

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

447373

(19) ES (10) A1

(22) FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
75.13373	29 de Abril de 1975	Francia
(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D21D	
(74) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES ACUOSAS PARA EL SATINADO DE PAPELES Y CARTONES PARA IMPRESION.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, Avenue Montaigne, 75-PARIS 8ème, Francia.		
(72) INVENTOR (ES)		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.		

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de composiciones acuosas para satinado de papeles y cartones para impresión caracterizado porque como principal constituyente filmógeno se añade un látex acuoso de un copolímero de butadieno y de estireno carboxilado así como a los papeles y cartones satinados con ayuda de las composiciones citadas.

Se sabe que las composiciones acuosas para satinado de papeles y cartones contienen en principio pigmentos y aglutinantes. El pigmento mas comúnmente utilizado es la arcilla mineral. Igualmente se puede utilizar, en poca proporción con respecto a la arcilla mineral, otros pigmentos, tales como carbonato de calcio, óxido de totanio, hidragilita, talco, sulfato de bario. Estos pigmentos son puestos en dispersión en agua, generalmente en medio alcalino y en presencia de agentes dispersantes de los cuales los mas importantes son el pirofosfato tetrasódico, hexametafosfato de sodio, los poli-acrilatos de bajo peso molecular, a proporciones comprendidas entre 0,2 y 0,5 % en peso con respecto a los pigmentos. Estos pigmentos se fijan al papel ó al cartón por mediación de aglutinantes. Generalmente se utilizan como aglutinantes un látex de un polímero sintético tal como un copolímero de butadieno y de estireno, un copolímero de butadieno y de estireno carboxilado, un polímero acrílico ó un polímero de acetato de vinilo, empleado ya sea sólo ó bien en mezcla con aglutinantes naturales tales como almidones, proteínas, caseína ó sintéticos tales como los alcoholes polivinílicos. Una categoría de aglutinantes sintéticos particularmente interesante está constituida por látex de copolímeros de buetadieno y de estireno carboxilados compuestos del 30 al 45 % en peso de butadieno,

del 45 al 65 % en peso de estireno y del 2 al 10 % en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado etilénico. Igualmente es posible asociar a los látex productos capaces de mejorar las propiedades de retención de agua de las composiciones de satinado tales como carboximetilcelulosas ó alginatos.

Las composiciones de satinado pueden contener por último otros ingredientes diversos tales como en particular agentes de reticulación, agentes antiespumantes, agentes deslizantes, azulantes ópticos, colorantes.

El satinado de los papeles y cartones con ayuda de las composiciones acuosas se realiza por medio de una máquina de satinar según diversas técnicas que ponen en práctica diversos dispositivos entre los cuales se puede citar los conocidos industrialmente bajo las denominaciones siguientes: lámina de aire, size-press, satinadora Champion, satinadora Massey, rasqueta arrastradora. Después del satinado el papel ó el cartón experimenta una operación de secado.

Las propiedades que deben poseer los papeles y cartones satinados difieren según la forma de impresión a la que están destinados, de las cuales las dos principales son la impresión en heliograbado y la impresión offset. La resistencia al arrancamiento seco, representativa del comportamiento del estrato sobre el soporte, debe ser tanto mejor cuanto mas viscosa es la tinta de impresión. Para obtener el nivel de resistencia al arrancamiento seco fijado por la forma de impresión, se está interesado en utilizar la cantidad menor de aglutinante posible como a continuación será explicado.

La impresión en heliograbado, para la cual la tinta empleada es fluída, no necesita un papel ó un cartón satinado de resistencia al arrancamiento seco elevada: la cantidad de

5 aglutinante a utilizar es por tanto poco importante y general-
mente está comprendida entre 5 y 7 partes en peso para 100
partes en peso de pigmento. La calidad de la impresión depen-
de de la cantidad de puntos ausentes en lo impreso. La tinta,
en efecto, está contenida en pequeños alveolos y su transfe-
rencia, por capilaridad, sobre el papel ó el cartón satinado
no puede realizarse mas que si el contorno de cada alveolo es
10 tá en contacto perfecto con este último. Es importante por
consiguiente utilizar un papel ó un cartón satinado de exce-
lente lisura. La lisura obtenida en calandrado es tanto mas
elevada cuanto menos aglutinante contiene el papel ó el car-
tón satinado. Resulta por tanto ventajoso utilizar in consti-
tuyente filmógeno cuyo poder aglutinante sea lo mas elevado
posible a fin de utilizar así lo menos posible, quedando bien
15 entendido que es preciso utilizar una cantidad suficiente pa-
ra que el papel ó el cartón satinado no de lugar al fenómeno
de empolvamiento durante el calandrado, la impresión ó el tra-
bajado de los impresos.

