

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 444776	(10) AT
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 30-1-1.976	

P.- 62.237

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 4234/75	(32) FECHA 31-1-75	(33) PAIS Gran Bretaña
---	-----------------------	---------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D21H, B32B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

2 FEB. 1977

"UN PROCEDIMIENTO DE FORMAR UN ESTUCADO-SOBRE UN SUBSTRATO"

CONCEDIDA

(71) SOLICITANTE (R)

STAR PAPER LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Peniscowles, Blackburn, Lancashire, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

RENE CHARLES BLAKEY, ROBERT GORDON RIDDELL, JOHN WHITTAKER
y JOHN ALAN WILSON.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

**POOR
QUALITY**

Esta invención se refiere a productos estucados, en los cuales el recubrimiento es una composición mineral, y a su manufactura. El término "estucado" es muy conocido en la industria papelera y se caracteriza por ser un recubrimiento que tiene una reflectancia y lisura especulares excepcionales, en otras palabras un acabado similar al de espejo.

Como es bien sabido, las composiciones de recubrimiento minerales para el estucado comprenden una proporción principal, por lo menos un 60% en peso en seco, de pigmento, y una proporción secundaria, menos de 40% en peso en seco de un aglomerante orgánico. Ha habido dos métodos generales de estucar con tales composiciones. El primero se describe en la patente de los Estados Unidos número 1.719.166 y, en éste, una banda continua de papel se recubre con una composición de recubrimiento mineral y mientras este recubrimiento está todavía húmedo y es moldeable, se le coloca en contacto con un cilindro cromado y calentado, y se retira cuando está seco. Debido a la naturaleza de la composición y a la gran cantidad de agua, el cilindro estucador ha de ser hecho funcionar por debajo de 100°C, por ejemplo, entre 80 a 90°C, y el procedimiento es necesariamente lento, siendo recubierto usualmente el substrato a menos de 30 metros por minuto, incluso cuando se utiliza un cilindro estucador grande, por ejemplo de 3,7 metros de diámetro y, por lo

tanto, caro.

En el segundo método, descrito en la patente de Estados Unidos número 2.919.205, se mejoró sustancialmente la productividad del procedimiento, gelificando la composición de recubrimiento acuosa después de que ésta había sido aplicada como recubrimiento sobre la banda continua, pero antes de que dicha composición fuera puesta en contacto con el cilindro estucador. La gelificación proporcionó muchas ventajas. Así, el espesor del recubrimiento seco era similar al espesor húmedo original, el agua drenaba más rápidamente desde el recubrimiento, debido a que el pigmento estaba inmovilizado en un recubrimiento voluminoso, y el recubrimiento era más coherente y menos adherente y, por ello, tenía menos tendencia a pegarse al cilindro estucador. Se han propuesto diversas maneras de gelificar, pero la que se ha encontrado más satisfactoria implica el calentamiento del recubrimiento, con el fin de activar una reacción, como en la patente de Estados Unidos número 3.356.517. Así, un método típico comprende aplicar el recubrimiento acuoso, calentarlo suficientemente para provocar la gelificación y, seguidamente, comprimirlo contra un cilindro estucador a una temperatura elevada, por ejemplo 120°C, ejerciéndose usualmente la presión mediante un rodillo elástico. El calentamiento necesario para efectuar la gelificación es relativamente pequeño y, aunque ello puede dar como resultado algún

secado, el producto está todavía húmedo cuando es estucado. A pesar de esto, el producto puede ser manejado satisfactoriamente a, por ejemplo, tres veces la velocidad del primer método, con un cilindro estucador más pequeño.

5 Sin embargo, el método del recubrimiento gelificado tiene ciertas desventajas. En primer lugar, el aglomerante es, generalmente, a base de caseína o de otro adhesivo proteínico de alta calidad y estos pueden ser de calidad variable y de limitada disponibilidad. En segundo lugar,
10 no es posible secar el substrato recubierto hasta un grado importante, antes del estucado. Esto es debido a que el secado del recubrimiento gelificado da como resultado la insolubilización, de tal manera que incluso si se humedece el recubrimiento antes del estucado, se obtienen resultados inferiores. Debido a que no es posible secar el recubrimiento
15 de una manera importante, antes del estucado, y debido a que es industrialmente conveniente utilizar temperaturas de estucado altas, se desarrolla una elevada presión de vapor de agua en la banda continua durante su paso a través de la línea de contacto entre los cilindros y, si la banda continua fibrosa tiene una porosidad baja o su resistencia a la unión interna es débil, entonces la banda continua se deshará a medida que sale de la línea de contacto entre cilindros. De manera similar, cualesquiera zonas densas localizadas de la
20 banda continua, que no son raras incluso en cartón y papel
25

de alta calidad, darán como resultado una acumulación de ore
sión localizada y esto puede producir el resultado de una
formación de ampollas. Otra dificultad procede de la tenden
cia a una gelificación no uniforme, como resultado de la
5 cual algunos agregados minerales no se gelifican uniforme
mente o se gelifican demasiado o demasiado pronto y, de es
te modo, no quedan bien unidos dentro de la capa de recubri
miento y tienden a estallar o a ser arrancados durante el
estucado, dejando "picaduras" en la superficie.

10 Finalmente, la necesidad de formular una compo
sición que sea capaz de gelificarse, impone restricciones
sobre los materiales que pueden ser incluidos en la compo
sición. Por ejemplo, la mayoría de los sistemas gelifi
cables que están utilizándose actualmente, han de ser áci
15 dos, lo cual significa que no se pueden utilizar pigmentos
alcalinos, tales como carbonato cálcico y blanco satín (sul
fato cálcico) y puede también ser difícil obtener dispersio
nes estables de arcillas en condiciones ácidas, debido a que
puede producirse una floculación localizada y esto será cau
20 sa de la formación de picaduras en los estucados.

Ha sido el objeto de la solicitante evitar las
desventajas del tipo gelificado de sistema, manteniendo al
mismo tiempo la obtención de un recubrimiento poroso y vo
luminoso y las ventajas que de ello se derivan. En particu
25 lar, ha sido el objeto de la solicitante, desarrollar un sig

tema tal, en el que el aglomerante del pigmento consista en polímeros sintéticos, en lugar de consistir en caseína u otros polímeros de origen natural. Un objeto adicional ha sido producir estucados pigmentados que se formulan con ma
5 teriales tales que aquellos puedan aplicarse y estucarse con facilidad y rapidez, hasta un acabado muy fino, sin ninguna restricción sustancial del pH del sistema o de los componentes que se incluyen en él.

