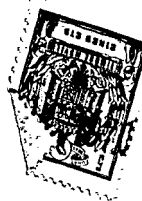


386424

MC/

12



386424

memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

CLASE DE REGISTRO

Una. Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft.
- de sociedad austriaca -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

1010, Wien I (AUSTRIA)
Johannesgasse 14.

OBJETO

" Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polimerizado "

INVENTORES :

Herbert Zima y Josef Forstner, ambos de nacionalidad Austriaca.

PRIORIDADES:

Solicitud Patente austriaca A 11893/69 del 19 Diciembre de de 1969,
Solicitud Patente austriaca A 11892/69 del 19 de Diciembre de 1969.
Solicitud Patente Austriaca A 6227/70 del 9 Julio de 1970.
Solicitud Patente Austriaca A 6228/70 del 9 Julio de 1970.

386424

11201



- 1.-

1
Como es conocido, se preparan masas acuosas de estucado de papel por mezcla de pigmentos con medios aglutinantes orgánicos, como almidón o caseína y dispersiones de material plástico.

5
El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polimerizado, así como a la utilización de estas dispersiones, en combinación con aglutinantes naturales como medios aglutinantes de pigmento para masas de estucado para papel.

10
Para la conducta de impresión del papel estucado ante todo es importante la capacidad de enlace de pigmentos de la dispersión de material plástico utilizada. Han demostrado ser adecuadas entre otras, dispersiones de polimerizados mixtos de butadieno/estirolo, estirolo/ésteres de ácido acrílico y de diferentes ésteres de ácido acrílico y metacrílico.

15
Frente a dispersiones de los arriba mencionados polimerizados mixtos muestran esenciales ventajas las dispersiones de acetato de polivinilo como medios aglutinantes de pigmentos para masas de estucado de papel. Las mismas conferían a los estucados un extraordinario brillo, elevada blancura y opacidad, no amarillean y los papeles estucados preparados con las mismas presentan muy poco olor, lo que es de especial importancia en la utilización como material de
20
25
embalaje.

Uno de los problemas principales en la utilización de dispersiones de acetato de polivinilo, sin embargo, consiste en que las masas de estucado de papel preparadas con
30

386424



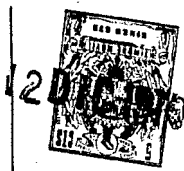
- 2.-

1 ellas, al utilizar almidón con proporción natural de agluti-
nante, presentan una viscosidad demasiado alta y por ello no
pueden elaborarse con los modernos grupos estucadores de mar-
cha rápida. La aplicación de las masas de estucado sobre el
5 papel se efectúa, como es conocido, en diferentes dispositi-
vos, como instalaciones de rodillos, de esparcidores o de
cepillos neumáticos. Especialmente en los grupos de rodillos
y de esparcidores las masas de estucado están sometidas a so-
licitaciones muy elevadas por fuerzas de cizallamiento. En
10 estas instalaciones estucadoras se alcanzan velocidades cada
vez más elevadas, y por ello aumentan las exigencias impues-
tas a la estabilidad mecánica de las dispersiones de material
plástico, utilizadas en las masas para estucar.

15 Otro punto de importancia especial es una elevada
resistencia al pelado de los papeles estucados, especialmen-
te en el procedimiento de imprenta de offset, ya que este
procedimiento impone exigencias esencialmente más elevadas
a la resistencia superficial de los papeles, no sólo por la
20 utilización de tintas de imprenta de alta viscosidad sobre
un paño de goma, que transfiere la imagen, sino también por
el agua utilizada para mantener libres los lugares no impre-
sores, que en caso de recubrimiento insuficiente puede pene-
trar fácilmente en el papel.

25 Las dispersiones de polimerizado para masas de es-
tucado de papel, en base de ésteres de vinilo de ácidos car-
boxílicos, se describen en la memoria de la patente austria-
ca N.º. 253.349. Estos aglutinantes, sin embargo, a causa de
su contenido de ésteres de ácido acrílico con alcoholes, que
30

386424



- 3.-

1 contienen 4 - 8 átomos de C, presentan una pésima tolerancia al almidón y no son utilizables para masas de estucado de papel conteniendo almidón. También las dispersiones de polimerizado, conteniendo vinilésteres de ácidos carboxílicos con más de 12 átomos de C, como se emplean en la memoria de la patente británica 950.624 respectivamente en la francesa 1497.368, muestran en las masas de estucado de papel, preparadas de las mismas, propiedades de viscosidad desfavorables y falta de estabilidad.

