad de caseína. En la aplicación de Satin White como un pigmento, -
5 se requiere aproximadamente 30 a 60 % o más, pero usualmente aproximadamente 50 %, de caseína con relación a la cantidad de Satin White sólido, variando con la calidad de la materia prima, para alcanzar las características - para la impresión requeridas en el papel. - -

10 El estado de la técnica anterior puede encontrarse en la serie monográfica de la Technical Association of the Pulp and Paper Industry, particularmente N^o 28 "Pigmented Coating Processes for Paper and Board" - - (1.964) y N^o 30 "Paper Coating Pigments" (1.966), en que
15 la composición química del Satin White está definida, y éste será citado alternativamente como sulfoaluminato de calcio o por su nombre comercial Satin White por toda esta memoria. Sería deseable reducir o eliminar sustancialmente la necesidad de utilizar un aglutinante conjunto -
20 con el látex cuando se emplea pigmento de Satin White.

El presente invento proporciona un medio con el cual se puede emplear Satin White en formulaciones de recubrimiento de papel al mismo tiempo que se utiliza un látex de un polímero cauchoide sustancialmente como el único material aglutinante, y evitando por lo tanto la utilización de un aglutinante conjunto tal como caseína o almidón tal como se cree actualmente que se requiere para obtener los mejores resultados. También, proporciona un medio mediante el cual se pueden lograr bajas viscosidades
25 iniciales y se pueden mantener éstas hasta que las composi
30



ciones han sido consumidas por el uso.

De acuerdo con el invento, los problemas de viscosidad asociados con la utilización de Satin White pueden ser superados si se añade 0,5 a 5 % en peso, basado en el peso del Satin White presente en las dispersiones, de una resina especial. La resina puede ser definida como un copolímero soluble en álcali de un estireno con un monómero maleico seleccionado de anhídrido maleico, ácido maleico, semiésteres de ácido maleico y un alcohol monovalente $C_1 - C_{18}$, y mezclas de los mismos en una proporción molar de estireno a monómero maleico de aproximadamente 1:3 a 3:1, y teniendo dicho copolímero un peso molecular medio en gramos entre 1000 y 20.000. Los mejores resultados se han obtenido con 2 a 5 % en peso, basado en el peso del Satin White, de un copolímero resinoso de estireno y anhídrido maleico con una proporción molar de estireno: anhídrido maleico de aproximadamente 1:1 a 3:1, y teniendo dicho copolímero un peso molecular comprendido entre 1000 y 5.000. La resina más preferida es una resina de estireno y anhídrido maleico en una proporción molar de estireno: anhídrido de aproximadamente 1:1, que tiene un peso molecular dentro del margen de 1500 a 2500 y utilizada en una cantidad de 3 a 4,5 % en peso, basado en el peso del Satin White.

Los pigmentos que pueden utilizarse con el invento son generalmente una mezcla del sulfoaluminato de calcio con los otros pigmentos, por ejemplo caolín, blanco fijo, etc. utilizados en la industria del recubrimiento del papel. La cantidad de Satin White y la cantidad y naturaleza de los otros pigmentos dependen del tipo de re



11

5 cubrimiento de papel pretendido y pueden ser determinadas por experimentación convencional. El margen de utilización de Satin White puede encontrarse entre 5 y aproximadamente 70 %, pero usualmente está entre 10 y 50 % en peso con relación al peso total de todos los pigmentos, y más específicamente entre 20 y 40 %. La cantidad total de pigmentos en estas dispersiones puede ser de 30 a 70 %, preferiblemente de 40 a 60 % en peso de la dispersión.