Se ha propuesto ya utilizar aglomerantes polí-
10 meros sintéticos en estucados pigmentados, pero tales procedimientos no han proporcionado, generalmente, una estructura voluminosa y porosa tal como la del sistema gelificado descrito anteriormente. Por ejemplo, en la patente de Esta
15 dos Unidos número 3.832.216, se describe un procedimiento en el cual se utiliza, a un pH ácido, una mezcla de látex, que comprende más del 50% de un látex insoluble o no hincha
20 ble en álcalis y menos del 50% de un látex hinchable o soluble en álcalis. Como látex hinchables en álcalis y no hinchables en álcalis, se proponen una amplia diversidad de po
25 límeros. En los ejemplos, el aglomerante principal es un látex blando, con el resultado de que la estructura obtenida no es todavía tan voluminosa como es deseable, y el procedimiento adolece de la limitación de que debe aplicarse con un pH ácido, con el resultado de que se limita la elección de ingredientes del recubrimiento.

La solicitante ha encontrado ahora que se consiguen los objetos anteriormente mencionados, si se utiliza como aglomerante una clase particular de látex polímeros. Hasta donde es conocido por la solicitante, nunca se han pro
5 puesto látex de esta clase para ser utilizados como aglomerantes en estucados pigmentados, y su empleo permite conseguir, de una manera muy fácil, el recubrimiento poroso y voluminoso deseado, para cualquier pH conveniente, pudiendo ser aplicado y estucado fácil y rápidamente, para dar un acabado muy estucado.
10

Una composición de estucado acuosa de acuerdo con la invención, comprende, por cada 100 partes en peso de sólidos, por lo menos 60 partes de pigmento y menos de 40 partes de aglomerante, del cual entre el 40 y el 100% del
15 peso en seco del aglomerante, es un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) entre 0 y 45°C y una diferencia entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de formación de película ($T_g - T_f$) entre 5 y 25°C; el cual polímero está en forma de un látex que tiene un tamaño de partícula medio inferior a 0,5 micras.
20

Se puede producir un estucado sobre un sustrato, aplicando dicha composición al sustrato, secando el sustrato recubierto, de tal manera que, por lo menos la mitad del agua aplicada con la composición sea eliminada, aplicando agua a la superficie del recubrimiento y moldeando el
25

recubrimiento.

Tg es la temperatura de transición vítrea del polímero seco, medida mediante una de las técnicas establecidas, tales como análisis térmico diferencial, dilatometría o medida de la variación de una propiedad de resistencia mecánica con la temperatura. Tg es una propiedad fundamental de los materiales polímeros.

Tf es la temperatura de formación de película del látex polímero que se incorpora a la composición de estucado. Esta se determina midiendo la temperatura a la que una capa del látex sobre un substrato no permeable, pasa de ser un depósito en polvo a una película continua, en condiciones normalizadas. Para los polímeros hidrófobos, Tg y Tf son muy similares, aunque el peso molecular y el tamaño de partícula pueden influir sobre la Tf. Para los polímeros hidrófilos, sin embargo, como el agua ablanda el polímero, el valor de Tf será inferior al valor de Tg. Tf es afectada, entre otras cosas, por la constitución química del polímero, por su peso molecular y su tamaño de partícula. Tf puede ser influenciada, también, por factores que afecten a la velocidad de eliminación de agua, tales como la cantidad y tipo de cualquier colóide protector o cualesquiera grupos tensioactivos o polares, presentes en el látex. Preferiblemente, la Tf no será sustancialmente afectada por las variaciones de pH, pero si fuera afectada, entonces la Tf debe

medirse substancialmente al pH al que será aplicada la composición de recubrimiento.

5 Se pueden registrar valores de Tg inferiores a 0°C, pero no es posible registrar valores de Tf inferiores a 0°C y, para los fines de la presente invención, la solicitante considera que el polímero tiene la diferencia de Tg - Tf especificada, si la Tf es de 0°C o inferior, siempre que la Tg sea superior a 5°C.

10 Los polímeros utilizados en la invención son una estrecha selección de una clase que puede ser denominada, convenientemente, "polímeros hidroplásticos", porque son polímeros que pueden ser plastificados por el agua. Sin embargo, debe hacerse hincapié sobre el hecho de que solamente el estrecho margen de polímeros que caen dentro de la definición dada, están dentro del alcance de la invención y, aún cuando un polímero pueda ser plastificable por el agua, no será satisfactorio a menos que satisfaga las definiciones de Tg, Tg - Tf y tamaño de partícula, dadas anteriormente.

15 20 Los polímeros utilizables en la invención pueden ser descritos, liberalmente, como polímeros duros que son plastificados bien por el agua. Parece que en el modo preferido de utilizar los polímeros, la dureza de las partículas de aglomerante da como resultado la formación de una estructura voluminosa, después del secado inicial, pero la temperatura de formación de película y el tamaño de partí-

5 cula dan como resultado partículas de polímero que unen o aglomeran las partículas de pigmento, a pesar de la dureza de las partículas de polímero. Al volver a humedecer la superficie, las partículas de aglomerante de la superficie se reblandecen por contacto con el agua, de tal manera que al moldear las partículas de pigmento de manera substancialmente instantánea, por ejemplo en el espacio de aproximadamente 1/50 de segundo, se alinean con la superficie moldeadora y en íntimo contacto con ella. El recubrimiento se adhiere a la superficie moldeadora, hasta que la superficie del recubrimiento se seca y el aglomerante se endurece lo suficiente para desprenderse limpiamente de la superficie. El producto desprendido es entonces una réplica del acabado especular de la superficie moldeadora y tiene el acabado típico de un producto estucado.

