



410921

nº. 410.921

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD. y
KANEKAPUCHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

entidades japonesas, domiciliadas respec-
tivamente en No. 1, Kyobashi 1-Chome,
Chuo-Ku, Tokyo, Japón y No. 3, Nakanoshi-
ma 3-Chome, Kita-Ku, Osaka, Japón, relati-
va a:

"METODO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES
PARA EL RECUBRIMIENTO DE PAPEL"

=====

Inventores: Atsushi Ichikawa, Norihiko Adachi,
 Masayoshi Kawanabe, Yoji Hisada y
 Yuichi Kohzaki

Prioridad: Solicitud de patente en Japón nº
 9234/1972 de fecha 25 enero 1972.

410921



Int. Cl.: D21H

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la Invención

1. Campo de la Invención

5. Esta invención se refiere a la preparación de nuevas composiciones de recubrimiento de papel y, más específicamente, de una composición de recubrimiento de papel la cual contiene un producto de descomposición por álcali de una levadura como ligante y que es adecuada para la producción de papel recubierto que tiene excelente capacidad de impresión.

10. -----

2. Descripción de la Técnica Anterior

15. En el papel de impresión, tal como el papel satinado o recubierto o cierto género de cartulina, se dispone un pigmento sobre la superficie del papel. Como ligante del pigmento se ha utilizado previamente una solución acuosa de una substancia polimérica natural, tal como caseína, proteína de semilla de soja, almidón modificado o carboximetilcelulosa o un material polimérico sintético, tal como alcohol polivinílico, y una emulsión de un polímero sintético, tal como un

20. látex de un copolímero de estireno/butadieno, ya sean solos o en mezcla. De todos estos productos, la caseína tiene la



410921

ventaja de mantener mejor el efecto dispersante que el almidón o el alcohol polivinílico y también de tener mejor resistencia al agua y por ello se utiliza en grandes cantidades en la industria del papel recubierto. Sin embargo, debido a

5. que la calidad de la caseína difiere en gran manera según el punto de origen y a que su coste ha crecido rápidamente como resultado de la mayor demanda de los últimos años, ha surgido un gran interés en hallar un sustituto de la caseína. --

Por otra parte, los materiales poliméricos naturales o sintéticos solubles en agua, tales como el almidón modificado, la carboximetilcelulosa o el alcohol polivinílico, se han utilizado recientemente en cantidades crecientes pero no son capaces de substituir completamente a la caseína debido a su inferior resistencia al agua. - - - - -

10.

Se ha hallado ahora que el uso de un producto de descomposición por álcali de una levadura como un ligante del pigmento puede conducir a la eliminación de los defectos anteriormente mencionados y hace posible proporcionar un papel recubierto que tenga altas resistencias superficial y al agua y una superior capacidad de impresión. - - - - -

15.

20.

Resumen de la Invención

La presente invención proporciona un método de preparar composiciones para el recubrimiento de papel, que comprende proveer un pigmento como ingrediente principal y un

25. ligante de dicho pigmento que es ó (a) un producto de descom

410921 24E



posición por álcali de una levadura ó (b) una mezcla de dicho producto de descomposición por álcali de una levadura y una emulsión de un polímero sintético y/o una solución acuosa de un polímero natural o sintético. - - - - -

5. Descripción Detallada de la Invención

Son ejemplos de levaduras que pueden utilizarse en la presente invención las levaduras de panificación (Saccharomyces cerviciae), las levaduras de ácido nucleico (tales como Candida utilis), la levadura de cerveza (Saccharomyces cerviciae), las levaduras de pulpa (tales como Candida utilis o Mycotorula japonica) y las levaduras que asimilan productos petroquímicos (tales como metanol, ácido acético o n-parafina) [por ejemplo, Candida utilis, Candida novellus (depósito FRI N° 705, véase la solicitud de patente japonesa N° 18562/70) o Mycotorula japonica o Pichia miso mogii]. Estas levaduras pueden ser levaduras brutas, tal como se separan de los caldos de cultivo, o levaduras secas obtenidas por secado de las levaduras brutas. Las levaduras tratadas obtenidas sometiendo estas levaduras a varios tratamientos, tales como pulverización, eliminación de ácido nucleico, desgrasado, desalificación, decoloración o autólisis son también útiles según la presente invención. Los papeles recubiertos, producidos utilizando las composiciones de recubrimiento que emplean productos de descomposición por álcali de levaduras cultivadas con productos petroquímicos como fuente de carbono, demuestran ser de mejor calidad que los otros. - - - - -

