



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO 746 573 0	(10) A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACIÓN 3 ENE. 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NÚMERO P 27 00 444.0	(32) FECHA 7-1-1977.	(33) PAIS ALEMANIA.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D21H	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
(54) TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas con estabilidad de viscosidad con pigmentos para masas de recubrimiento de papel.		
(71) SOLICITANTE (S) VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad alemana).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 4690 HERNE 2 (ALEMANIA FEDERAL) Postfach 2840.		
(72) INVENTOR (ES) 1) Felix SCHULDE. 2) Volker KULISCH. (ambos de nacionalidad alemana).		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. CARLOS ROES UNGEHEUER.		

POOR
QUALITY

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones, estables en viscosidad, acuosas, de pigmentos, para la utilización como masas de recubrimiento de papel.

5 Las masas de recubrimiento de papel consisten esencialmente en materiales de carga, respectivamente pigmentos dispersos en agua, conteniendo los mismos, al lado de ellos, aglutinantes y medios dispersantes. Los pigmentos empleados son, por ejemplo, carbonato de calcio, arcilla de china, sulfoaluminato de calcio y semejantes. Las dispersiones acuosas de estos pigmentos, que en la práctica pueden poseer un contenido de cuerpos sólidos de 30 a 80% de peso, se sedimentarían en un tiempo relativamente breve, respectivamente en el caso de la arcilla de china, por constitución de así llamado efecto de castillo de naipes, ocasionado por diferente tipo de carga eléctrica de la superficie y del canto de las partículas de los pigmentos en forma de plaquetas, se solidificarían. La adición de medios dispersantes a la flotación de pigmentos, por lo tanto, es ineludible para mantener constante la deseada viscosidad de elaboración. Al lado de ello resulta en la práctica frecuentemente el problema de elevar algo la viscosidad de las pinturas para una elaboración correcta en máquina, de modo que es deseable una acción elevadora de viscosidad del medio dispersante. Sin embargo, es importante que la viscosidad, una vez ajustada, se mantenga constante lo más prolongadamente

10
15
20
25
30

te posible.

Los medios dispersantes ocasionan la necesaria estabilización reológica de la dispersión. La acción dispersante depende del aumento de la potencia zeta de las partículas de pigmento; reside en el hecho de que las partículas de pigmento obtienen una carga superficial, se repelen mutuamente y por ello se mantienen en el estado de una dispersión estable.

Es conocido emplear como medios dispersantes para masas de recubrimiento de papel, por ejemplo, fosfatos complejos, sales del ácido polifosfórico o sales de ácidos policarboxílicos.

En el empleo, correspondiente al estado de la técnica, de estas sustancias usuales como medios dispersantes, se ha demostrado que, si bien puede reducirse la viscosidad de la suspensión de pigmento -en lo que en la zona baja de cizallamiento se obtienen valores de viscosidad bajos, pero en la zona elevada de cizallamiento, sin embargo, puede producirse una conducta de fluidez dilatante indeseada, se produce un aumento dirigido de la viscosidad pero éste solamente es posible en medida limitada, no pudiéndose excluir el peligro de un espesamiento progresivo de la masa de recubrimiento en el transcurso de una duración de almacenaje más prolongada. Además existe una dependencia relativamente estrecha de la eficacia dependiendo del valor pH de la dispersión.

Correspondientemente el presente invento se refiere a sustancias adecuadas para la dispersión de pigmentos que a través

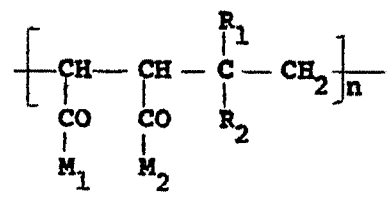
1
5
10
15
20
25
30

de un amplio alcance de viscosidad desarrollan su acción, independientemente del valor pH, sin que la acción dispersante - ceda durante almacenaje prolongado de la masa de recubrimiento.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que puede llegarse - a dispersiones de pigmentos sin los inconvenientes descritos, si se utilizan como medios dispersantes, copolimerizados especiales de anhídrido de ácido maléico, denominados en lo que - sigue, copolimerizados de MSA.