15 Si la Tg es demasiado alta, más de 45°C, se reducirá la aptitud de las partículas para aglomerar adecuadamente el recubrimiento y para permitir que el recubrimiento sea moldeado, pero si la dureza es demasiado baja, Tg inferior a 0°C, las partículas son lo suficientemente blandas para que no se alcance la deseada estructura voluminosa, de tal modo que la velocidad de evaporación de agua a través del sustrato recubierto es bastante baja y ha de reducirse la velocidad de la operación, para permitir un adecuado secado y, también, para permitir un adecuado humedecimien-

to. Si el secado no es adecuado, puede quedar agua ocluida entre la superficie recubierta y el cilindro satinador y formar bolsas de vapor de agua, que pueden reducir el brillo en la zona de dichas bolsas. Si la porosidad del recubrimiento es tan baja que ocurre una inadecuada humectación de las capas superficiales, entonces, será perjudicado el moldeo final, debido a que las capas superficiales no habrán sido plastificadas adecuadamente para permitir una óptima alineación de las partículas de pigmento con la superficie moldeadora.

Como una indicación de la manera en que es afectada la capacidad de absorción del recubrimiento por la Tg, la solicitante ha estudiado composiciones pigmentadas que contenían como aglomerante el tipo de aglomerante convencional de caseína gelificable y que contenían, también, diversos polímeros sintéticos que tenían diferentes valores de Tg. Los valores de capacidad de absorción para el producto del tipo de la caseína gelificable son, generalmente, de 0,1 a 0,2 unidades, mientras que las de un polímero sintético que tiene una Tg de 32°C (por ejemplo, un homopolímero particular de poli(acetato de vinilo)) es de 0,15 unidades, la de un polímero sintético que tiene una Tg de 59°C (por ejemplo, un copolímero particular de 80 unidades de poli(acetato de vinilo) : 20 unidades de acrilato de butilo) es de 0,27 unidades, y la de un polímero que tiene una Tg de -20°C (por ejem

plo, un copolímero de 60 unidades de poli(acetato de vinilo) : 40 unidades de acrilato de butilo) es de 0,6 unidades. El ensayo utilizado comprende aplicar un espesor controlado de tinta a la superficie estucada y dejar que la tinta penetre durante un tiempo determinado antes de poner la superficie entintada en contacto con un papel con un recubrimiento liso bajo una presión determinada, y medir la cantidad de tinta húmeda transferida a este último papel, por la densidad de la película de tinta transferida. Todas las condiciones del ensayo están normalizadas y el método se utiliza ampliamente para determinar la capacidad de absorción de los papeles recubiertos y, cuanto más elevado es el valor de la densidad obtenido, menor es la capacidad de absorción.

De ello puede deducirse que un valor de T_g de -20°C es demasiado bajo, mientras que son satisfactorios los valores de $+5$ y $+32^{\circ}\text{C}$. Los valores preferidos de T_g son inferiores a 35°C y los más preferidos, entre 5 y 35°C .

La T_f es frecuentemente preferible entre 5 y 20°C , pero en cualquier caso la diferencia $T_g - T_f$ es preferiblemente entre 10 y 20°C . Los valores de $T_g - T_f$ comprendidos entre 12 y 20°C , permiten que la invención sea realizada de acuerdo con las mejores condiciones de velocidad, es decir que la cantidad de agua recogida en la etapa de nuevo humedecimiento, es de la magnitud preferida. Sin em-

bargo, si la diferencia es mayor de 20°C, entonces la etapa de nuevo humedecimiento ablandará excesivamente el recubrimiento y la absorción y penetración del agua aumenta, necesi-
5 tándose hacer más lento el procedimiento, con el fin de aumentar el tiempo de eliminación del exceso de agua desde el hólímero altamente hidrófilo. Si $T_g - T_f$ es inferior, por ejemplo si T_g es 12°C, T_f es 5°C y $T_g - T_f$ es 7°C, el efecto plastificante de la etapa de nuevo humedecimiento se reduce y, con el fin de obtener la moldeabilidad deseada, es conve-
10 niente tener un mayor contenido de humedad antes del nuevo humedecimiento. El uso de solamente un copolímero más blando, tiene un pequeño efecto compensador sobre la moldeabili-
dad y, aunque tales látex son prácticos, es menos probable que éstos den la velocidad máxima, debido a la mayor deman-
15 da de secado exigida al cilindro estucador y, también, a la necesidad de reducir la temperatura del cilindro como conse-
cuencia de la menor porosidad del recubrimiento.

La mayor parte de los látex polímeros disponi-
bles, por lo menos en el comercio, no satisfacen la estric-
20 ta definición dada anteriormente y, por lo tanto, no pueden ser utilizados como componente esencial del aglomerante de la invención. Sin embargo, unos pocos látex aglomerantes ad-
cuados se pueden adquirir en el comercio y, en todo caso, es fácil, una vez que se tiene especificado el tamaño de par-
25 tícula la T_g y la T_f requeridos, sintetizar un látex que ten

ga estas propiedades, simplemente mediante una elección apropiada de las variables conocidas en la formación del látex, por ejemplo, tamaño de partícula, peso molecular y componentes de reacción, todo ello de una manera convencional.

5 Los polímeros preferidos para ser utilizados en la invención, son los polímeros en emulsión de ésteres vinílicos de un ácido carboxílico, especialmente, acetato, propionato y caproato de vinilo, y los copolímeros y terpolímeros de éstos con acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, ácido versático, cloruro de vinilo y similares. La cantidad de comonomero en el éster vinílico es, generalmente, inferior al 40% del peso del polímero para conseguir las características especificadas. Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos y, también, copolímeros de estos ésteres con estireno o butadieno. Debe apreciarse que aunque se dice que, por ejemplo, se prefiere para uso en la invención el homopolímero de poli(acetato de vinilo), solamente son utilizables aquellos polímeros de poli(acetato de vinilo) que tienen los valores definidos de T_g , $T_g - T_f$ y tamaño de partícula.

15 20 25 El polímero no contendrá tantos grupos de ácido carboxílico u otros grupos, que lo hagan soluble o altamente hinchable en álcalis, puesto que tales polímeros no tendrán una T_f mensurable, no satisfarán las definiciones dadas anteriormente, y serán demasiado hidrófilos y destrui-

rán la porosidad del recubrimiento. Muchos poli(acetatos de
vinilo) y otros polímeros contienen una pequeña cantidad de
grupos carboxílicos para conferirles estabilidad en emulsión
y mejorar la eficacia aglomerante, y, si la cantidad es ele
5 vada, por ejemplo de más de 4 o más, generalmente de más de
7%, esto hace que los polímeros sean solubles o altamente
hinchables en álcalis. Los polímeros utilizados en la inven
ción contienen, generalmente, menos del 1% de estos grupos
y, en todo caso, la cantidad es preferiblemente insuficien
10 te para clasificar a los polímeros como hinchables en álca
lis.