410921



- Estas levaduras se utilizan en forma de productos de descomposición por álcali para preparar las composiciones de recubrimiento de papel. Antes de la descomposición por álcali, las levaduras pueden decolorarse con un peróxido, tal como peróxido de hidrógeno, o un agente reductor, tal como borohidrato sódico. Los álcalis utilizados para descomponer las levaduras pueden ser hidróxido sódico, amoníaco, cal apagada, fosfato sódico, carbonato sódico o bórax. De éstos, se prefieren el hidróxido sódico, el amoníaco o una mezcla de ambos. La cantidad del álcali utilizado difiere según su tipo, pero es usualmente tal que origine el ajuste del pH de una suspensión acuosa de la levadura a por lo menos 8 y preferentemente a 9-13. Una suspensión de la levadura a la que se añade el álcali se calienta usualmente a 30-120°C durante 10 minutos a 10 horas, preferentemente a 60-100°C durante 10 minutos a una hora, aunque la temperatura y el tiempo variarán según el género y la cantidad del álcali añadido, para descomponer con ello la levadura. El producto resultante de descomposición por álcali de la levadura puede utilizarse tal como se obtiene o después de ser sometido a un postratamiento, tal como diálisis, desalificación o adición de ácido, si se desea. - - - - -

- El pigmento utilizado según esta invención no está particularmente limitado, sino que pueden utilizarse eficazmente todos los pigmentos que se utilizan en general para el recubrimiento de papel. Son ejemplos de los mismos la arcilla, el óxido de titanio, el blanco satén y el carbonato cálcico. - - - - -



- En la composición de recubrimiento de papel, se utilizan en general de 5 a 50 partes en peso del ligante de pigmento para 100 partes en peso del pigmento. Como ligante de pigmento, puede también utilizarse una mezcla del mencionado producto de descomposición por álcali de levadura y por lo menos una emulsión de un polímero sintético o una solución acuosa de un polímero natural o sintético. Las emulsiones acuosas (látex) de un copolímero de estireno/butadieno, de un copolímero de butadieno/metacrilato de metilo, de un copolímero de estireno/butadieno/metacrilato de metilo, de un copolímero de etileno/acetato de vinilo, de acetato de polivinilo, de un copolímero de acetato de vinilo/acrilato, de un copolímero de estireno/acrilato, de un copolímero de estireno/acetato de vinilo o de estos polímeros modificados con monómeros que contengan grupos funcionales se utilizan convenientemente como emulsión de polímero sintético. Son ejemplos del polímero natural o sintético soluble en agua la caseína, la proteína de semilla de soja, el almidón modificado, el alcohol polivinílico o la carboximetilcelulosa. Si se desea, la composición de recubrimiento de papel preparado según esta invención puede dotarse además de agentes auxiliares empleados usualmente en los papeles recubiertos con pigmentos, tales como un agente de control de espuma, lubricante, agente tensioactivo, insolubilizante, agente dispersante del pigmento o un agente de control de la viscosidad. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La presente invención se ilustrará específicamente por medio de los siguientes Ejemplos que no limitan el alcance de la misma y en los que todas las partes y porcentajes

410921



lo son en peso a menos que se especifique de otra forma. --

EJEMPLO 1

100 partes de caolín de Georgia se añadieron gradualmente con agitación a 46 partes de una solución acuosa que contenía 0,3 partes de hexametáfosfato sódico (SHMP) como agente dispersante, formando con ello una lechada del pigmento. Una suspensión al 10% (pH 11,5) de levadura (Candida novellus) compuesta por 100 partes de agua, 10 partes de levadura y 0,5 partes de hidróxido sódico se calentó con agitación a 50°C durante una hora para formar un licor que contenía un producto de descomposición por álcali de la levadura.