20 La impresión offset, para la cual la tinta empleada
es viscosa, necesita un papel ó un cartón satinado de resis-
tencia al arrancamiento seco elevada: la cantidad de agluti-
nante a utilizar es importante y generalmente está compendi-
da entre 14 y 18 partes en peso para 100 partes en peso de
pigmento. Contra mas elevado sea el grado de aglutinante uti-
25 lizado mas degradadas son las propiedades ópticas, blancura y
brillo, aportadas sobre el pigmento. Para conseguir las mejo-
res propiedades de blancura y de brillo del papel ó del car-
tón satinado resulta ventajoso utilizar un constituyente fil-
mógeno cuyo poder aglutinante sea lo mas elevado posible a
30 fin de utilizar así la menor cantidad posible.

Entre los látex de copolímero de butadieno y de estireno carboxilado utilizados los que, para una composición dada, presentan el poder aglutinante mas elevado son por ende los mas interesantes, ya que, como pueden ser utilizados en la proporción mas débil para obtener el nivel de resistencia al arrancamiento seco requerido por la forma de impresión, permiten obtener el máximo de lisura en impresión en heliogrado y el máximo de blancura y de brillo en impresión offset.

Las composiciones producidas según la invención permiten obtener papeles ó cartones satinados que presentan una gran aptitud para la impresión, utilizando el mínimo de constituyente filmógeno que cumple la misión de aglutinante.

Dichas composiciones contienen como principal constituyente filmógeno un látex de un copolímero de butadieno y de estireno carboxilado compuesto por el 30 al 45 % en peso de butadieno, del 45 al 65 % en peso de estireno y del 2 al 10 % en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado etilénico, presentando el copolímero un grado de reticulación comprendido entre determinados límites.

La entidad solicitante ha encontrado en efecto de forma sorprendente que los látex de copolímero de butadieno y de estireno carboxilado cuyas proporciones en los tres componentes están comprendidas entre los límites indicados presentan, para una composición dada, un poder aglutinante máximo cuando su grado de reticulación está comprendido entre determinados límites.

Para una buena puesta en práctica de la invención el grado de ácido carboxílico del copolímero está comprendido entre 3 y 6 % en peso.

Entre los ácidos carboxílicos insaturados etilénico-

cos puestos en práctica según la invención, se pueden citar en particular el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico y el ácido fumárico.

5 La evaluación del grado de reticulación del copolímero, preparado en estado de látex, se realiza por determinación del residuo de extracción y del índice de hinchazón en un disolvente, con ayuda de los métodos conocidos siguientes:

10 A partir del látex ha examinar se prepara una película de 15/100 mm. de espesor (medido en estado húmedo) que se seca durante 15 minutos en estufa a 50° C. y 24 h. a temperatura ambiente. Se toma en esta película una muestra de copolímero de 100 a 200 mg. que se sumerge durante 7 h. en un disolvente calentado a reflujo. El disolvente utilizado es el cloroformo. Se determina el peso de copolímero hinchado de 15 cloroformo y escurrido y el peso de la fracción insoluble después de la eliminación del cloroformo por estancia en estufa a 105° C. durante 15 horas.

20 El residuo de extracción es el porcentaje ponderal de copolímero insoluble en el cloroformo en las condiciones de la experiencia.

El índice de hinchazón es la relación, expresada en porcentaje, del peso de cloroformo retenido por la muestra respecto al peso de la fracción insoluble de esta muestra.

25 De forma general, el residuo de extracción y el índice de hinchazón varían en sentido inverso.

El grado de reticulación del copolímero es tanto mas elevado cuanto mas elevado es su residuo de extracción y su índice de hinchazón mas débil.