10 Los látices que pueden ser utilizados en el presente invento son los conocidos generalmente como que actúan en calidad de aglutinantes en el ramo del recubrimiento de papel. Son generalmente látices de polímeros cauchoides preparados polimerizando en emulsión acuosa monómeros etilénicamente insaturados que pueden ser moninsaturados o poliinsaturados. Ejemplos de los monómeros incluyen diolefinas, tales como butadieno y butadienos sustituidos, tales como isopreno y cloropreno, mono-olefinas tales como compuestos vinil-aromáticos tales como estireno y estirenos sustituidos, ácido acrílico y sus nitrilos y ésteres tales como acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, ácido metacrílico, acrilamida, ácido maleico, ácido itacónico, acetato de vinilo, etc. Ejemplos de los polímeros son copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de butilo, copolímeros de estireno y acrilato de butilo, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de ácido metacrílico, estireno y butadieno, copolímeros de metacrilato de metilo, butadieno y estireno, y copolímeros de ácido acrílico, metacrilato de metilo y butadieno. Un látex preferido es actualmente un látex de -

15

20

25

30



un terpolímero cauchoide de estireno, butadieno y ácido acrílico. El tipo y la cantidad de látex presente en estas dispersiones son el tipo y cantidad de adhesivo total, es decir aglutinante utilizado generalmente en la técnica de recubrimiento de papel con relación a la cantidad y a la naturaleza de pigmentos utilizados. Tal como ya se ha mencionado, la cantidad del adhesivo de látex de polímero cauchoide que se utiliza en la presencia de un pigmento que comprende Satin White, es mayor que si fuese la misma cantidad de pigmento total pero que no contuviese nada de Satin White. Esta cantidad de látex es tal que el caucho seco comprende entre aproximadamente 10 y 30 partes en peso por 100 partes en peso de pigmento y preferiblemente entre 18 y 25 partes. Los látices pueden contener hasta 70 % o más de polímeros sólidos.

Los otros componentes que están presentes en la dispersión acuosa del invento son los agentes utilizados en la preparación de dispersiones de recubrimiento de papel, tal como son conocidas en la técnica. Incluyen necesariamente agua, generalmente un agente dispersante (por ejemplo un fosfato complejo tal como hexametafosfato de sodio) y compuestos alcalinos tales como hidróxido de sodio o amoníaco, y eventualmente otros agentes tales como agentes desespumantes.

El contenido final de sólidos de la dispersión acuosa del invento depende de los componentes, de la dificultad de mezclar estos componentes, del procedimiento de recubrimiento y del recubrimiento de papel pretendido, según es bien conocido en el ramo. El margen de contenido de sólidos generalmente utilizado se encuentra entre



30 y 70 % en peso, y preferiblemente entre 40 y 60 % en peso.

5 Estas dispersiones acuosas del invento tienen una viscosidad que es menor, y por lo tanto mejor, que la de dispersiones acuosas de la misma composición pero sin la resina de la naturaleza y en la cantidad anteriormente descrita. Además, esta viscosidad no aumenta tanto con envejecimiento o por calentamiento como lo hace cuando estas resinas están omitidas, y estas dispersiones --
10 acuosas son menos costosas que las dispersiones con la misma composición pero que utilizan caseína o proteína de soja aislada, solas o en mezcla con látex como la porción de adhesivo.

15 El procedimiento del invento consiste en la utilización de las resinas antes descritas en la cantidad especificada en dispersiones acuosas de pigmentos para el recubrimiento de papel en que el adhesivo consiste solamente en látex. La sucesión en la que se añaden los diferentes componentes de la dispersión es conocida en el --
20 ramo. Se prefiere preparar una pasta espesa de todos los pigmentos excepto Satin White en una parte del agua, que contiene o a la que se añade eventualmente, un dispersante apropiado, y acto seguido mezclarla con una pasta fluida obtenida por la adición del Satin White en la presen--
25 cia de un dispersante apropiado, tal como un fosfato complejo, a una solución alcalina de las resinas, particularmente resinas de estireno y anhídrido maleico, tal como se ha descrito anteriormente. El látex es el último componente que se ha de añadir y el contenido de sólidos de
30 la mezcla final es ajustado entonces hasta la cantidad --



requerida.

Mediante este procedimiento, la firma solici-
tante ha sido capaz de obtener dispersiones acuosas de -
baja viscosidad, teniendo estas dispersiones un aumento
mínimo, si lo hay, de viscosidad por envejecimiento o --
por calentamiento.

El invento será ilustrado en los siguientes --
ejemplos, en que todas las partes y porcentajes están en
peso, excepto que se indique otra cosa.