Este hallazgo es especialmente sorprendente porque los copolimerizados de MSA según el invento fueron investigados ampliamente en su aplicación al sector del papel pero en ello se comprobó meramente una utilización como medios encoladores de papel, respectivamente como aglutinantes.

El objeto del invento es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de dispersiones de pigmento acuosas, estables en su viscosidad para masas de recubrimiento de papel, empleando los usuales materiales de carga, respectivamente pigmentos, y copolimerizados especiales de MSA, así como eventualmente las sustancias usuales, que se caracteriza porque se aplican como copolimerizados de anhídrido de ácido maléico aquellos de la fórmula general.



1 en cantidades de 0,05 hasta 5,0% de peso, preferentemente -
0,2 a 0,5% de peso, referido a la porción de pigmento, en que
5 R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan -H ó -CH₃, y M_1
y M_2 son iguales y significan metal de álcali -O, preferente-
mente -ONa, ó -ONH₄ ó M_1 y M_2 son diferentes y M_1 significa -
-NH₂ ó aminas inferiores y M_2 significa -OH ó metal de álcali
-O respectivamente -ONH₄, y n significa un número entero des-
de 2 hasta 500, preferentemente desde 5 a 300.

10 Son copolimerizados adecuados de MSA, en el sentido del pre-
sente invento, que corresponden a la fórmula general anterior-
mente descrita, por ejemplo, sal sódica de ácido maléico-prop-
15 ileno, sal amónica de ácido maléico-propileno, sal sódica de
ácido maléico-etileno, sal amónica de ácido maléico-etileno,
semiamida de ácido maléico-propileno, semiamida de ácido ma-
léico-etileno. También pueden emplearse mezclas de los copoli-
merizados de anhídrido de ácido maléico en el sentido del in-
vento e igualmente mezclas con usuales medios dispersantes.

20 Los copolimerizados de MSA, aplicables según el invento, pue-
den prepararse según procedimientos conocidos en sí.

25 La preparación de las dispersiones de pigmento, según el in-
vento, se efectúa de manera sencilla: primeramente se disuel-
ven en agua los copolimerizados de MSA según el invento, esta
solución se ajusta con álcalis, por ejemplo, con lejía sódica
o amoniaco al correspondiente valor pH, en el plazo de 10 mi-
30 nutos con agitación se añaden los pigmentos y seguidamente se
agitan durante otros 10 minutos.

1
5
10
15
20
25
30

Las dispersiones de pigmento así obtenidas, en caso necesario pueden mezclarse con los aditivos usuales como aglutinantes, colorantes, desespumantes y otros.

Las dispersiones de pigmento preparadas según el procedimiento del invento pueden encontrar aplicación para pintar y revestir substratos fibrosos como papel y cartón.

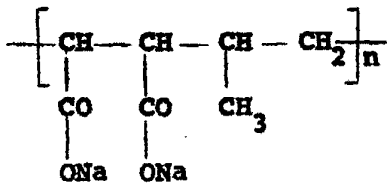
Las ventajas de las dispersiones de pigmento descritas residen en que, por la adición de los copolimerizados de MSA según el invento, la viscosidad de la dispersión, permanece constante al valor deseado a través de prolongado tiempo.

Además se ha comprobado que el valor pH de la dispersión no ejerce ninguna influencia esencial sobre la eficacia de los copolimerizados de MSA.

EJEMPLO 1

Dispersión I

Carbonato de calcio con la denominación "MILLICARB" en el plazo de 10 minutos se mezcló revolviendo en una solución acuosa, ajustada con NaOH a un valor pH de 9 del copolimerizado de anhídrido de ácido málico según el invento con la fórmula



y con una proporción de propileno-MSA de 1:1 y se homogeneizó durante otros 10 minutos. La dispersión así preparada tuvo un contenido de materia sólida de 55% de peso y contenía -

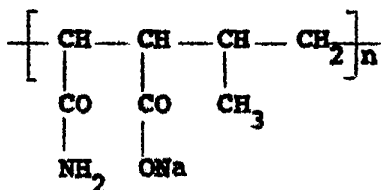
0,3% de peso del medio dispersante según el invento.

