

(Span. 4015)

SECCION	1
CLASIFICACION	
CLASE	D 21
SUBCLASE	H



P A T E N T E

385530

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PAPEL REVESTIDO"  
a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GmbH., residente  
en Henkelstrasse, 67 4000 DÜSSELDORF (Alemania)

= . =

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un material de papel en forma de hojas que después de secado se puede desprender fácilmente del substrato.

- Con frecuencia hay necesidad de volver a quitar
5. del substrato, al cabo de algún tiempo, un material en forma de hoja que se ha pegado, hecho de papel, por ejemplo un empapelamiento o un cartel. Para ello se procede por lo general a humedecer el papel y a quitar con una espátula o similar el material humedecido. Aún con empleo de adhesivos
  10. de buena solubilidad en agua, este procedimiento tropieza

385530



con dificultades cuando el material en forma de hoja tiene apresto hidrófobo. Tal es el caso, por ejemplo, con ciertos carteles o con ciertos papeles pintados lavables.

5. Se conoce el procedimiento de aplicar al papel, antes de proveerlo del adhesivo propiamente dicho, una capa de una dispersión de materia sintética, para facilitar el ulterior desprendimiento del papel o el decorado aparte del substrato (patente francesa 1 536 940). Para este fin se ha recomendado, por ejemplo, el acetato de polivinilo.
- 10.

15. Sin embargo, para ello hay que contar con la desventaja de que el acetato de polivinilo puede actuar de adhesivo y producir una unión tan firme del papel pintado con el substrato que se dificulte el ulterior desprendimiento.

Misión del invento que aquí se expone era por lo tanto eliminar dicha desventaja y hallar un material de papel, en forma de hoja, que más tarde se pudiera volver a desprender fácilmente del substrato.

20. Según el invento, sobre la cara destinada a la adherencia del material de papel en forma de hoja (1) se halla una capa de una materia sintética termoplástica (2) y sobre ella una capa de un material (3) repulsor del adhesivo.

25. Se ha demostrado ventajoso aplicar la capa de

- 3 -  
385530



- materia sintética termoplástica en cantidad tal que correspondan de 3 a 50 g, y en particular de 5 a 20 g, peso en peso, por m<sup>2</sup> de superficie de papel. En calidad de materias sintéticas termoplásticas merecen consideración en principio las que forman dispersiones acuosas y presentan buena capacidad de formación de película.
5. Entre los numerosos termoplastos apropiados cabe destacar, por ejemplo, los polimerizados y polimerizados mixtos del acetato de vinilo y de ésteres de ácido (meta)-acrílico o los polimerizados mixtos del butadieno con estireno o acrilonitrilo.
- 10.

- Aptos para el material en hoja de acuerdo con este invento son, por ejemplo, los polimerizados mixtos del acetato de vinilo con etileno que en parte tienen carácter ceroso y en parte presentan propiedades elásticas.
15. Pueden prepararse también polimerizados mixtos del acetato de vinilo apropiados mediante polimerización con cloruro de vinilo, ácido crotonico o éster butílico de ácido maleico. En el último caso, el éster butílico de ácido maleico actúa como lo que se podría llamar plastificante interno. Otro grupo apropiado lo constituyen los polimerizados de los ésteres de ácido (meta)-acrílico.
20. En calidad de componente alcohólico del éster pueden figurar aquí el metanol, el etanol o el butanol. Por último, también es apto un polimerizado mixto a base de éster bu-
- 25.



tílico de ácido acrílico e isobutilato de vinilo. Otros polimerizados mixtos utilizables para los fines de este invento se derivan, por ejemplo, de butadieno y estireno y/o acrilonitrilo.

5. Las materias sintéticas termoplásticas que se han mencionado antes se aplican de conveniencia al papel en forma de dispersiones acuosas. Por lo general se emplean dispersiones relativamente diluídas, que presentan un contenido de materia sólida de 20 a 40 %, por ejemplo. La concentración apropiada se determina según la distribución de los tamaños de partículas en las dispersiones y depende también, como es lógico, del método de aplicación. La aplicación de las dispersiones se efectúa de manera conocida, por medio de rodillos, cepillos, alisadores o boquillas. Después de la aplicación, se seca el papel a temperatura elevada por algún tiempo, por ejemplo durante 2 a 20 minutos. La temperatura de secado debe hallarse, por ejemplo, entre 30 y 140° C.