Como los polímeros no son sensibles al pH en am
plios límites, la composición puede ser formulada y estuca
da en condiciones ácidas o alcalinas, sin ningún efecto so
15 bre el comportamiento. Por ejemplo, la composición puede te
ner un pH comprendido entre 5 y 10. Generalmente, se prefie
re operar a un pH superior a 7, preferiblemente entre 7 y
9, puesto que esto permite una mayor compatibilidad con to
dos los pigmentos y otros constituyentes del recubrimiento,
20 comúnmente utilizados.

Aunque puede utilizarse como único componente
del aglomerante, el polímero definido o una mezcla de ta
les polímeros, es frecuentemente ventajoso incluir otros po
limeros para que sirvan como aglomerantes suplementarios.
25 Estos otros polímeros pueden estar presentes en una canti-

dad de hasta 60%, de tal modo que el polímero definido cons-
tituya del 40 al 100% del aglomerante total. Preferiblemen-
te, este constituye por lo menos el 50% y, generalmente, por
lo menos el 60 o 70% del aglomerante total. El aglomerante
5 suplementario preferido es un polímero hidroplástico blando,
con un valor de Tg normalmente inferior a 0°C. Se cree que
el efecto beneficioso de tales mezclas es, en primer lugar,
que el material más blando actúa como un eficaz aglomerante,
pero no está presente en cantidad suficiente para destruir
10 la estructura porosa previamente ilustrada. En segundo lu-
gar, éstas siguen siendo un aglomerante eficaz en la etapa
de nuevo humedecimiento y mantienen una suficiente resisten-
cia mecánica del recubrimiento en esta etapa, es decir, evi-
tan la rotura del recubrimiento, que puede ocurrir al hume-
15 decer nuevamente los aglomerantes altamente hidroplásticos.

En tercer lugar, como estos aglomerantes suple-
mentarios son algo hidrófilos, perjudican de manera importan-
te el nuevo humedecimiento del componente hidroplástico prin-
cipal, sino que, al mismo tiempo, muestran algunas de las
20 propiedades deseables de ser ablandados por el agua para ayu-
dar al moldeo y aumentar de dureza cuando se elimina el agua.
Se ha encontrado que son aglomerantes coadyuvantes adecua-
dos, el metacrilato de metilo y algunos copolímeros acríli-
cos de estireno. Sin embargo, si solamente se necesita pa-
25 ra mantener la resistencia mecánica del recubrimiento, una

pequeña proporción de aglomerante suplementario, por ejemplo menos del 20% del aglomerante total, entonces puede emplearse casi cualquier látex, tales como los tipos de estireno-butadieno ampliamente utilizados.

5 Es posible, además, ajustar las propiedades del recubrimiento, por inclusión de látex duros con valores de Tg mayores de 45°C., por ejemplo, látex de poliestireno. Estos polímeros más duros ayudan solamente a mantener la estructura porosa y no contribuyen a aglomerar los pigmentos.

10 Cualquiera de estos aglomerantes suplementarios no será tampoco, normalmente, sensible a los álcalis. Por lo tanto, contendrán, normalmente, menos de un 4% de grupos carboxilo o de otros grupos ácidos, que puedan hacerlos sensibles a los álcalis.

15 Las composiciones aglomerantes particularmente preferidas son las mezclas de homopolímero de poli(acetato de vinilo), que tienen los valores definidos de Tg, Tg - Tf y tamaño de partícula, con un copolímero de butadieno-metacrilato de metilo o un copolímero acrílico de estireno, como polímero más blando.

20 Desde luego, en la invención, la cantidad de pigmento es tal que las partículas de aglomerante no forman una película. Algunas partículas del látex pueden aglomerarse entre sí hasta cierto punto, pero permanecen todavía en forma discontinua. Debido a la dureza del polímero, las parti-

25

5 culas no se deforman fácilmente durante el secado, a dife-
rència de la mayor parte de los látex de polímeros sintéti-
cos más comunmente empleados, utilizados como aglomerantes
en los recubrimientos minerales para el papel. Este concep-
to se muestra esquemáticamente en las figuras la y lb de los
dibujos que se acompañan. Cada uno de estos, es una sección
a través de parte de un recubrimiento producido en la inven-
ción. Cada sección muestra cuatro capas de pigmento en dos
dimensiones solamente, pero debe apreciarse que el recubri-
10 miento real contendrá, generalmente, del orden de un cente-
nar de capas de pigmento.

15 La figura la muestra un homopolímero de poli(ace-
tato de vinilo) utilizable, con partículas de 1 a 0,15 mi-
cras de diámetro, que es de un tamaño similar al espesor de
las partículas 2 de la arcilla de alta calidad (caolín) uti-
lizada como pigmento predominante en los recubrimientos mi-
nerales. La acción aglomerante del látex es, esencialmente,
unir las partículas de pigmento entre sí, por puntos. En la
figura lb, se ilustra el efecto de un látex polímero sinté-
20 tico, que tiene un valor de Tg más usual, es decir, que es
mucho más blando. La blandura de las partículas hace que es-
tas fluyan y formen una película 3 entre las partículas de
pigmento. La movilidad de estas últimas, las hace claramen-
te más eficaces como adhesivos, pero, al mismo tiempo, es
25 evidente que esta eficacia crea una capa de recubrimiento

denso, que carece de la permeabilidad de los polímeros más duros, tales como el poli(acetato de vinilo) ilustrado en la figura 1a. Por lo tanto, utilizando un polímero duro se obtiene una estructura más voluminosa y porosa y, por lo tanto, se consiguen las ventajas que pueden obtenerse con un recubrimiento gelificado, tal como se ha expuesto anteriormente, sin incurrir en las desventajas tales como la imposibilidad de secar antes del moldeo, y de las restricciones sobre los componentes de la composición.