A la lechada de pigmento se le añadieron la levadura descompuesta y 10 partes (en contenido de sólidos) de un látex de un copolímero del tipo estireno/butadieno (JSR 0668, marca de producto fabricado por Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) para formar una composición de recubrimiento que tenía una concentración total de sólidos de 40%. -- -- -- -- --

Por comparación, se preparó una composición de recubrimiento por medio de un método habitual utilizando una caseína obtenible comercialmente o almidón oxidado en vez del producto de descomposición de la levadura. Las fórmulas y las propiedades de estas composiciones de recubrimiento se indican en la Tabla 1-1. -- -- -- -- --

410921 .24 ENE



Tabla 1-1

	<u>Composición 1</u> (presente in- vención)	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>A</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>B</u>
5.	Caolín de Georgia 100 partes	100 partes	100 partes
	SHMP 0,3	0,3	0,3
	JSR 0668 10	10	10
	Hidróxido sódico 0,5	0,4	-
	Levadura 10	-	-
10.	Caseína -	10	-
	Almidón oxidado -	-	10
<hr/>			
	pH 9,4	8,9	7,3
	Viscosidad ^{#1} 75,0	78,5	42,5

15. Nota: ^{#1} - Medida a 20°C a 60 rpm en un viscosímetro del tipo BL, rotor N° 2 (unidad: cps)

20. Cada una de las anteriores composiciones de recubrimiento se dispuso sobre un papel de alta calidad en una cantidad tal que el peso del recubrimiento fue de 10 g/m². Después de la operación de recubrimiento, el papel recubierto se dejó reposar durante la noche en una cámara de aire acondicionado mantenida a 20°C y a una humedad relativa de 65% y luego se sometió a supercalandrado a 70°C y 135 kg/cm. La resistencia superficial (resistencia a la degradación IGT), la resistencia al agua y la permeabilidad al aire del

25. papel recubierto se indican en la Tabla 1-2. - - - - -

41092 14 EHF



Tabla 1-2

	<u>Composición 1</u> (presente in- vención)	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>A</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>B</u>
5.	Resistencia IGT a la de- gradación ^{#2}	185	154
	Resistencia ^{#3} al agua	excelente	excelente
			regular
10.	Permeabilidad ^{#4} al aire	727	1.158
			645
	Notas: ^{#2} -	Medida a la presión de impresión de 35 kg/cm ² con una resistencia de los resortes de M en un aparato de ensayo de capacidad de impresión IGT utilizando tinta de impresión que tenía un valor de ligamento de 16; unidad: cm/seg.	
15.			
	^{#3} -	El papel se imprime después de aplicar agua a la superficie recubierta, utilizando un aparato de medida de la capacidad de impresión RI. El estado de degradación se valora con una escala de excelente, bueno, regular y malo.	
20.			
	^{#4} -	Medida en un aparato de ensayo de permeabilidad al aire y de lisura del tipo Bekk; unidad: segundos.	
25.			

La tabla anterior demuestra que el papel recubierto con la composición preparada según esta invención tiene una resistencia IGT a la degradación y una permeabilidad al aire superiores que las del papel recubierto con la composición que contiene caseína y una resistencia IGT a la degradación y una resistencia al agua superiores que el papel recubierto con la composición que contiene almidón oxidado. - -

410921 24 ENE 1970

EJEMPLO 2

Una composición de recubrimiento se preparó de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 10 partes de Candida utilis como levadura y se descompusieron con 1 parte de hidróxido sódico por calentamiento durante 30 minutos a 80°C (pH 12,8). El papel recubierto se sometió al mismo ensayo que en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 2. - - - - -

Tabla 2

10.	<u>Composición 2</u> <u>(presente in-</u> <u>vención)</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>A (caseína)</u>	<u>Composición com</u> <u>parativa B (al-</u> <u>midón oxidado)</u>	
15.	Resistencia IGT a la de gradación	197	154	148
	Resistencia al agua	excelente	excelente	regular
	Permeabilidad al aire	867	1.158	645

