

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19 ES	21	NUMERO	10 A1
		406409	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		27 ENE. 1978	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
P 27 03 418.0	28.1.77	Rep. Federal Alemana
P 27 53 693.2	2.12.77	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D 21H	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO DE PAPEL

71 SOLICITANTE (S)

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr. HANS-UWE SCHENCK., Dr. GUENTER HIRSCH

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones de recubrimiento de papel que contienen por 100 partes en peso de un pigmento finamente particulado, 5 a 25 partes en peso de un copolimerizado A con una temperatura de transición
5 vítrea de -40 a $+50^{\circ}\text{C}$ en forma de dispersiones acuosas y 0,1 a 10 partes en peso de por lo menos un polimerizado B a partir de un polimerizado de elevado peso molecular, soluble en agua.

Para la obtención de papeles de imprenta pintados se emplean,
10 como se sabe, preparaciones que constan esencialmente de un pigmento dispersado en agua, p.ej. caolín, carbonato de calcio o dióxido de titanio y un ligante. Mientras que en el pasado se solían usar exclusivamente productos naturales de elevado peso molecular, tales como almidón o caseína como ligante, hoy en día se procura
15 sustituir los productos naturales más y más, total o parcialmente por polimerizados sintéticos de elevado peso molecular en forma de dispersiones acuosas. Los ligantes a base de productos naturales tienen la desventaja de que no siempre se obtienen con la misma calidad, son sensibles frente a la infestación de microorganismos,
20 se tienen que desagregar mediante procedimientos complicados y dan aplicaciones quebradizas. Los ligantes a base de polímeros sintéticos de elevado peso molecular no tienen todas estas desventajas mencionadas de los naturales, pero no son del todo satisfactorios.

En la memoria de patente estadounidense 3 081 198 se describe el empleo de mezclas de una dispersión de polimerizado insoluble en álcali como ligante para recubrimientos de papel, que se emplean en un copolimerizado soluble en álcali que contiene incorporado 15 a 40% en peso de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

En lugar de la dispersión de polimerizado también se puede emplear un ligante a base de productos naturales. Usando estos ligantes en recubrimientos de papel se obtienen papeles pintados que no son suficientemente estables al agua. Además, las composiciones de recubrimiento de papel conocidas no se pueden aplicar en forma satisfactoria en instalaciones de pintado de marcha rápida.

La invención tuvo por cometido desarrollar un recubrimiento de papel que presentase una elevada retención de agua y que proporcionase papeles pintados de elevada resistencia al agua.

Esta tarea se resuelve con el procedimiento antes descrito, cuando el componente B se prepara polimerizando compuestos etilénicamente insaturados, hidrosolubles, en una emulsión agua en aceite.

Las combinaciones de ligante mencionadas proporcionan a las preparaciones de recubrimiento de papel una elevada retención de agua, de manera que se pueden aplicar fácilmente en las instalaciones de pintado tradicionales. Aún que el copolimerizado B es soluble en agua, se obtienen sorprendentemente papeles que son considerable-

mente más resistentes al agua que los papeles pintados con los recubrimientos conocidos.

5 Como copolimerizados A entran en consideración todos los ligantes sintéticos comerciales que se obtienen como dispersión acuosa. Los polimerizados tienen una temperatura de transición vítrea de -40 a +50°C. Algunos monómeros típicos que constituyen estos polímeros son, por ejemplo los ésteres acrílicos y metacrílicos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, ácidos mono y di-
10 carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, semiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, cloruro vinílico, cloruro de vinilideno, hidrocarburos etilénicamente mono o poliinsaturados, tales como etileno, propileno, butileno, 4-metilpenteno-1, estireno, butadieno,
15 isopreno y cloropreno, ésteres vinílicos, ácido vinilsulfónico, y ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados que se derivan de alcoholes polivalentes, p.ej. hidroxipropilacrilato o hidroxipropilmetacrilato.

20 Copolimerizados A apropiados se conocen por ejemplo de la publicación de solicitud de patente alemana DAS 11 00 450. Tales copolimerizados pueden contener junto con un éster acrílico también estireno y/o butadieno y/o acrilonitrilo, así como ácidos etilénicamente insaturados. En lugar de los ácidos se puede incorporar en los co-
25 polimerizados también otros compuestos hidrófilos polimerizables,

p.ej. monómeros conteniendo grupos hidroxilo, tales como hidroxipropilacrilato o hidroxipropilmetacrilato. Los ésteres acrílicos que se pueden emplear en la polimerización, pueden derivarse, por ejemplo, de alcoholes monovalentes con 1 a 12 átomos de carbono.