La aglomeración mediante contacto por puntos, como se muestra en la figura 1a, impone también restricciones sobre el tamaño de partícula de los látex de polímeros utilizables para la invención. El efecto de duplicar el tamaño de partícula aumenta el volumen de una partícula en ocho veces y, de este modo, para una determinada adición en peso de aglomerante, se reduce en un octavo el número de partículas. Así, se encuentra que el uso de un polímero duro con una Tg de aproximadamente +30°C, cuando se utiliza en la proporción de 15 partes en peso de polímero por cada 100 partes en peso de pigmento, dará una adecuada resistencia mecánica del recubrimiento cuando las partículas son inferiores a un diámetro medio de 0,25 micras, pero la resistencia mecánica será menos satisfactoria cuando el diámetro de partícula medio sea de aproximadamente 0,35 micras. La falta de poder aglomerante de las partículas más grandes puede ser

compensada mediante el aumento de la cantidad de aglomerante, aunque esto es un camino antieconómico y, también, mediante la adición de aglomerantes suplementarios, como se describe más adelante, pero si se utiliza demasiado aglomerante suplementario, se disminuye la hidroelasticidad del recubrimiento. El tamaño de partícula preferido para el aglomerante hidropástico predominante es, por lo tanto, inferior a 0,3 micras de diámetro medio, cuando la Tg del polímero está en el límite superior de $\pm 45^{\circ}\text{C}$, e inferior a 0,5 micras de diámetro medio, cuando la Tg se aproxima al límite preferido inferior de 0°C , siendo fácilmente determinables los tamaños de partícula máximos preferidos para valores intermedios de Tg, por ejemplo, mediante interpolación.

Preferiblemente, el peso en seco del polímero definido es, por cada 100 partes de peso de pigmento en seco, por lo menos 5 partes, pero, generalmente, de menos de 20 partes. Las cantidades preferidas son de 8 a 16 partes en peso en seco del polímero especificado, por cada 100 partes en peso en seco del pigmento.

La proporción de pigmento a aglomerante está, generalmente, dentro de los márgenes convencionales, por ejemplo, entre 60 y 95 partes de pigmento por cada 100 partes en peso en seco de composición, siendo el resto aglomerante y, lo más preferiblemente, entre 80 y 95 partes de pigmento. La composición que se aplica es una composición acuosa y, gene

ralmente, contiene de 50 a 120 partes de agua por cada 100 partes en peso de aglomerante de pigmento. Se pueden añadir a la composición de recubrimiento, según se desee, menores adiciones de agentes desespumantes, modificadores de la viscosidad, colorantes tintóreos y otros productos químicos auxiliares. La composición de recubrimiento puede incluir cualesquiera de los pigmentos comercialmente asequibles, empleados en las composiciones de recubrimientos minerales, siempre que se tomen las precauciones usuales, conocidas para los expertos en la técnica, en relación con la dispersión y la compatibilidad. Los pigmentos incluyen arcillas, carbonatos cálcicos, alúmina hidratada, blanco satín, pigmentos polímeros y pigmentos coloreados.

El sustrato recubierto con la composición es, generalmente, fibroso, es decir papel o cartón. Las fibras del sustrato pueden ser de material polímero sintético, pero, preferiblemente, comprenden fibras de celulosa.

En la figura 2 se muestra un aparato para la práctica de la invención. Una banda continua de papel o de cartón 11 se desenrolla y se recubre mediante cualquier aparato de aplicación de recubrimientos 12 adecuado. Se ilustra una cuchilla dosificadora flotante, pero como la reología y el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento se modifica fácilmente, ésta puede aplicarse por otros métodos, tales como cuchilla dosificadora de arrastre, rodillo

alisador o barra dosificadora. Los únicos criterios para la selección del aparato de aplicación del recubrimiento, son que dicho aparato debe ser capaz de aplicar uniformemente un peso apropiado de recubrimiento seco, por ejemplo, comprendido entre 15 y 30 gramos por metro cuadrado. El peso de recubrimiento empleado en la invención viene regulado por la calidad del material de base utilizado y debe ser adecuado para cubrir completamente las fibras. En la práctica, se encuentra que es satisfactoria una cantidad comprendida entre 20 y 25 gramos por metro cuadrado de recubrimiento seco, para la mayoría de los materiales de base. Desde el aparato de recubrimiento, la banda continua pasa a la sección de secado 13. Debido a la alta porosidad del recubrimiento, no es crítica la velocidad de secado y ello, a su vez, permite emplear la mayor parte de los métodos de secado. Si se utiliza el calentamiento con infrarrojos, éste no debe ser aplicado a una temperatura demasiado alta y debe continuarse su aplicación durante un tiempo suficientemente prolongado para conseguir el grado deseado de evaporación, preferiblemente, se utiliza un horno de calentamiento o un calentador similar.

El calentamiento debe continuarse durante un tiempo suficientemente prolongado para que, por lo menos, la mitad y, preferiblemente, por lo menos las tres cuartas partes, de la humedad añadida sea expulsada. El contenido de

humedad aplicado a la banda continua es, generalmente, del orden del 3 al 8% del peso del sustrato recubierto. Lo que se pretende en la operación de secado es que después del secado y antes del moldeo, el sustrato recubierto tenga un contenido de humedad que esté próximo al contenido de humedad de equilibrio del sustrato, es decir, el contenido de humedad que estaría en equilibrio con una atmósfera de una humedad relativa del 45 al 55%. Preferiblemente, el sustrato recubierto, después del secado, tendrá un contenido de humedad de no más de un 2% y, preferiblemente, no más de un 1%, por encima del contenido de humedad de equilibrio y, lo más preferiblemente, dicho sustrato poseerá el contenido de humedad de equilibrio. La cantidad de humedad que se deja en el sustrato recubierto, viene influida por la hidroplasticidad del recubrimiento, como se ha descrito anteriormente.

Una vez secado el sustrato hasta este grado, hay en él, entonces, un contenido de humedad inadecuado para permitir el moldeo y, por lo tanto, ha de humedecerse la superficie del recubrimiento, para permitir el moldeo.