20. Como resulta claro de la Tabla 2, la composición preparada según esta invención presentó propiedades similares a la obtenida en el Ejemplo 1. - - - - -

EJEMPLO 3

25. Se preparó una composición de recubrimiento según la fórmula indicada en la Tabla 3-1 utilizando un producto de descomposición de una levadura de Saccharomyces obtenida

410921



5. por descomposición de la levadura con hidróxido sódico (5% de la levadura) y amoníaco (53% de la levadura como NH_4OH) a 30°C durante 10 horas (pH 12,8). Por comparación, se prepararon composiciones de recubrimiento de manera similar utilizando caseína o almidón oxidado. Las propiedades de los papeles recubiertos (con un peso de recubrimiento de 20 g/m^2 en contenido de sólidos) se ilustran en la Tabla 3-2. - - - - -

Tabla 3-1

	<u>Composición 3</u> <u>(presente in-</u> <u>vención)</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>C</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>D</u>
10.	Caolín de Georgia	100 partes	100 partes
	SHMP	0,3	0,3
15.	JSR 0668	10	10
	Levadura	5	-
	Caseína	5	10
	Almidón oxidado	-	10
20.	Hidróxido sódico	0,25	-
	Amoníaco (como NH_4OH)	3,15	1,0
	pH	10,9	9,9
			7,5

Tabla 3-2

	<u>Composición 3</u> <u>(presente in-</u> <u>vención)</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>C</u>	<u>Composición</u> <u>comparativa</u> <u>D</u>
30.	Resistencia IGT a la de gradación	220	210
	Resistencia al agua	excelente	excelente
	Permeabilidad al aire	5.250	3.850
35.			regular

410921



EJEMPLO 4

5. 90 partes de caolín de Georgia se añadieron gradualmente con agitación a 40 partes de agua en la que se habían disuelto 0,27 partes de hexametafosfato sódico (SHMP) como agente dispersante, para formar una lechada de arcilla. --

10. Por separado, 10 partes de agua en la que se habían disuelto 0,3 partes (como contenido de sólidos) de poliacrilato sódico (Aron A-20SL₂, marca del producto de Toa Gosei Co., Ltd.) como dispersante se añadieron a 10 partes (como contenido de sólidos) de blanco satén (producto de Shiraishi Kogyo Co., Ltd.). La mezcla se agitó cuidadosamente para formar una lechada de blanco satén. -- -- -- -- --

15. Se añadió silicato sódico a una suspensión compuesta por 70 partes de agua y 10 partes de Candida novellus para ajustar su pH a 5. A esta suspensión se le añadieron 0,5 partes en volumen de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% y la mezcla se agitó durante una hora a 30°C a lo que siguió la adición de 2,5 partes en volumen de hidróxido sódico al 10% y luego 20 partes en volumen de amoníaco acuoso al 28%.

20. La mezcla se calentó a 75°C durante una hora para formar una solución que contenía la levadura descompuesta. -- -- -- -- --

25. La lechada de blanco satén se añadió a la lechada de arcilla y, con agitación, se añadieron la levadura descompuesta, 10 partes (como contenido de sólidos) de un látex de copolímero del tipo estireno/butadieno (JSR 0668) y agua pa-

410921



ra formar una composición de recubrimiento que tenía una concentración total de sólidos de 40%. - - - - -

5. Por comparación, se preparó una composición de recubrimiento por medio de un método habitual utilizando caseína obtenible comercialmente en vez del producto de descomposición de la levadura. Las fórmulas y las propiedades de estas composiciones de recubrimiento se indican en la Tabla 4-1 siguiente. - - - - -

10. Cada una de las anteriores composiciones de recubrimiento se dispuso sobre una cartulina de base en una cantidad tal que el peso de recubrimiento fue de 20 g/m² y luego se secó al aire. La superficie de la cartulina recubierta se trató con una solución acuosa al 30% de sulfato de cinc y se secó dejándola reposar durante la noche en una cámara de aire acondicionado a 20°C y a una humedad relativa de 65%. - - - - -