EJEMPLO I

A) Dispersión A. 40 partes de arcilla y 30 -
partes de sulfato de bario son dispersadas en 30 partes
de agua, utilizando 0,3 partes de "Calgon" (marca regis-
trada de una clase de hexametafosfato de sodio) en cali-
dad de dispersante. 1,5 partes de un copolímero resino-
so de estireno y anhídrido maleico que tenía una propor-
ción de estireno a anhídrido de 1:1 y un peso molecular
medio en gramos de 2.000, fueron disueltas en una solu-
ción de 0,12 partes de hidróxido de sodio en 10 partes -
de agua. Una pasta acuosa que contenía 30 partes de sul-
foaluminato de calcio anhidro (Satin White) fué mezcla-
da a fondo con esta solución de resina y se continuó el
mezclado hasta que se obtuvo una pasta fluida. Seaña-
dieron entonces 0,3 partes de "Calgon" a esta pasta y se
continuó el mezclado durante 15 minutos adicionales. La
dispersión de arcilla y sulfato de bario previamente pre-
parada es añadida acto seguido a la mezcla de Satin Whi-
te y de resina y es mezclada para formar una pasta flui-
da. Entonces se añaden 44 partes de un látex acuoso que
contiene 48 % de sólidos de un copolímero cauchoide de es



tireno carboxilado y butadieno que tiene 60 % de estireno combinado, y después son añadidas y mezcladas a fondo con la pasta y finalmente se añade agua para obtener un contenido de sólidos de 45 %.

5 B) Dispersión B. Esta dispersión es preparada igual que la dispersión A siendo la única diferencia que no se utiliza copolímero resinoso de estireno y anhídrido maleico.

10 C) Dispersión C. Esta dispersión es preparada igual que la dispersión B con la diferencia de que, - en lugar de 44 partes de látex de caucho de estireno y - butadieno carboxilado, se añaden primeramente 56 partes de una solución alcalina que contiene 25 % de caseína y después 14,5 partes del mismo látex de caucho de estireno y butadieno carbocilado.

15 D) Dispersión D. Esta dispersión es preparada igual que la dispersión B con la diferencia de que, - en lugar de 44 partes de látex de caucho de estireno y - butadieno carboxilado, se añaden primeramente 28 partes de una solución alcalina que contiene 25 % de caseína y después se añaden 29 partes de este mismo látex de caucho de butadieno y estireno carboxilado.

20 E) Dispersión E. Esta dispersión es preparada igual que la dispersión B con la diferencia de que, - en lugar de 44 partes de látex de caucho de butadieno y estireno carboxilado, se añaden primeramente 16,8 partes de una solución alcalina que contiene 25 % de caseína y después 35 partes de este mismo látex de caucho de butadieno y estireno carboxilado.

25 La viscosidad de cada una de estas dispersiones



fué medida a 20° C con un viscosímetro Brookfield utilizando el husillo número 4 a una velocidad de 50 r.p.m.. - Las mediciones se efectuaron con la dispersión inicial, - después de 4 horas, después de 24 horas, y después de aumentar la temperatura de la mezcla hasta 50° C y mantener a esta temperatura durante 15 minutos.

Los resultados están indicados en la Tabla I. - A partir de esta tabla, se observa que la dispersión del invento, es decir la dispersión A, tiene una viscosidad - inicial sorprendentemente menor que cualquier otra dispersión que no contiene resina de la naturaleza y en la cantidad anteriormente descritas. Además, el bajo nivel de esta viscosidad inicial es mantenido durante el envejecimiento o calentamiento.

TABLA I

Dispersión	A	B	C	D	E
Viscosidad inicial, cp a 25° C.	56	320	1850	1460	920
Viscosidad, después de envejecer durante 4 horas, cp a 25° C.	58	1280	2040	1320	920
Viscosidad, después de envejecer durante 24 - horas, cp a 25° C.	56	Sólido	2040	1320	920
Viscosidad a 25° C después de calentar la mezcla a 50° C durante 15 minutos, cp.	60	Sólido	1880	2840	>4000



EJEMPLO II.