20. A continuación del revestimiento con materia sintética termoplástica se produce según el invento al revestimiento con material repulsor del adhesivo, en cantidad de 0,1 a 25 g por m<sup>2</sup>, y en particular de 0,2 a 10 g por m<sup>2</sup>. Los materiales repulsores del adhesivo de que se trata aquí son substancias conocidas en la técnica, como las que se conocen, por ejemplo, como auxiliares textiles repulsores de la suciedad o hidrofobantes o como revesti-
- 25.

38 5530



mientos del reverso para las cintas adhesivas.

- Entre las numerosas sustancias repulsoras de los adhesivos se prefieren las sales complejas orgánicas de metales bivalentes o tetravalentes con ésteres de ácido fosfórico y alcoholes o alquilfenoles monovalentes de cadena larga o aún politetrafluoroetileno.
5. Las sales complejas preferidas son las del cromo, el aluminio, el hierro, el titanio y el circonio. Se las puede preparar haciendo actuar sobre las soluciones de las sales básicas de metal trivalente o tetravalente en alcoholes de peso molecular bajo ésteres ácidos de ácido fosfórico y alcoholes o alquilfenoles de peso molecular más alto. Esteres ácidos de ácido fosfórico apropiados se derivan, por ejemplo, de alcoholes grasos alifáticos con longitud de cadena de 12 a 18 átomos de carbono o aún de alquilfenoles que presenten un radical alquílico de 4 a 10 átomos de carbono. La preparación de las sales complejas de este tipo se describe en la patente alemana 1 020 013.
- 10.
- 15.
20. Entre los otros numerosos agentes apropiados repulsores de los adhesivos cabe citar, a título de ejemplo, las polialquileniminas aciladas con ácidos monocarboxílicos de cadena larga. Se obtienen éstas haciendo actuar sobre polietilenimina ácidos grasos como el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido behénico o el ácido

- 6 385530



- mirístico y separando el agua formada durante la acilación. Son aptas además las diaminas que contienen grupos amínicos primarios, aciladas parcialmente con ácidos grasos alifáticos de 8 a 22 átomos de carbono y que a
5. continuación se han hecho reaccionar todavía con ácidos dicarboxílicos. Pueden emplearse asimismo los productos de reacción de polimerizados mixtos a base de olefinas inferiores (por ejemplo, etileno) y anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico)
10. con aminas alifáticas primarias que contengan alrededor de 10 a 24 átomos de carbono. Pueden emplearse también polimerizados mixtos de 1) un éster o éter alquilvinílico superior y 2) ácido maleico o un semiéster o una semiamida. Todos los polimerizados que se han mencionado
15. precedentemente pueden utilizarse junto con resinas de urea o de melamina.

- Además de los productos que se han mencionado antes pueden eventualmente emplearse también como repulsores del adhesivo parafinas, cloroparafinas, ceras, alcoholatos de aluminio, de titanio o de circonio o estearatos de
20. aluminio, lo mismo que el cloruro estearato-crómico. Aparte del politetrafluoroetileno de peso molecular alto, ya citado, pueden utilizarse asimismo como material repulsor del adhesivo compuestos de flúor de peso molecular bajo. In-
25. teresa aquí en primer término el complejo crómico del ácido perfluorooctánico, que de conveniencia se aplica en solu-



385530

ción alcohólica.

Las sustancias repulsoras del adhesivo pueden aplicarse tanto en forma de solución acuosa como de solución alcohólica. No obstante, si se trata sólo de sustancias de mala solubilidad, se las debe aplicar en dispersión acuosa, empleando al mismo tiempo para preparar la dispersión, de manera conocida, emulgentes apropiados.

Después de la aplicación de la sustancia repulsora del adhesivo, se seca otra vez el papel revestido, para evaporador el agua o el disolvente. Por lo general basta calentar por 2 a 20 minutos a temperatura de 80 a 140° C.