La cantidad de agua añadida es siempre pequeña, por ejemplo de 0,2 a 2% y, preferiblemente de 0,5 a 1,5%, generalmente de aproximadamente un 1%, de agua con relación al peso del producto. Esta agua puede añadirse a la superficie del recubrimiento de cualquier manera conveniente, por

ejemplo, mediante pulverizadores 4 ó formando una acumulación de agua en el valle creado por la banda continua recubierta y el cilindro estucador 7 y regulando el suministro de este agua mediante un tubo de alimentación perforado 5. La posición de los pulverizadores y la profundidad de la acumulación de agua, pueden ajustarse de acuerdo con la velocidad. Desde luego, es usual tener una acumulación de agua hirviendo en la línea de contacto, antes del moldeo, pero las condiciones son, generalmente, tales que se produce un recubrimiento muy húmedo. En la invención, si se utiliza una acumulación de agua, ésta debe ajustarse de tal manera que solamente tenga lugar una muy pequeña absorción de agua y, preferiblemente, se utilizan pulverizadores u otros medios de aplicar el recubrimiento.

Seguidamente, se moldea la banda continua tratada, por ejemplo, en la línea de contacto de una estucadora que puede diseñarse y accionarse de una manera convencional. De este modo, la banda continua puede hacerse pasar a través de una línea de contacto de presión formada por un cilindro elástico y un cilindro 7 estucador, normalmente cromado, y altamente pulido. La presión es alta, por ejemplo superior a 10 y, generalmente, dentro del margen de 35 a 70 kg por cm² y es suficiente para efectuar el moldeo de la superficie sin disminuir permanentemente el espesor y rigidez de la base. Al mismo tiempo, la presión es también suficien

te para mantener el recubrimiento en contacto con el cilindro estucador, al tiempo que se hace pasar la humedad de la superficie, a través de la estructura porosa del recubrimiento, al interior de la base. El diámetro del cilindro estucador y su temperatura, están relacionados con la velocidad, y un cilindro de 1,22 metros de diámetro, que funciona a 120-130°C, es adecuado para las velocidades de 60 a 75 metros por minuto. Se pueden utilizar convenientemente, temperaturas de cilindro de 100 a 150°C. Cuando el recubrimiento ha sido nuevamente secado por contacto íntimo con el cilindro estucador, se desprenderá fácilmente y se recoge mediante el rodillo 8 y se enrolla en 9. Entre los puntos 8 y 9, se pueden añadir diversos métodos conocidos de regular el contenido de humedad o la curvatura y, adicionalmente, la banda continua puede alimentarse directamente desde 8, a un aparato para cortar la banda continua en hojas.

Desde luego, es necesario que durante el moldeo, el aglomerante esté en contacto íntimo con el cilindro estucador de tal modo que pueda adquirir dicho aglomerante el acabado del cilindro, pero que no se pegue demasiado. En la presente invención, sin embargo, la elección del polímero hidropelástico específico, disminuye la tendencia a la adherencia. Además, este polímero es pegajoso cuando se plastifica con agua de la manera descrita anteriormente y, por lo tanto, se adhiere bien al cilindro en las primeras etapas,

pero cuando se ha eliminado el agua la pegajosidad disminuye. Uno de los criterios utilizados para seleccionar los aglomerantes suplementarios para ser utilizados en la invención, consiste en que éstos deben poseer baja pegajosidad a las temperaturas utilizadas. Por lo tanto, la solicitante posee una composición que tiene inherentemente buenas propiedades de desprendimiento, pero que, al mismo tiempo, posee una excelente adherencia al cilindro estucador cromado, durante la etapa de moldeo, cuando la capa superficial está en un estado húmedo. Sin embargo, en la práctica, la solicitante encuentra algunas circunstancias en las que pueden ocurrir pequeños problemas debidos a la mala aptitud para el desprendimiento, por ejemplo, la aplicación de un recubrimiento no uniforme o la utilización de temperaturas de estucado próximas a los 150°C con el fin de conseguir velocidad. Para hacer frente a tales circunstancias, la solicitante encuentra que la inclusión de una pequeña cantidad de un agente de desprendimiento en el agua utilizada para la nueva humectación, proporciona un adecuado control sobre los problemas de desprendimiento.

A este fin se pueden utilizar una amplia variedad de agentes de desprendimiento. Estos deben, desde luego, ser estables en el agua hirviendo. Son típicas las emulsiones de polietileno, ceras, estearatos metálicos y dímero de ceteno, así como los agentes tensioactivos a base de ácidos

grasos y aceites sulfonados. La cantidad ha de ser, generalmente, de por lo menos 0,02 partes en seco para 100 partes de agua de nueva humectación. Si la cantidad es demasiado grande, entonces puede haber dificultad para la impresión sobre la superficie final, pero, generalmente, la solicitante encuentra satisfactorio utilizar cantidades de hasta 0,15 partes. Por ejemplo, se pueden utilizar, típicamente, 0,04 partes de una emulsión de polietileno oxidado, de bajo peso molecular.

Además de tener las ventajas de que el procedimiento es un procedimiento de alta velocidad, por ejemplo de más de 30 y, generalmente, de más de 50 metros por minuto, para producir un producto estucado extremadamente bueno, dicho procedimiento tiene también la ventaja de que la velocidad del procedimiento es compatible con muchas máquinas de cartón continuo y, por lo tanto, el aparato utilizado para la invención puede ser colocado en línea con la máquina para fabricar papel o cartón, con el fin de reducir costes de manipulación. De manera similar, se pueden efectuar economías sustanciales de funcionamiento, recubriendo y secando el sustrato sobre una máquina de fabricar papel o cartón, que permitirá producir la unidad de recubrimiento (2) y la sección de secado (3) mostradas en la figura 2. También se pueden conseguir economías similares, recubriendo la base en un dispositivo de recubrimiento, fuera de la máquina

quina, de alta velocidad, el cual suministra, entonces, varias unidades estucadoras.

Los siguientes son algunos ejemplos típicos de la invención.

5

Ejemplo 1.

10 100 partes en peso, en seco, de arcilla recubridora inglesa, se mezclaron bajo un alto cizallamiento, con 43 partes de agua, 0,2 partes de pirofosfato tetrasódico, 0,1 parte de poliacrilato sódico y 0,2 partes de carbonato sódico, para proporcionar una dispersión uniforme del pigmento.