5
10 El objeto del presente invento es la preparación de dispersiones de polimerizado que, como medios aglutinantes de pigmentos confieren a las masas de estucado de papel, producidas a partir de las mismas, las propiedades que corresponden al estado actual de la técnica de la elaboración.

15
20 Otro objeto del invento es desarrollar dispersiones acuosas de polimerizado que, especialmente en combinación con almidón, como medio de trabazón natural, dan por resultado bajas viscosidades de elaboración con elevada estabilidad frente a sollicitación de cizallamiento.

Otro objeto del invento es mejorar la resistencia al pelado de los papeles estucados.

25
30 Ahora se ha hallado que se obtienen dispersiones que cumplen estas exigencias, si se preparan las dispersiones por polimerización de emulsión de 70 - 95 partes de peso de acetato de vinilo con 5 - 30 partes de peso de etilacrilato y/o ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos con hasta 12 átomos de C, preferentemente propionato de vinilo, y/o sus mezclas, eventualmente con empleo simultáneo

386424

112 DIC 1970



- 4. -

1 de hasta 5% de peso, preferentemente alrededor de 2% de peso
de ácido vinilsulfónico o ácido estirolsulfónico empleándose
como emulsionador una mezcla de

5 I) 5 - 95% de peso de un compuesto hidroxí aromá-
tico alquilizado con cadena de hidrocarburo recta o ramifi-
cada con 6 - 20 átomos de C, que por mol se hizo reaccionar
con 2 - 8 moles de óxido de etileno u óxido de propileno y
seguidamente se sulfurizó,

10 II) 0 - 95% de peso de un compuesto de hidroxí
aromático alquilizado con cadena de hidrocarburo recta o ra-
mificada con 6 - 20 átomos de C que por mol se hizo reaccio-
nar con 1 - 40 moles de óxido de etileno u óxido de propileno,

15 III) 0 - 95 de peso de un compuesto de la fórmula
general $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2-\text{O})_b - (\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_c - \text{H}$

siendo $a = 2 - 40$, $b = 6 - 35$ y $c = 2 - 40$, en lo que la
suma de los emulsionadores da por resultado 100% de peso y
se emplea un sistema redox como catalizador de polimerización.

20 Las masas de estucado de papel, que contienen es-
tas dispersiones de acetato de polivinilo preparadas según
el invento, aún con un contenido de cuerpos sólidos por en-
cima de 50%, son de baja viscosidad. La viscosidad también
después de un tiempo de almacenaje de 24 horas varía sólo
25 en pequeño grado. Las masas de estucado son además resisten-
tes al calor, almacenaje y electrolito. Ante todo son esta-
bles contra sollicitación de cizallamiento. Por lo tanto,
son especialmente adecuadas para la elaboración con instala-
ciones estudadoras de rodillos y de esparcidor.

30

386424

12 DIC 1961



- 5.-

1

Una ventaja especial de estas dispersiones reside en que también pueden prepararse con almidón, como el aglutinante natural más barato y por ello más económico, masas de estucado de papel con favorables propiedades reológicas.

5

Además ha sido sorprendente que se mejorase todavía más no sólo la estabilidad, especialmente contra solici-tación de cizallamiento, sino también la resistencia al pelado de un papel estucado con tales masas estucadoras, sin que queden influidas inconvenientemente las condiciones favora-bles de viscosidades en masas de estucado conteniendo almi-dón, cuando las dispersiones contienen introducidas por po-limerización ácido vinilsulfónico o ácido estirolsulfónico en cantidades de 0,1 - 5%, preferentemente alrededor de 2%, referido a la mezcla de monómeros.

10

15

20

25

La introducción por polimerización del ácido vinil sulfónico y/o ácido estirolsulfónico en la preparación de dispersiones es conocida en sí, (por ejemplo, memoria de pa-tente austriaca N^o. 253.349) pero no podía preverse que por la utilización simultánea de estos compuestos en las disper-siones descritas pudiera mejorarse esencialmente justo la resistencia al pelado de los papeles estucados con masas es-tucadoras de tales dispersiones, sin que por ello queden in-fluidas inconvenientemente las propiedades reológicas, ante todo con la utilización de almidón como aglutinante natural.