Los materiales de papel en forma de hojas así revestidos, y en particular los papeles pintados y los carteles, pueden pegarse de manera conocida con engrudo acuoso a cualquier substrato. En calidad de engrudo son aptos, por ejemplo, los almidones y los derivados de almidón, los éteres de celulosa solubles en agua, como la metilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa y la carboximetilcelulosa, el alcohol polivinílico y las mezclas de estas materias, también junto con los polvos llamados de redispersión, a base de acetato de polivinilo y similares.

Según una modalidad ventajosa de realización, so-

385530



- bre los revestimientos de substancia repulsora del adhesivo se aplica todavía otra capa de materiales activables con agua, como éteres de celulosa solubles en agua, derivados de almidón solubles en agua o hinchables con agua
5. o alcohol polivinílico. Esta capa debe importar alrededor de 5 a 100 g por m<sup>2</sup>, y en particular de 10 a 50 g por m<sup>2</sup>. Los materiales así revestidos pueden pegarse sin aplicación de engrudo y únicamente deben activarse con agua antes del pegamiento.
10. En calidad de adhesivos activables con agua son aptas, por ejemplo, la metilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la hidroxietilmetilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa, la carboximetilcelulosa y la metilcarboximetilcelulosa. Son aptos además los derivados de almidón, como
15. el almidón metílico, el almidón carboximético o también el algodón hinchable a base de harina de patata, de maíz o de tapioca. Asimismo pueden emplearse el guar o sus derivados solubles en agua.
20. Puede emplearse además con buen resultado el almidón modificado por fosfatos. También son utilizables para la capa activable con agua los hidrocoloides sintéticos solubles en agua conocidos. Se tratan por ejemplo, del alcohol polivinílico, que puede contener también cierta cantidad de grupos de acetato. En ocasiones pueden usarse
25. se asimismo la poliácridamida o la polivinilpirrolidona.



En muchos casos ha resultado favorable emplear al mismo tiempo, junto con las disoluciones de adhesivo soluble en agua, los polvos llamados de redispersión, por ejemplo a base de acetato de polivinilo.

5. Según otra modalidad ventajosa de realización, la capa activable con agua contiene todavía, suplementariamente, pequeñas cantidades de un humectante, en particular de un humectante aniónico o no ionógeno. La cantidad del humectante debe hallarse, por ejemplo, entre
10. 0,1 y 1,0 % en peso respecto al adhesivo activable con agua. En calidad de humectantes entran en cuenta las sales alcalinas conocidas de ácidos sulfónicos, por ejemplo del ácido dodecibencensulfónico, o también los sulfonatos de alcohol graso. Por último, son aptos asimismo
15. los productos de adición de óxido de etileno a alquifenoles (como el nonilfenol) o a alcoholes grasos.

- Los adhesivos activables con agua se aplican de conveniencia en forma de solución acuosa. En tal caso, dado que puede tratarse de sustancias muy viscosas y muchas veces no es posible aplicar las cantidades apropiadas
20. en una sola operación, se deposita primeramente sólo una solución relativamente diluída y luego se esparce el resto del adhesivo activable con agua. Así, por ejemplo, puede aplicarse primeramente una solución acuosa de metilcelulosa o de metilcelulosa y alcohol polivinílico y luego
- 25.



esparcirse almidón hinchable o una materia similar.

Por último, es también posible proceder sólo a una humectación con agua y a continuación espolvorear los adhesivos activables con agua, para lo cual, como es

5. lógico, pueden utilizarse también mezclas de adhesivos activables con agua. Si se quiere, puede esparcirse asimismo el citado polvo de redispersión tal como se obtiene, por ejemplo, mediante secado por rociadura de acetato de polivinilo o de polimerizado mixto de acetato de polivinilo. Antes de la laminación, se secan los papeles. La temperatura y el tiempo de secado se determinan en primer término según los adhesivos utilizados y pueden oscilar en amplios límites entre unos 30 y 110° C y entre 2 y 60 minutos.

10. 15. Con el doble revestimiento según este invento del material de papel en forma de hoja se logra que los materiales tratados puedan luego volverse a desprender fácilmente del substrato. Para ello basta la mayoría de las veces alzar en un punto la tira de papel. Luego se la puede sin más desprender de un substrato, como una pared o una columna para carteles. Esto vale lo mismo cuando se emplea engrudo acuoso como adhesivo que cuando se emplean papeles pintados previamente revestidos de una capa adhesiva activable con agua.