Se empleó el mismo procedimiento que se utilizó para preparar la dispersión A del Ejemplo I con los siguientes componentes: 70 partes de arcilla; 1,5 partes del mismo copolímero resinoso de estireno y anhídrido maleico; 30 partes de Satin White anhídrido y 44 partes del mismo látex de caucho de estireno y butadieno carboxilado. Se efectuaron las mismas mediciones de viscosidad con la dispersión acuosa con 45 % de sólidos, y los datos están indicados en la Tabla II.

TABLA II

	Viscosidad inicial, cp a 25° C.	98
15	Viscosidad después de envejecer durante 4 horas, cp. a 25° C	98
	Viscosidad después de envejecer durante 24 horas, cp a 25° C	100
	Viscosidad a 25° C después de calentar la mezcla a 50° C durante 15 minutos, cp.	100

EJEMPLO III.

Se utilizaron la misma dispersión y el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, la dispersión A, excepto que la naturaleza del látex utilizado era diferente, permaneciendo iguales la cantidad de sólidos secos del látex. Las mediciones de viscosidad similares están indicadas en la Tabla III.



5
10
15
20
25
30

TABLA III

Naturaleza del látex	Copolímero de acetato de vinilo y acrilato de butilo	Copolímero de estireno y acrilato de butilo	Copolímero de estireno y butadieno no carboxilado	Látex de estireno y butadieno.
Viscosidad inicial	120	800	480	240
Viscosidad después de envejecer durante 4 horas, cp	160	820	800	240
Viscosidad después de envejecer durante 24 horas, cp.	160	860	800	320
Viscosidad después de aumentar la temperatura de la mezcla hasta 50°C, cp.	--	880	--	480



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Canadá, el 3 de mayo de 1.967, bajo el número - - - 989.481, se acoge a los beneficios del artículo 51 del - vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

10

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º.- Un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento con base de agua que comprende formar una mezcla íntima en agua de (1) un material de pigmento del que el sulfoaluminato de calcio constituye 5 a 70 % en peso, (2) un material aglutinante en que sustancialmente el único aglutinante es un látex -- acuoso de un polímero cauchoide y (3) 0,5 a 5 % en peso, basado en el peso de dicho sulfoaluminato de calcio, de un copolímero soluble en agua de un monómero de estireno con un monómero maleico seleccionado de anhídrido maleico, ácido maleico, semiésteres de ácido maleico y alcohol monovalente C₁ - C₁₈, y mezclas de los mismos,

20

25

30



1
teniendo dicho copolímero de estireno y de monómero malei
co un peso molecular medio en gramos de 1.000 a 20.000.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en que el contenido final de sólidos de la composi-
ción de recubrimiento es de 30 a 70 % en peso.

10 3ª.- Un procedimiento según las reivindicacio
nes 1ª ó 2ª, en que la cantidad de aglutinante de látex
empleado es tal que proporciona 10 a 30 partes en peso -
de polímero cauchoide por 100 partes en peso de material
de pigmento.

15 4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 3ª en que la proporción molar
del monómero de estireno al monómero maleico en dicho co
polímero soluble en agua está dentro del margen de 1:3 a
3:1.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en que el material de pigmento constituye 40 a 60 %
en peso de la composición de recubrimiento, el sulfoalu-
minato de calcio constituye 10 a 50 % en peso del mate-
rial de pigmento, el aglutinante de látex proporciona 18
a 25 partes en peso de polímero cauchoide por 100 partes
de material de pigmento, el copolímero de un estireno --
con un monómero maleico se emplea en una cantidad de 2 a
5 % en peso de dicho sulfoaluminato de calcio y tiene un
25 peso molecular de 1000 a 5.000.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación
5ª, en que el sulfoaluminato de calcio constituye 20 a -
40 % en peso del material de pigmento.

30 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de
las precedentes reivindicaciones, en que el monómero de



estireno es estireno, y el monómero maleico es anhídrido maleico.

5 8º.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en que la proporción molar del estireno a anhídrido maleico está dentro del margen de 1:1 a 3:1.

9º.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el polímero cauchoide comprende un monómero de butadieno -1,3 polimerizado.

10 10º.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el polímero cauchoide es un copolímero de butadieno-1,3, estireno y ácido acrílico.

15 11º.- Un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento con base de agua.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 7 de mayo de 1968

P.A.

Albergo de Elizabeth
Por: *[Handwritten Signature]*

25

30