30

Como comonómeros al acetato de vinilo entran en consideración, propionato de vinilo o éster de vinilo de áci-dos monocarboxílicos de cadena recta con hasta 12 átomos de C ó etilacrilato ó sus mezclas. La relación de cantidades

386424

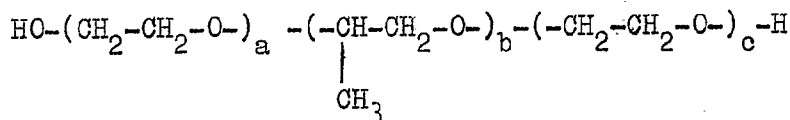
112D



- 6.-

1 de acetato de vinilo respecto a los comonomeros puede impor-
tar de 70 : 30 hasta 95 : 5, pero está situada preferentemen
5 te entre 80 : 20 y 90 : 10. Entre los ésteres de vinilo en-
tran en consideración, por ejemplo: butirato de vinilo, ca-
pronato de vinilo, laurato de vinilo.

Como emulsionadores para la fabricación de las dis-
persiones según el invento, son adecuadas las sales de álca-
li y de amonio de los sulfatos de compuestos hidroxí aromá-
ticos alifáticamente alquilizados y polioxietilizados, como
10 fenoles, naftoles, entre otros, en combinación con compues-
tos hidroxí alifáticamente alquilizados y polioxietilizados
o polipropilenglicolpolioxietilatos de la fórmula general



siendo $a = 2 - 40$, $b = 6 - 35$ y $c = 2 - 40$.

Los catalizadores utilizados para la polimeriza-
ción de las dispersiones según el invento son preferentemen
te sistemas redox en combinación con peroxodisulfatos de
20 álcali. Han resultado ser especialmente adecuados sistemas
redox de peroxodisulfato de amonio o de álcali y bisulfito
de amonio o de álcali o ditionito sódico o ácido ascórbico.

De acuerdo con el procedimiento según el invento
pueden emulsionarse todos los partícipes de la reacción.

25 Una parte de la emulsión se llena en el recipiente de reac-
ción, se agrega el peróxido de sistema redox y los ingredien-
tes se calientan a temperatura de reacción. El resto de la
emulsión se mezcla con el segundo componente del sistema re-
dox y esta mezcla se añade continuamente. Por esta forma

30

386424

12 DIC 1970

- 7.-

1 de ejecución se obtienen dispersiones que, también en combi-
nación con almidón, dan por resultado masas de estucado de
papel con viscosidad especialmente baja.

5 Las masas de estucado tienen preferentemente un
contenido de materia sólida de 25 - 55%. La participación
de polimerizado está situada entre 2 y 30%, la participación
de pigmento, en 50 - 95% de la totalidad de materias sólidas,
10 contenidas en la masa de estucado. Las masas de estucado
de papel pueden contener como aglutinantes naturales hasta
40% de almidón abierto, caseína o polivinilalcohol o mezclas
de estas materias, referido al contenido de materia sólida.

15 Pertenecen a los pigmentos usuales, que están con-
tenidos en la masa de estucado, caolín, arcilla de estucado,
blanco de satén, sulfato de bario, carbonato cálcico, dióxi-
do de titanio, etc. Además, pueden estar contenidas en la
masa de estucado otras materias aditivas, como medios disper-
santes para pigmentos, aclaradores ópticos, colorantes, me-
dios antiespumantes, ceras o plastificantes.

20 Como dispersantes entran en consideración, por ejem-
plo: Sales del ácido poliacrílico, polifosfatos solubles
en agua, de alto valor molecular.

25 Las dispersiones según el invento pueden emplear-
se, además de utilizarse como medios de trabazón para pig-
mentos para masas de estucado de papel, también como medios
de trabazón de pigmentos para el recubrimiento de otras me-
chas de fibras.

30 Los siguientes ejemplos explicarán el invento,
sin limitarle. Las partes son partes de peso.

386424

12 01 50 74



1

I. Preparación de las dispersiones de polimeriza-
do según el invento.

Ejemplos 1 - 15:

5

Las indicaciones de cantidades están resumidas en
la Tabla 1.

10

En un mecanismo agitador se emulsionan 700 par-
tes de agua, la mezcla de emulsionador y los monómeros. 180
partes de esta emulsión se introducen en un mecanismo agitador
de polimerización, se agregan 2 partes de peroxodisulfato
de amonio y se calienta a 60°C. La cantidad de emulsión,
principal, que se encuentra en el mecanismo de emulsionado
previo, se mezcla con dos partes de bisulfito sódico, (en
el ejemplo 12 se sustituye el bisulfito sódico por 2 partes
de ácido ascórbico) y se deja afluir la emulsión en el plazo
de 90 minutos, aumentando la temperatura de reacción lenta-
mente a 75°C. Después de terminada la adición, se añaden
0,5 partes de peroxodisulfato de potasio en el transcurso de
40 minutos, aumentándose la temperatura lentamente a 90°C.
Finalmente se mantiene todavía 30 minutos a 85°C aspirando
por encima aire. Después de enfriar se obtiene una disper-
sión muy estable aproximadamente con 50% de contenido sólido.