30 Según la invención el copolímero de butadieno y de estirano carboxilado presenta un residuo de extracción de 70

a 80 % y un índice de hinchazón de 20 a 25 %.

5 El grado de reticulación de los copolímeros de butadieno y de estireno carboxilado, preparados en estado de látex, depende esencialmente de la naturaleza del limitador de cadena utilizado para su preparación y de su grado en peso con respecto a la composición monómera puesta en práctica. Es tanto mas elevado, permaneciendo el resto de las cosas iguales, tanto menos eficaz es el limitador de cadena y su grado de utilización menos elevado.

10 Los limitadores de cadena son generalmente hidrocarburos clorados ó bromados tales como el tetracloruro de carbono, el bromoformo ó alquilmecaptanos tales como los dodecilmecaptanos como, por ejemplo, el tertiododecilmecaptano.

15 Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención.

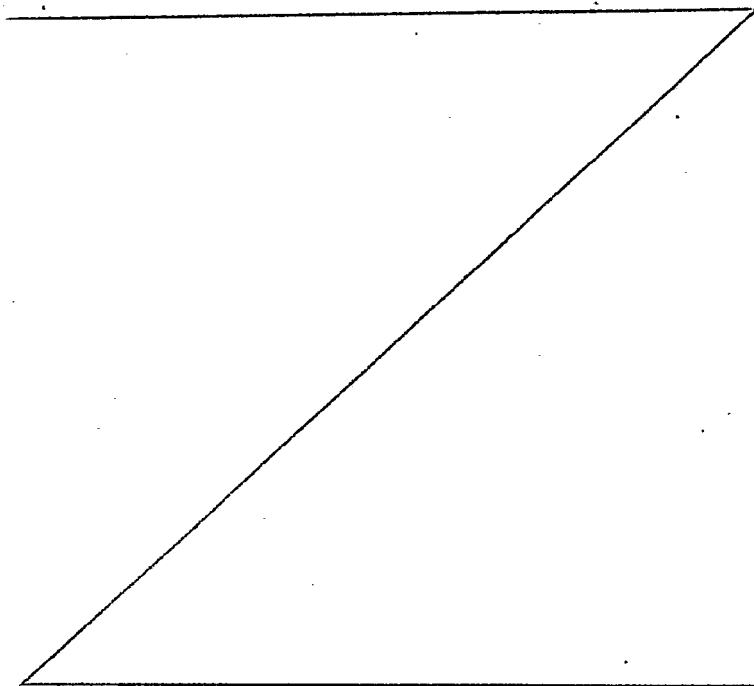
EJEMPLOS 1 a 38.

20 Se preparan composiciones acuosas de satinado y se aplica sobre un papel de 52 g/m², con ayuda de una satinadora de lámina de aire, una capa de 20 g/m², expresada en materia seca, de cada una de las composiciones. El papel así satinado es secado en un horno de tunel a la temperatura de 100° C. y después experimenta un calandrado que consiste en 4 pasadas sucesivas entre dos cilindros con una fuerza de 80 kg/cm.

25 Después del secado y calandrado el papel satinado es acondicionado a la temperatura de 20° C. en una atmósfera al 65 % de humedad relativa y después examinado desde el punto de vista de resistencia al arrancamiento seco de la manera siguiente. Esta resistencia es determinada con ayuda del aparato IGT concebido por "L'Institut von Grafische Technik" en

5 el que se pone en contacto una muestra del papel satinado con una moleta entintadora de la que se regula la fuerza sobre la muestra a un valor elegido (40 kg/cm en el presente caso) y cuya velocidad aumenta hasta que se observa un comienzo de arrancamiento de la capa enlucida. La resistencia al arrancamiento seco se determina por el valor de la velocidad lineal de la moleta que corresponde al comienzo de arrancamiento. Se utiliza tinta de tirante graduado de referencia 3804 comercializada por Etablissements Lorilleux Lifranc.

10 El cuadro 1 siguiente indica la composición del látex utilizado en cada uno de los ejemplos así como la naturaleza del limitador de cadena eventualmente puesto en práctica para su preparación.