20. La resistencia superficial (resistencia IGT a la degradación) y la resistencia al agua de los papeles recubiertos resultantes se ilustran en la Tabla 4-2. Se verá de la Tabla 4-2 que la cartulina recubierta con la composición de esta invención tiene una resistencia IGT a la degradación superior y una resistencia al agua equivalente a las del papel recubierto con la composición que contiene caseína. - - - - -

410921



Tabla 4-1

	<u>Composición 4 (pre sente invención)</u>	<u>Composición comparativa E</u>
	90 partes	90 partes
5. Caolín de Georgia		
SHMP	0,27	0,27
Blanco satén	10	10
Poliacrilato sódico	0,3	0,3
JSR 0668	10	10
Levadura	10	-
10. Caseína	-	10
Hidróxido sódico	0,25	0,4
Amoníaco acuoso al 28%	20	-
Peróxido de hidrógeno acuoso al 30%	0,5	-
15. pH	11,3	10,4
Viscosidad	133	83,0

Tabla 4-2

	<u>Composición 4 (pre sente invención)</u>	<u>Composición comparativa E</u>
20. Resistencia IGT a la degradación	181 cm/seg	154 cm/seg
Resistencia al agua	excelente	excelente

EJEMPLO 5

25. 90 partes de caolín de Georgia se añadieron gradualmente con agitación a 60 partes de agua en la que se disolvieron 0,27 partes de hexametáfosfato sódico (SHMP) como

410921

21 FEB



dispersante, para formar una lechada de la arcilla. - - - -

5. Por separado, a 10 partes (como contenido de sólidos) de blanco satén (producto de Shiraishi Kogyo Co., Ltd.) se les añadieron 20 partes de agua en la que se disolvieron 0,3 partes (como contenido de sólidos) de poliacrilato sódico (Aron A-20SL₂) como dispersante, para formar una lechada del blanco satén. - - - - -

10. A una suspensión compuesta por 10 partes de levadura (Candida utilis) y 40 partes de agua, se le añadieron 1,4 partes de peróxido sódico y la mezcla se agitó durante una hora a 30°C. Entonces, se añadieron 20 partes en volumen de amoníaco acuoso al 28% y la mezcla se trató a 30°C durante 24 horas, para formar con ello una solución del producto de descomposición de la levadura. - - - - -

15. La lechada de blanco satén se añadió a la lechada anterior de arcilla y, con agitación, se añadieron la levadura descompuesta, 12 partes (como contenido de sólidos) de un látex de copolímero de tipo metacrilato de metilo/butadieno (JSR 0933, producto de Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) y

20. agua para formar una composición de recubrimiento que tenía una concentración total de sólidos de 40%. Por comparación, se preparó una composición de recubrimiento de una manera habitual, utilizando alcohol polivinílico modificado (PVA, Denka Size PC-100, Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) en vez de

25. la levadura descompuesta. Las fórmulas y propiedades de estas composiciones de recubrimiento se ilustran en la Tabla 5-1. - - - - -

410921



5. Cada una de las anteriores composiciones de recubrimiento se dispuso sobre una cartulina de base en una cantidad tal que la cantidad de recubrimiento fue de 20 g/m² y luego se secó. La superficie del papel recubierto se trató con una solución acuosa al 3% de sulfato de cinc y se secó dejándola reposar durante la noche en una cámara de aire acondicionado mantenida a 20°C y con una humedad relativa de 65%.

10. La resistencia superficial (resistencia IGT a la degradación) y la resistencia al agua de los papeles recubiertos se indican en la Tabla 5-2. Se observa que la cartulina recubierta con la composición preparada según esta invención tiene una resistencia IGT a la degradación y una resistencia al agua superiores que la recubierta con la composición que contiene el alcohol polivinílico modificado. - - - - -

15.