15 La suspensión de arcilla fue diluida hasta un 60% de sólidos en peso, antes de la adición de 0,3 partes de fosfato de tributoxiétilo (como emulsión en agua) para que actúe como desespumante, seguida por 10 partes en seco de látex de homopolímero de acetato de vinilo, que tenía una $T_g = 32^{\circ}\text{C}$ y una $T_f = 18^{\circ}\text{C}$., y que tenía un tamaño de partícula
20 medio de 0,17 micras, y 5 partes en seco de un copolímero de butadieno-metacrilato de metilo, que contenía 40% de unidades de butadieno 1,3 y 60% de unidades de metacrilato de metilo, y que tenía una T_g de -11°C . El polímero de acetato de vinilo era un homopolímero de poli(acetato de vinilo)
25 especialmente preparado, exento de grupos ácidos, para demos

trar que la aptitud del látex para el moldeo no depende de que éste dé respuesta a los álcalis.

5 La composición fue diluída adicionalmente para obtener una viscosidad de 360 centipoises, debida a una velocidad de cizallamiento de 30 segundos⁻¹ y a una temperatura de 20°C, en cuyo punto el recubrimiento tenía un contenido de sólidos de 48,1% en peso y un pH de 8,4.

10 El recubrimiento fue utilizado sobre un aparato previamente descrito e ilustrado en la figura 2, y se aplicó un peso de recubrimiento seco de 22 gramos por metro cuadrado, mediante la cuchilla dosificadora flotante, a una base de cartulina de 195 gramos por metro cuadrado. La banda continua recubierta se secó por medio de calentadores de infrarrojos calentados por combustión de gas, hasta un contenido de humedad de 6% en peso del producto total. Seguidamente, la banda continua se hizo pasar a través de una línea de contacto formada con un cilindro recubierto de caucho de 0,75 metros de diámetro, y un cilindro cromado de 1,22 metros de diámetro. El valle de la línea de contacto contenía una acumulación de agua hirviendo, hasta una profundidad máxima de 1,5 centímetros, que se sabía que proporcionaba una absorción de aproximadamente un 1% de agua, a la velocidad de funcionamiento de 60 metros por minuto. El agua utilizada contenía 0,08 partes en seco de una emulsión de polietileno oxidado, por cada 100 partes de agua. La superfi

15
20
25

5
10
cie recubierta fue comprimida contra el cilindro estucador, a una presión de 46 kg por centímetro cuadrado, y la temperatura del cilindro se mantuvo a 125°C. La onda continua se desprendió limpiamente del cilindro después de un contacto a 180° y proporcionó un producto liso, que tenía un brillo del 90%, medido con un ángulo de 75° con respecto al plano vertical. El producto era similar en todas sus características, a la cartulina estucada producida mediante la técnica anterior de los recubrimientos gelificados.

Ejemplo 2.

15
20
25
Como ilustración de la variedad de aplicaciones del procedimiento, el recubrimiento del ejemplo 1 se diluyó hasta 43,0% de sólidos, lo que proporcionó una viscosidad de 150 centipoises, medida a una velocidad de cizallamiento de 30 segundos⁻¹ y a una temperatura de 20°C. Seguidamente, se aplicó como recubrimiento sobre el mismo tipo de base, utilizando un dispositivo de recubrimiento separado, con cuchilla dosificadora flotante, accionado a una velocidad de 280 metros por minuto, y la banda continua recubierta se secó hasta un contenido de humedad del 7% en peso, utilizando un sistema de secado de aire caliente. Seguidamente, la banda continua recubierta se transfirió a la máquina estucadora y se rodearon, sin pasar por ellas, las sec

ciones de recubrimiento y de secado.

5 Todas las demás condiciones se mantuvieron iguales que en el Ejemplo 1, a excepción de que el nivel de agua hirviendo en el espacio de la línea de contacto, se aumentó hasta aproximadamente 2 centímetros, y la máquina se hizo funcionar a una velocidad de 70 metros por minuto. El producto era virtualmente idéntico al obtenido en el Ejemplo 1 y tenía un brillo del 88% medido con un ángulo de 75°.

10 Ejemplo 3.

15 Se repitieron las condiciones del Ejemplo 1, siendo la única variación la sustitución de 10 partes en seco de la arcilla inglesa por un peso equivalente de un látex de poliestireno, que tenía un tamaño de partícula medio de 0,5 micras de diámetro. Este material no es formador de película y actúa como pigmento, y sustituyó a la arcilla, para aumentar la voluminosidad del recubrimiento.

20 El producto resultante tenía un brillo ligeramente aumentado del 92%, para un ángulo de 75°, y otras características eran similares a las del producto producido en el Ejemplo 1.

25

Ejemplo 4.

80 partes en peso, en seco, de arcilla recubri-
dora inglesa, preparadas de la manera descrita en el Ejem-
plo 1, se mezclaron con 20 partes en seco de un pigmento blan-
co satín, comercialmente asequible, dispersado y estabiliza-
do.

A esta mezcla de pigmento se añadieron 0,5 par-
tes de alcohol octílico como desespumante, seguidas por 8
partes en seco de látex de homopolímero de acetato de vini-
lo, que tenía una Tg de 32°C y una Tf de 18°C, y un tamaño
de partícula de 0,2 micras, y 8 partes en seco de látex de
copolímero de butadieno-metacrilato de metilo, que tenía una
Tg de -11°C. La mezcla se diluyó hasta una viscosidad de 300
centipoises, medida para una velocidad de cizallamiento de
30 segundos⁻¹ y una temperatura de 20°C. El contenido de só-
lidos, en seco, era del 43% en peso, y el pH 9,1.

Utilizando el mismo equipo que en el Ejemplo 1,
se aplicó a una base de papel de 90 gramos por metro cuadra-
do, un peso de recubrimiento de 24 gramos por metro cuadra-
do, y, seguidamente, se secó hasta un contenido de humedad
total del 5%. Se utilizó una acumulación de agua hirviendo
de 2 centímetros, y el agente de desprendimiento de polieti-
leno se utilizó en una proporción de 0,03 partes en seco de
polímero por cada 100 partes de agua. La velocidad fue de 70

metros por minuto y la temperatura del cilindro estucador se mantuvo a 130°C. El producto se desprendía bien y tenía un brillo del 92% medido con un ángulo de 75°.