CUADRO 1

	Relación de butadieno en peso (%)	Relación de ácidos en peso (%)	Relación de estireno en peso (%)	Naturaleza del limitador de cadenas
Ejemplo 1	37	4	59	-
Ejemplos 2 a 9	37	4	59	Bromoformo
Ejemplos 10 a 15	37	4	59	Tetracloruro de carbono
Ejemplos 16 a 20	37	4	59	Tertiododecilmercaptano
Ejemplo 21	32	4	64	-
Ejemplos 22 a 29	32	4	64	Bromoformo
Ejemplo 30	43	4	53	-
Ejemplos 31 a 38	43	4	53	Bromoformo

CUADRO 1

	Relación de butadieno en peso (%)	Relación de ácidos en peso (%)	Relación en peso
Ejemplo 1	37	4	
Ejemplos 2 a 9	37	4	
Ejemplos 10 a 15	37	4	
Ejemplos 16 a 20	37	4	
Ejemplo 21	32	4	
Ejemplos 22 a 29	32	4	
Ejemplo 30	43	4	
Ejemplos 31 a 38	43	4	

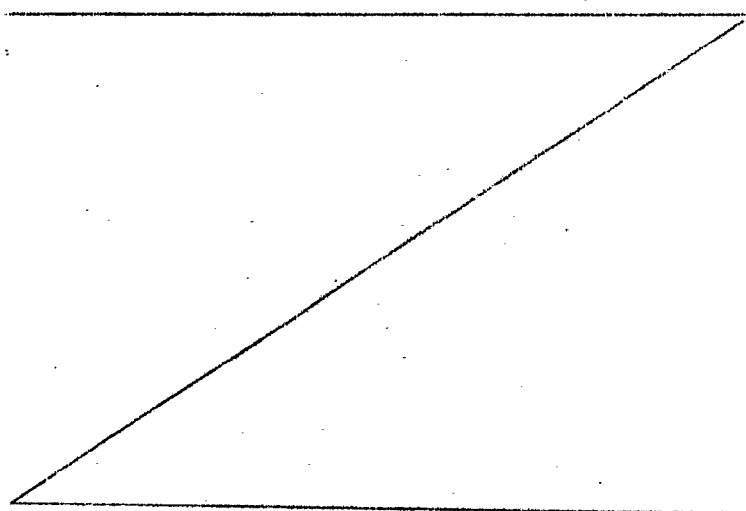
os	Relación de estireno en peso (%)	Naturaleza del limitador de cadenas
	59	-
	59	Bromoformo
	59	Tetracloruro de carbono
	59	Tertiododecilmercaptano
	64	-
	64	Bromoformo
	53	-
	53	Bromoformo

La naturaleza y la proporción en peso de los constituyentes sólidos de las composiciones de satinado que corresponden a cada uno de los ejemplos es la siguiente:

5	Caolín	100
	Pirofosfato de sodio	0,4
	Copolímero de butadieno y de estireno carboxilado	12

10 Las composiciones de satinado son llevadas a un pH de 8,5 por adición de amoníaco. Se ajustan de modo a contener el 60 % en peso de materia seca.

15 Los cuadros 2, 3, 4, 5 y 6 siguientes indican para cada ejemplo el grado de limitador de cadena en peso con respecto a la composición monómera puesta en práctica para la preparación del látex de copolímero de butadieno y de estireno carboxilado correspondiente, el residuo de extracción y al índice de hinchazón del copolímero y la resistencia al arrancamiento seco del papel satinado.