15

20

Explicación de las indicaciones utilizadas en la
Tabla 1.

25

Emulsionadores 1 - 7:

1. Octilfenol, reaccionado con 2 moles de etilenó-
xido y seguidamente sulfatado

2. Octilfenol, reaccionado con 3 moles de etilenó-
xido y seguidamente sulfatado.

30

386424



1

3. Octilfenol, reaccionado con 6 moles de etileno-
xido y seguidamente sulfatado

4. Nonilfenol, reaccionado con 8 moles de etileno-
xido

5

5. Octilfenol, reaccionado con un mol de etile-
nóxido

6. Octilfenol, reaccionado con 40 moles de etile-
nóxido.

10

7. Pluronic (marca registrada) L 61, de Wyandotte
Chemicals;

Emulsionador de la fórmula general III, conteniendo
do 10%

15

Polioxietileno y polioxipropileno, teniendo la
proporción de polioxipropileno un peso molecular de 1750.

Monómeros:

VAC : Vinilacetato

VPR : Vinilpropionato

EAC : Etilacrilato

20

VB : Vinilbutirato

VL : Vinillaurato

NVS : Vinilsulfonato sódico.

25

sigue la Tabla I -----

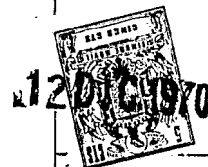
30

80 15 20 25 30 35 40 45 50

Ejemplo	T a b l a I							Mezcla de monómeros partes de peso				NVS	
	Mezcla de emulsionador de partes de peso							VAC	VPR	EAC	VB		VL
	1	2	3	4	5	6	7	VAC	VPR	EAC	VB	VL	NVS
1	11,3	--	--	8,4	--	--	--	600	148	---	--	--	---
2	11,3	--	--	8,4	--	--	--	600	148	---	--	--	15
3	11,3	--	--	8,4	--	--	--	600	---	148	--	--	---
4	11,3	--	--	8,4	--	--	--	600	---	148	--	--	15
5	---	11,3	--	8,4	--	--	--	600	148	---	--	--	---
6	---	11,3	--	8,4	--	--	--	600	148	---	--	--	15
7	11,3	--	--	--	8,4	--	--	600	148	---	--	--	---
8	--	--	11,3	--	--	8,4	--	600	148	---	--	--	---
9	--	--	11,3	--	--	8,4	--	600	148	---	--	--	15
10	11,3	--	--	--	--	--	8,4	600	148	---	--	--	---
11	11,3	--	--	--	--	--	8,4	600	148	---	--	--	15
12	11,3	--	--	8,4	--	--	--	600	148	---	--	--	---
13	11,3	--	--	8,4	--	--	--	600	---	---	148	--	15
14	11,3	--	--	8,4	--	--	--	673	---	---	--	75	---
15	11,3	--	--	4,2	--	--	4,2	600	---	148	--	--	---

386424





1 II. Preparación de masas de estucado en base de
las dispersiones según el invento.

Ejemplo 16:

5 a) De 100 partes de caolín (en inglés China Clay
SPS), 10, respectivamente 15, partes de almidón (Farinex
TSC, solución al 20%, a 80 - 90°C abierto), 0,8 partes de
sodio poliacrilácido (Polisalz BASF), 10, respectivamente
10 5, partes de las dispersiones de polimerizado acuosas, se-
gún el invento, se preparan masas de estucado para papel
como sigue:

El medio dispersante se disuelve en agua y a esta
solución se añade el caolín con vigorosa agitación, de modo
que se forme una suspensión uniforme. Después de ello se
15 añade el almidón. Después de breve tiempo de agitación se
agrega la dispersión y se ajusta el valor pH, con solución
de hidróxido sódico al 5%, a 9.

b) A partir de las dispersiones de los Ejemplos
1 y 3 se preparan masas de estucado de papel con utiliza-
20 ción de caseína.

Las masas de estucado se componen de 70 partes de
caolín (en inglés China Clay SPS), 30 partes de carbonato
cálcico (Millicarb), 0,8 partes de sodio poliacrilácido
(Polysalz, BASF), 4 partes de caseína (caseína de leche)
25 12,5 partes de dispersión de polimerizado y 0,4 partes de
estearato cálcico (Nopcote C 104).

La caseína se abre con NaOH antes de la mezcla
durante 30 minutos a 50°C.