20. 25. Debe considerarse sorprendente que la substancia repulsora del adhesivo sea compatible con la capa de ma-



teria sintética termoplástica y que no se produzca ningún desconchamiento prematuro de la capa de adhesivo en la tira de papel.

Ejemplo 1

5. Un papel bruto para empapelamiento, alisado a máquina y de  $80 \text{ g/m}^2$ , se revistió de una dispersión de acetato de polivinilo (28 % de materia sólida) con un equipo de cepillos y aire. A continuación se secó mediante aire circulante durante 5 minutos a  $105^\circ \text{C}$ . Se obtuvo una aplicación de  $10 \text{ g/m}^2$ .

15. Luego se aplicó por medio de boquillas al papel así revestido una solución en agua y ácido clorhídrico y que contenía isopropanol de un complejo de aluminio y fosfato de alquilo (Ejemplo 5 de la patente alemana 1 020 030). La solución tenía un pH de 3,7. Se secó otra vez durante 5 minutos a  $120^\circ \text{C}$  y se obtuvo un depósito de  $3,5 \text{ g/m}^2$ .

Ejemplo 2

20. Sobre el mismo papel bruto para empapelamiento se aplicó una dispersión al 40 % de poliestireno-butadieno. También aquí la cantidad depositada fue de  $10 \text{ g/m}^2$ .

A continuación se revistió de la misma manera con



la sal compleja del Ejemplo 1 y se secó.

Ejemplo 3

Se revistió con dispersión de acetato de polivinilo el mismo papel bruto para empapelamiento que en el Ejemplo 1.

A continuación se le roció con un spray de politetrafluoroetileno. La cantidad aplicada fue de 0,6 g/m<sup>2</sup> aproximadamente.

Ejemplo 4

10. Se revistió un papel bruto para empapelamiento de 80 g/m<sup>2</sup> con una solución al 25 % de una dispersión de un polimerizado mixto, corriente en el comercio, de éster acrílico y acetato de vinilo y se secó a 120° C durante tres minutos. Se obtuvo un depósito de 11 g/m<sup>2</sup>.

15. A continuación se aplicó una solución al 2,5 % de la sal compleja del éster monotetradecilfosfórico del cromo trivalente (Ejemplo 1 de la patente alemana 1 020 030). El depósito fue de 3 g/m<sup>2</sup>.

Ejemplo 5

20. Para la preparación de papel pintado recubierto de adhesivo activable con agua, los papeles para empape-



lamiento que se han descrito antes se trataron todavía de la manera siguiente:

5. A) Por medio de un alisador, se aplicó sobre el reverso del papel pintado una solución acuosa al 2 % de metilcelulosa (5000 centipoises según Brookfield a 20° C). Después de secar a 45° C durante 35 minutos, el espesor de la capa fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
10. B) Para revestir de adhesivo activable con agua, se empleó en este caso una solución acuosa al 2 % de metilcelulosa y alcohol polivinílico. La solución contenía 60 % de metilcelulosa (5000 centipoises según Brookfield a 20° C) y 40 % de acetato de polivinilo en forma de polvo de redispersión (peso molar, 100 000). Después de secar a 45° C durante 35 minutos, el espesor de la capa de 18 g/m<sup>2</sup>.
15. C) Al papel pintado revestido se aplicó primeramente una solución acuosa al 2 % de metilcelulosa (5000 centipoises según Brookfield a 20° C) en cantidad tal que correspondiera 4 g de metilcelulosa por m<sup>2</sup>. Sobre la capa todavía húmeda se esparció inmediatamente un almidón de fosfato hinchable, en cantidad de 16 g por m<sup>2</sup>. La capa bruta así obtenida se roció todavía con 50 g de agua por m<sup>2</sup> y luego se alisó con un rodillo de politetrafluoroetileno. A continuación se secó durante 35 minutos a 45° C.
- 20.