Tabla 5-1

	<u>Composición 5 (pre sente invención)</u>	<u>Composición comparativa F</u>
Caolín de Georgia	90 partes	90 partes
SHMP	0,27	0,27
20. Blanco satén	10	10
Poliacrilato sódico	0,3	0,3
JSR 0933	12	12
Denka PC-100	-	4
Levadura	4	-
25. Peróxido sódico	1,4	-
Amoníaco acuoso al 28%	20	-
pH	10,8	7,3
Viscosidad	38	172

410921



Tabla 5-2

	<u>Composición 5 (pre sente invención)</u>	<u>Composición comparativa F</u>
5. Resistencia IGT a la degradación	137 cm/seg	77 cm/seg
Resistencia al agua	excelente	buena

Si bien la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para los entendidos en la materia que pueden realizarse en ella varios cambios y modificaciones sin salir de su espíritu y alcance. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

15. R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Método de preparación de composiciones para el recubrimiento de papel, caracterizado porque comprende la provisión de (A) un pigmento como ingrediente principal y (B) un ligante para dicho pigmento que es ó (a) un producto de descomposición por álcali de una levadura o (b) una mezcla de dicho producto de descomposición por álcali de una levadura y una emulsión de un polímero sintético y/o una solución acuosa de un polímero natural o sintético. - - - - -

410921 24 EN



2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de dicho ligante es de 5 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de dicho pigmento. - - - - -

5. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha levadura se elige del grupo compuesto por levaduras de panificación, levaduras de ácido nucleico, levaduras de cerveza, levaduras de pulpa y levaduras que asimilan productos petroquímicos. - - - - -

10. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha levadura es por lo menos una levadura que asimila metanol, ácido acético o n-parafina. - - - - -

15. 5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha levadura se elige del grupo compuesto por Saccharomyces genus, Candida genus, Mycotorula genus y Pichia genus. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha levadura se calienta con el álcali para descomponerse a 30-120°C durante 10 minutos a 10 horas. - - - - -

20. 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha levadura se calienta con el álcali a 60-100°C durante 10 minutos a una hora. - - - - -

8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho álcali se elige del grupo compuesto por hidróxido sódico, amoníaco, sal apagada, fosfato sódico, carbo

Rey

410921



nato sódico y bórax. - - - - -

9.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque dicho álcali es hidróxido sódico, amoníaco o una
mezcla de ambos. - - - - -

5. 10.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque la cantidad de álcali es tal que el pH de una sus-
pensión acuosa de la levadura alcanza por lo menos 8. - - - -

10. 11.- Método según la reivindicación 10, caracteri-
zado porque el pH de una suspensión acuosa de la levadura es
de 9 a 13. - - - - -

12.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque dicha levadura se decolora antes de la descomposi-
ción por álcali con un peróxido o un agente reductor. - - -

15. 13.- Método según la reivindicación 12, caracteri-
zado porque dicho peróxido es peróxido de hidrógeno. - - - -

14.- Método según la reivindicación 12, caracteri-
zado porque dicho agente reductor es borohidrato sódico. - -

20. 15.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-
do porque dicha emulsión de un polímero sintético se elige
del grupo compuesto por emulsiones de un copolímero de esti-
reno/butadieno, de un copolímero de butadieno/metacrilato de
metilo, de un copolímero de estireno/butadieno/metacrilato
de metilo, de un copolímero de etileno/acetato de vinilo, de

Rg



II

410921

acetato de polivinilo, de un copolímero de acetato de vinilo/acrilato, de un copolímero de estireno/acrilato, de un copolímero de estireno/acetato de vinilo y de estos polímeros modificados con monómeros que contienen grupos funcionales.

5. 16.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero natural o sintético soluble en agua se elige del grupo compuesto por caseína, proteína de semilla de soja, almidón modificado, alcohol polivinílico y carboximetilcelulosa. - - - - -

10. 17.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho pigmento se elige del grupo compuesto por arcilla, óxido de titanio, blanco satén y carbonato cálcico.

18.- "METODO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES PARA EL RECUBRIMIENTO DE PAPEL". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 24 ENE. 1973
P.A. M. CURELL SUÑOL

mcm.