Dispersión II (Comparación)

Esta dispersión fue preparada como la dispersión I con la diferencia de que en lugar de la sal sódica de ácido maléico-propileno se empleó un medio dispersante en base de MSA-estirolo.

Dispersión III.

Arcilla de china con la denominación "SPS" se dispersó análogamente a la Dispersión I. Como sustancia según el invento se aplicó un copolimerizado de la fórmula



con una proporción de propileno-MSA de 1:1 en solución acuosa ajustada con NaOH a un valor pH de 9. La dispersión así preparada tuvo un contenido de materia sólida de 55% de peso y un contenido de medio dispersante de 0,3% de peso.

Dispersión IV (Comparación)

Esta dispersión se preparó con arcilla de china SPA, pero por otro lado se preparó como la Dispersión II.

De las Dispersiones I hasta IV se midió la viscosidad a 20°C.

La medición se efectuó inmediatamente después de la preparación, después de 1, 2 y 24 horas. Los resultados están contenidos en la siguiente tabla 1.

Viscosidad a 20°C (cP)	DISPERSION			
	I	II	III	IV
Después de la preparación	6	15	48	380
Después de una hora	7	16	50	557
Después de dos horas	7	16	50	4000
Después de 24 horas	7	sólido	50	sólido

Tabla 1

Puede observarse que las dispersiones I y III, preparadas en el sentido de este invento, han conservado su viscosidad durante el almacenaje, mientras que las dispersiones de comparación II y IV presentaron un fuerte aumento de la viscosidad.

Ejemplo 2

Se prepararon dispersiones análogamente a III y IV. El contenido de cuerpos sólidos importó 50,55 y 60% de peso. Las viscosidades medidas de estas dispersiones se reproducen en la Tabla 2.

DISPERSION	III			IV		
Contenido de cuerpos sólidos (%)	.50	55	60	50	55	60
Viscosidad a 20°C - (cP)	26	48	72	250	380	no medible

Tabla 2

EJEMPLO 3:

La Tabla 3 muestra la amplia independencia de las dispersiones según el invento respecto al valor pH. Se prepararon dis

persiones análogamente a III y IV y con NaOH se ajustó a valores pH de 8, 9 y 10.

DISPERSION	III			IV		
Valor pH	8	9	10	8	9	10
Viscosidad a 20°C	18	18	18	107	380	793

Tabla 3

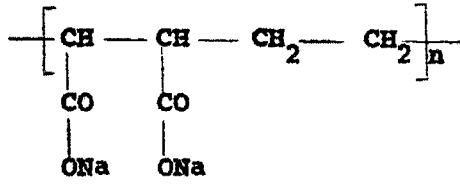
EJEMPLO 4:

La dispersión III con un contenido de 55% de peso de arcilla de china y 0,3% de peso del medio dispersante según el invento de semiamida de propileno-ácido maléico, se ajustó con NaOH al pH y se almacenó durante 520 horas a temperatura ambiente. La fig. 1 muestra el curso regular de la viscosidad de esta dispersión a través de la totalidad de plazo del tiempo de almacenaje e ilustra, por lo tanto, la eficacia de los copolimerizados de MSA en el sentido del presente invento.

EJEMPLO 5

Dispersión V

El carbonato de calcio en el plazo de 10 minutos se mezcló revolviendo en una solución acuosa ajustada con NH₄OH a un valor pH de 9 del copolimerizado de anhídrido de ácido maléico según el invento con la fórmula



y una proporción de etileno-MSA de 1:1 y se homogeneizó durante otros 10 minutos. La dispersión así preparada tuvo un contenido de materia sólida de 55% y contenía 0,2% de peso del medio dispersante según el invento.