Las masas de estucado se ajustan a un valor pH
30 de 9 con solución de hidróxido sódico.

386424 12D



- 12.-

1 En la tabla II se indican las viscosidades de las masas de estucado para papel, así preparadas. Las viscosidades se midieron con un viscosímetro de Brookfield del tipo RVT 100.

T a b l a II

5	Dispersión según	Proporción en partes de peso	Contenido sólido	Viscosidad cp Brookfield	
	Ejemplo	Almidón Dispers.	%	Husillo 5,100Upm	
	1	10	10	46	265
	1	15	5	45	380
	2	10	10	45	280
10	2	15	5	45	385
	3	10	10	46	350
	3	15	5	46	385
	5	10	10	47	360
	5	15	5	47	410
15	6	10	10	47	860
	6	15	5	47	620
	7	10	10	47	330
	7	15	5	47	445
	8	10	10	47	280
20	8	15	5	47	520
	10	10	10	45	295
	12	10	10	52	1050
	12	15	5	47	430
	15	10	10	47	360
25	Caseina				
	1	4	12,5	52	245
	3	4	12,5	52	200

30

386424

12DI



- 13.-

1

Comprobación de los valores de pelado de las masas de estucado:

5

10

15

20

Para la determinación de los valores de pelado se preparan, a partir de las dispersiones según el ejemplo 16a), masas de estucado de almidón al 45% con una proporción de aglutinantes naturales : aglutinantes plásticos artificiales de 10 : 10, respectivamente 15 : 15. Con las masas de estucado de las dispersiones según el ejemplo 1, 2, 3, 8, 10, 15 se revistieron papeles brutos para estucar aplicándose en cada caso 9 g/m². Los papeles revestidos se satinaron con una supercalandria y seguidamente se almacenaron durante 24 horas a 20°C y 65% de humedad relativa del aire. Los valores de pelado se midieron con un aparato de presión de prueba IGT. El modo de funcionamiento del aparato de prueba de presión IGT se describe en "Tappi", volumen 40 (1957), cuaderno 10, página 747 y siguientes. Los valores indicados son valores medios en cada caso de 5 determinaciones.

Valores de pelado cm/seg.

1 2 3 8 10 15

25

Masa de estucado de almidón

al 45%, 10 : 10 38 52 40 40 44 40

Masa de estucado de almi

dón al 45%, 15 : 5 45 50

30

A partir de las dispersiones de los ejemplos 1, 3, 8, 10 y 15 se prepararon según el ejemplo 16b), masas de

386424

12 DIC 1970

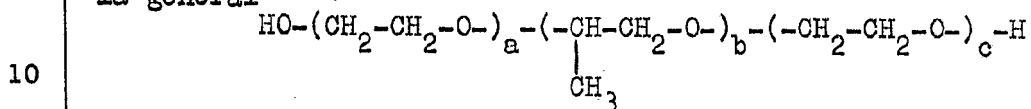


- 15.-

1 nar con 2 - 8 moles de óxido de etileno o con óxido de propileno y seguidamente se sulfató,

II) 0 - 95% de peso de un compuesto hidroxí aromático alquilizado con cadena de hidrocarburo recta o ramificada, con 6 - 20 átomos de C, que se hizo reaccionar por mol
5 con 1 - 40 moles de óxido de etileno o con óxido de propileno,

III) 0 - 95% de peso de un compuesto de la fórmula general



siendo en ello $a = 2 - 40$, $b = 6 - 35$ y $c = 2 - 40$, en lo que la suma de los emulsionadores da por resultado 100% de peso, y se emplea un sistema redox como catalizador de polimerización.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza en mezcla, vinilacetato preferentemente con vinilpropionato solo o en mezcla con otros comonómeros.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se polimeriza en mezcla 1 - 2% de peso de vinilsulfonato de sodio con los otros monómeros.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la polimerización se realiza preferentemente en presencia de un sistema redox de peroxodisulfato de amonio o de álcali y bisulfito de amonio o álcali o ditionito de sodio o ácido ascórbico.

30 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque antes de la terminación de la polimerización, se añade más peróxido, preferentemente peroxodi

30

386424

12 DIC 1970



- 16.-

1

sulfato de potasio.

5

6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las dispersiones de polimerizado mixto se emplean como aglutinantes de material artificial en masas de estucado de papel, que contienen aglutinantes naturales.

7.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polimerizado.

10

Según se describe y reivindica en la adjunta memoria descriptiva, la cual consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras..

Madrid, a

15

12 DIC 1970

CARLOS ROEN
P/A

20

25

30