5

Ejemplo 5.

10

15

El blanco sátn del Ejemplo 4 se reemplazó por un carbonato cálcico natural, molido en agua, que tenía un 90% de sus partículas de un tamaño inferior a 2 micras. El tipo y cantidad de desespumante fue como en el Ejemplo 4, pero se utilizaron 12 partes en seco del látex de poli(acetato de Vinilo) del Ejemplo 4, con 4 partes en seco de butadieno-metacrilato de butilo. La composición se diluyó hasta una viscosidad de 350 centipoises, medida para una velocidad de cizallamiento de 30 segundos⁻¹ y una temperatura de 20°C. El contenido de sólidos era del 49% en peso y el pH de 8,5.

20

Las condiciones de fabricación fueron similares a las del Ejemplo 4, y el producto resultante tenía un brillo del 88%, medido con un ángulo de 75°.

Ejemplo 6.

25

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que el poli(acetato de vinilo) utilizado era po

li(acetato de vinilo) vendido bajo el nombre comercial de National 125-1104 y producido por la National Adhesives and Resins Limited. Este es un copolímero de poli(acetato de vinilo) y un monómero polar, en el que cantidad de este último es insuficiente para producir cualquier respuesta a los álcalis discernible. Este tiene una Tg de +31°C, una Tf de +14°C y un tamaño de partícula de 0,15 micras.

El látex de butadieno-metacrilato de metilo se vendá bajo el nombre comercial de Butakon ML577/1 y es suministrado por la Revertex Limited. Se obtienen sustancialmente los mismos resultados que en el Ejemplo 1.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que el poli(acetato de vinilo) fue reemplazado por un látex de un copolímero de 80 unidades de acetato de vinilo y 20 unidades de acrilato de butilo, que tenía una Tg de +5°C y una Tf inferior a 0°C y un tamaño de partícula de 0,17 micras. Las condiciones de recubrimiento y de moldeo fueron las mismas que en el Ejemplo 1, a excepción de que el sustrato recubierto fue secado hasta un contenido de humedad del 9%, la absorción de agua estimada fue del 0,5%, y la velocidad se redujo a 50 metros por minuto. El brillo resultante fue de 89%.

Resultados similares a los obtenidos, por ejemplo, en el Ejemplo 1, se pueden obtener repitiendo el procedimiento del ejemplo 1, pero utilizando, en lugar del po

5 li(acetato de vinilo) definido, un polímero que tenga los
mismos o similares valores de Tg, Tf y de tamaño de partí-
cula, el cual es, por ejemplo, un copolímero de acetato de
vinilo con cloruro de vinilo, acetato de vinilo con acrilato
10 to de 2-etilhexilo y acrilato de butilo, acetato de vinilo
con ácido versático y cloruro de vinilo, un homopolímero de
propionato de vinilo, un polímero de acrilato de metilo o un
copolímero de metacrilato de metilo con estireno o butadié-
no.

15 - REIVINDICACIONES -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento de formar un estucado so-
bre un sustrato que comprende aplicar una composición pa-
ra estucado, acuosa, que contiene por cada 100 partes en pe-
so de sólidos, por lo menos 60 partes de pigmento y menos
de 40 partes de aglomerante, en la cual del 40 al 100% en

peso, en seco, del aglomerante, es un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 45°C y una diferencia entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de formación de película, de 5 a 25°C, y la cual está en forma de un látex que tiene un tamaño de partícula medio inferior a 0,5 micras, secar el sustrato recubierto, de tal manera que por lo menos la mitad del agua aplicada con la composición sea eliminada, aplicar humedad a la superficie del recubrimiento, y moldear el recubrimiento.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual el secado del sustrato recubierto se lleva a cabo, de tal manera, que el sustrato después del secado tiene un contenido de humedad de menos de un 2% superior al contenido de humedad de equilibrio, y la cantidad de agua aplicada a la superficie del recubrimiento seco es de 0,2 a 2%, con relación al peso del producto recubierto, y el moldeo se lleva a cabo contra un cilindro pulimentado, a una temperatura de 100 a 150°C.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el cual el contenido de humedad del sustrato seco no es mayor del 1% por encima del contenido de humedad de equilibrio, la cantidad de agua aplicada es de 0,5 a 1,5% con relación al peso del producto recubierto, el agua se aplica mediante pulverizadores y el moldeo se lleva a cabo a una presión de 35 a 70 kilogramos/centímetro cuadrado.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el cual el agua aplicada incluye por lo menos 0,02% en peso en seco de un agente de desprendimiento.

5

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual el agente de desprendimiento es una emulsión de polietileno oxidado.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el cual el sustrato es papel o una cartulina.

10

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición tiene un pH superior a 7.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o con la reivindicación 2ª, en el cual el tamaño de partícula es menor de 0,3 micras.

15

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición contiene, por cada 100 partes en peso de sólidos, de 60 a 95 partes de pigmento, de 5 a 40 partes de aglomerante, de las cuales más del 50% en peso en seco es dicho polímero, y de 50 a 120 partes de agua.

20

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho polímero es un polímero de un éster vinílico de un ácido car

25

boxílico.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 10ª, en el cual el polímero es un polímero de ace-
tato de vinilo.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la tem-
peratura de transición vítrea del polímero es de 0 a 35°C.

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 11ª, en el cual la temperatura de transición ví-
trea es de 5 a 35°C y la diferenciada la temperatura de tran-
sición vítrea a la temperatura de formación de la película
es de 10 a 20°C.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
una de las reivindicaciones precedentes, en el cual hasta el
60% en peso, en seco, del aglomerante, es un aglomerante su-
plementario seleccionado entre los látex que tienen una tem-
peratura de transición vítrea inferior a 0°C, y entre los
látex que tienen una temperatura de transición vítrea supe-
rior a 45°C.

20 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 9ª, en la cual el aglomerante suplementario se se-
lecciona a partir de copolímeros de butadieno-metacrilato
de metilo y copolímeros de estireno-acríficos.

25 16ª.- UN PROCEDIMIENTO DE FORMAR UN ESTUCADO SO-
BRE UN SUBSTRATO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

14 FEB. 1976

Oscar de Elzaburu
Por Poder

10