CUADRO 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2
Residuo de extracción (%)	96	91	88	84	78	71	61	58	54
Indice de hinchazón (%)	6	14	16	19	22	24	28	30	30
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	30	41	46	55	62	66	54	44	35

CUADRO 2

Ejemplo	1	2	3	4
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75
Resíduo de extracción (%)	96	91	88	84
Índice de hinchazón (%)	6	14	16	19
Resistencia al arrancamiento boca (cm/s.)	30	41	46	55

	4	5	6	7	8	9
50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2
	84	78	71	61	58	54
	19	22	24	28	30	30
	55	62	66	54	44	35

CUADRO 3

Ejemplo	1	10	11	12	13	14	15
Relación de limitador de cadena (%)	0	1	2	3	3,5	4	5
Residuo de Extracción (%)	96	89	84	75	70	64	58
Indice de hinchazón (%)	6	17	19	22	24	29	30
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	30	42	50	68	64	54	<30

CUADRO 3

Ejemplo	1	10	11	12
Relación de limitador de cadena (%)	0	1	2	3
Resíduo de Extracción (%)	96	89	84	75
Índice de hinchazón (%)	6	17	19	22
Resistencia al arrancamiento seco (cp/s.)	30	42	50	68

12	13	14	15
3	3,5	4	5
75	70	64	58
22	24	29	30
68	64	54	<30

CUADRO 4

Ejemplo	1	16	17	18	19	20
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75	1	1,25
Residuo de extracción (%)	96	91	81	71	64	54
Índice de hinchazón (%)	6	14	19	24	31	35
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	30	42	54	64	48	40

CUADRO 4

Ejemplo	1	16
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25
Residuo de extracción (%)	96	91
Indice de hinchazón (%)	6	14
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	30	42

16	17	18	19	20
0,25	0,50	0,75	1	1,25
91	81	71	64	54
14	19	24	31	35
42	54	64	48	40

CUADRO 5

Ejemplo	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2
Residuo de extracción (%)	95	90	87	84	76	70	64	61	56
Indice de hinchazón (%)	5	14	16	19	22	26	29	31	30
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	30	32	46	48	52	45	42	38	35

CUADRO 5

Ejemplo	21	22	23	24
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75
Resíduo de extracción (%)	95	90	87	84
Índice de hinchazón (%)	5	14	16	19
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	30	32	46	48

3	24	25	26	27	28	29
,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2
84	76	70	64	61	56	
19	22	26	29	31	30	
48	52	45	42	38	35	

CUADRO 6

Ejemplo	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2
Resíduo de extracción (%)	97	92	90	85	80	74	69	64	60
Índice de hinchazón (%)	6	15	17	19	21	24	26	28	30
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	40	56	62	68	80	82	72	62	56

CUADRO 6

Ejemplo	30	31	32	33
Relación de limitador de cadena (%)	0	0,25	0,50	0,75
Residuo de extracción (%)	97	92	90	85
Indice de hinchazón (%)	6	15	17	19
Resistencia al arrancamiento seco (cm/s.)	40	56	62	68

28	33	34	35	36	37	38
50	0,75	1	1,25	1,50	1,75	2
	85	80	74	69	64	60
	19	21	24	26	28	30
	68	80	82	72	62	56

Los ejemplos 5, 6, 12, 13, 18, 25, 34 y 35 están dados según la invención, y los demás ejemplos lo están a título comparativo.

5 Se ve que para una composición del copolímero dada, los látex que permiten obtener las composiciones acuosas que conducen al papel satinado que posee la resistencia al arrancamiento seco mas elevada, son los puestos en práctica en los ejemplos según la invención, es decir, los que presentan un residuo de extracción del 70 al 80 % y un índice de hinchazón del 20 al 25 %.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10.- Procedimiento de obtención de composiciones acuosas para el satinado de papeles y cartones para impresión, caracterizado porque se añade como principal constituyente filmógeno un látex acuoso de un copolímero de butadieno y de estireno carboxilado compuesto del 30 al 45 % en peso de butadieno, del 45 al 65 % en peso de estireno y del 2 al 10 % en peso de al menos un ácido carboxílico insaturado etilénico, presentando el copolímero un residuo de extracción, determinado en el clorofomo, de 70 al 80 % y un índice de hinchazón, igualmente determinado en el cloroformo, del 20 al 25 %.

25 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grado de ácido carboxílico del copolímero está comprendido entre el 3 y el 6 % en peso.

3a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el ácido carboxílico se elige en el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico y el ácido fumárico.

5

4a.- Procedimiento de obtención de composiciones acuosas para el satinado de papeles y cartones para impresión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

27 ABR. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

SOMER AGENTS Y ASOCIADOS
S. A. Filiales L. Costa Fontán