Dispersión VI

Esta dispersión se preparó como la Dispersión V, conteniendo 0,3% de peso de medio dispersante.

Dispersión VII

Esta dispersión se preparó con 0,4% de peso de medio dispersante, pero por lo demás se preparó como la Dispersión V.

De las dispersiones V hasta VII se midió la viscosidad a 20°C. La medición se efectuó enseguida después de la preparación, después de 1, 2 y 24 horas. Los resultados están contenidos en la siguiente Tabla 4.

Dispersión	V	VI	VII
Contenido de medio dispersante (% de peso)	0,2	0,3	0,4
Viscosidad a 20°C (cP)	6	6	6
Después de la preparación			
después de 1 hora	7	6	6
después de 2 horas	7	6	6
después de 24 horas	8	6	6

Tabla 4

1 EJEMPLO 6

Dispersión VIII

5 Esta dispersión se preparó como la Dispersión I, con la diferencia de que en lugar de 0,3% de peso de la sal sódica de ácido maléico-propileno se aplicó una mezcla de 0,2% de peso de sal sódica de ácido maléico-etileno con 0,2% de peso de sal sódica de ácido maléico-propileno (junto con 0,4% de peso de medio dispersante).

10 La medición de la viscosidad se efectuó como en el Ejemplo 1 y los resultados están contenidos en la Tabla 5.

Dispersión	III
Viscosidad a 20°C (cP)	6
después de la preparación	6
después de 1 hora	7
después de 2 horas	7
después de 24 horas	8

15 Tabla 5

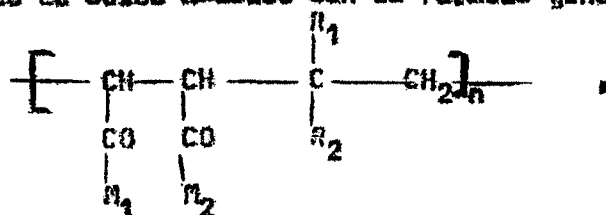
20 En el dibujo: La fig. única indica la curva de relación entre viscosidad y tiempo, significando A = la viscosidad (cP) y B el tiempo (horas)

25 La presente patente de invención recaerá sobre la siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1 - Procedimiento para la preparaci3n de dispersiones acuosas con estabilidad de viscosidad con pigmentos para masas de recubrimiento de papel, caracterizado porque copolimerizados de anh3drido de 3cido m3lfico con la f3rmula general



en que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y significan -H o -CH₃ y R₁ y R₂ son iguales y significan -O-metal de 3lcali u -ONH₄ o R₁ y R₂ est3n descritos y R₁ significa -NH₂ o a3inas inferiores y R₂ significa -OH, -O-metal de 3lcali, respectivamente -ONH₄ y n es un n3mero entero de 2 a 500, preferentemente de 5 a 300, se disuelven en agua, estas soluciones se ajustan con 3lcalis, preferentemente lej3a s3dica o amoniaco, a valores pH de 7 a 11, preferentemente de 9 a 10 y en estas soluciones se mezclan, revolviendo, los usuales materiales de relleno-pigmento en cantidades de 20 a 80% de peso, preferentemente de 50 a 70% de peso y seguidamente se homogeneizan, de modo que en las mas obtenidas dispersiones de pigmento est3n contenidas los copolimerizados de anh3drido de 3cido m3lfico en cantidades de 0,05 hasta 5,0% de peso, preferentemente de 0,2 a 0,5% de peso referido a la proporci3n de pigmento.

2 - Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizado porque propileno-3cido-m3lfico-semiamida, disuelta en agua, se ajusta con lej3a s3dica a un valor pH de 9 y en esta solu

1 ción se mezclan, revolviendo, los usuales materiales de relleno-pigmento y se homogenizan.

3 - Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas con estabilidad de viscosidad con pigmentos para masas de recubrimiento de papel.

5 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de doce hojas de texto foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y el plano que a la misma se acompaña.

10 Madrid, a 3 de Enero de 1978.

CARLOS ROEB
P. R.