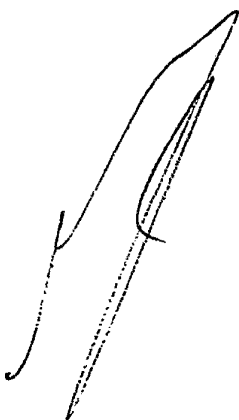
385530



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana núm. P 19 57 329.6 del 14 de Noviembre de 1.969.

5. 1. Procedimiento para la preparación de papel revestido, en forma de hojas, que después de secado puede volverse a desprender fácilmente del substrato y que en la cara destinada al pegamiento lleva una capa de una materia sintética termoplástica (2) caracterizado porque en la cara
10. destinada al pegamiento, se incorpora una capa de 3 a 50 g. por m<sup>2</sup> y en particular de 5 a 20 g. por m<sup>2</sup>, de una materia sintética termoplástica, sobre la cual se aplica una capa de 0,1 a 25 g. por m<sup>2</sup>, y en particular de 0,2 a 10 g por m<sup>2</sup> de un material repulsor del adhesivo (3).
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque sobre la capa de material repulsor del adhesivo (3) se aplica suplementariamente una capa de adhesivo activable con agua.
20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado en que la capa activable con agua consta de éteres de celulosa solubles en agua, derivados del almidón soluble en agua o hinchables con agua o polvos de redispersión de acetato de polivinilo e importa de 5 a 100 g por



385530



m<sup>2</sup>, y en particular de 10 a 50 g por m<sup>2</sup>.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la capa activable con agua contiene suplementariamente pequeñas cantidades (en particular, 0,1 a 1,0 % en peso respecto al adhesivo activable con agua) de un humectante, en particular de un humectante aniónico o no iónico.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la capa de materia sintética termoplástica consta de polimerizados o polimerizados mixtos del acetato de vinilo o de ésteres (meta)-acrílicos o polimerizados mixtos del butadieno con el estireno o el acrilonitrilo, mientras la capa del material repulsor del adhesivo consta de sales complejas orgánicas de metales trivalentes o tetravalentes con ésteres fosfóricos de alcoholes o alquilfenoles monovalentes y de cadena larga o politetrafluoracetileno.

6. Procedimiento para la preparación de papel revestido.

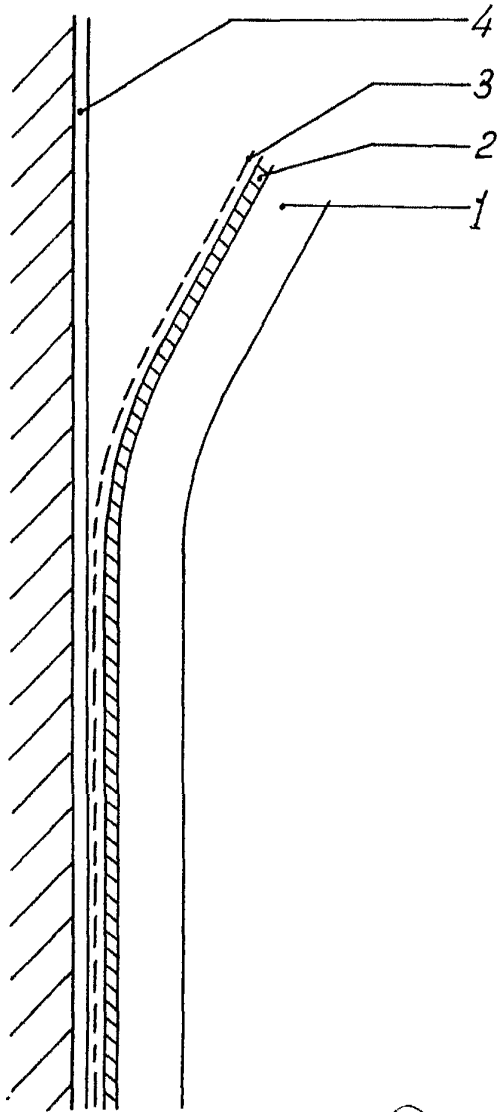
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Noviembre de 1970

p.a. ~~JUAN L. GARCIA~~

Firmado: JUAN L. GARCIA

38 5530



Madrid, a 13 NOV. 1970

p.a.

JAIMESERN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