Fco. Alfonso Sánchez

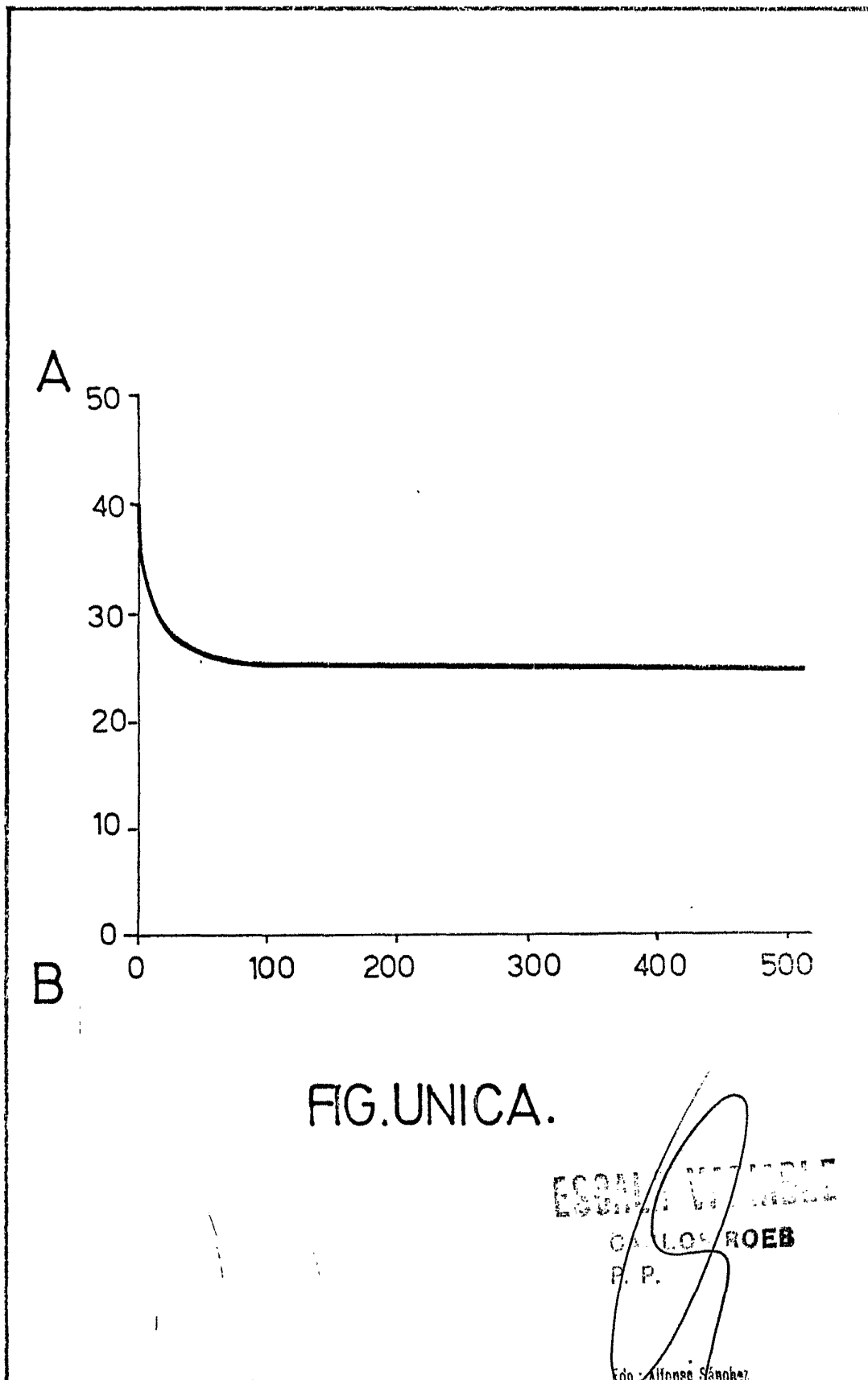
10

15

20

25

30



27.504.