5 El contenido en éster acrílico en estos copolimerizados puede variar en un amplio margen, p.ej. entre 10 y 99%; o se pueden emplear los homopolimerizados de ésteres acrílicos. El contenido en ácidos etilénicamente insaturados en estos copolimerizados ascenderá, generalmente, a 10%, como máximo. Como ácidos etilénicamente insaturados entran en consideración sobre todo el ácido acrílico, metacrílico,
10 vinilsulfónico, acrilamido-propanosulfónico y el ácido itacónico.

Los polimetacrilatos tienen una composición análoga a los poli-acrilatos, pero en lugar del éster acrílico contienen un éster
15 metacrílico. Sin embargo, también es posible copolimerizar un éster acrílico y éster metacrílico conjuntamente con otros compuestos etilénicamente insaturados y emplear este copolímero como componente A de la combinación de ligante. Como comonómeros también entran en consideración, por ejemplo etileno o propileno.

20 Como copolimerizados A se prestan, además, los copolimerizados de butadieno y estireno. Estos contienen 20 a 60% en peso de butadieno y 40 a 80% en peso de estireno y/o acrilonitrilo. También pueden
25 contener otros comonómeros, p.ej. ésteres de ácidos etilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono y, en caso dado, hasta 10%

en peso de otros compuestos etilénicamente insaturados, copolimerizables, tales como ácido acrílico, metacrílico, maléico, crotonico y fumárico. Los polimerizados de este tipo, así como también los poliacrilatos se conocen p.ej. de la memoria de patente alemana
5 1 546 316. Algunos copolimerizados de estireno-butadieno apropiados que contienen, incorporados por polimerización, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o bien el semiéster de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado como componente A también están descritos en la DAS 12 21 748.

10

Como copolimerizado A para los recubrimientos de papel de la invención entran en consideración, además, los polimerizados que se derivan de ésteres vinílicos, p.ej. del tipo del acetato de vinilo o propionato de vinilo, así como hidrocarburos polimerizables,
15 p.ej. etileno o propileno. Sean mencionados, por ejemplo, los copolimerizados a partir de ésteres vinílicos con éster acrílico y/o éster metacrílico y/o acrilonitrilo, así como con otros compuestos hidrófilos, polimerizables, p.ej. ácidos etilénicamente insaturados o monómeros conteniendo grupos hidroxilo. Los copoli-
20 merizados también pueden contener incorporados otros compuestos etilénicamente insaturados, tales como acrilamida, N-metilolacrilamida, N'-metilolmetacrilamida, cloruro de vinilo o de vinilideno. Copolimerizados de éster vinílico apropiados se conocen, por ejemplo, de la memoria de patente alemana 1 264 945. También se pueden em-
25 plear los homopolimerizados de ésteres vinílicos.

Los polimerizados B son solubles en agua y tienen un elevado peso molecular. Se preparan polimerizando compuestos etilénicamente insaturados, hidrosolubles en una emulsión agua en aceite. Un procedimiento para la preparación de dichos polimerizados se describe, por ejemplo en la memoria de patente alemana 1 089 173. Los monómeros etilénicamente insaturados se disuelven en agua y se polimerizan en una dispersión agua en aceite. Como fase oleica exterior, continua de la dispersión agua en aceite entran en consideración, por ejemplo, los hidrocarburos hidrófobos, tales como fracciones de gasolina, hidrocarburos clorados, tales como percloroetileno ó 1,2-dicloroetano. La proporción que corresponde a la fase acuosa dispersada está comprendida entre 30 y 70% de la emulsión, pero también puede ser mayor ascendiendo a 90% en peso, como máximo. Algunos monómeros hidrosolubles apropiados son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, metacrílico o itacónico, las aminas correspondientes, por ejemplo acrilamida y metacrilamida y las sales de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados mencionados. Los monómeros mencionados se pueden polimerizar solos o mezclados, de manera que se obtienen copolimerizados a partir de, por ejemplo acrilamida y ácido acrílico. En la polimerización de los monómeros hidrosolubles, etilénicamente insaturados se pueden emplear como comonómeros, por ejemplo vinilbencenosulfonatos, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, así como en grado inferior hasta aproximadamente un

20% en peso de compuestos etilénicos tan sólo parcialmente solubles en agua, tales como el éster de ácido acrílico o metacrílico, así como acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

5 También resulta ventajoso aumentar el peso molecular de los polimerizados hidrosolubles, incorporándoles compuestos que llevan varios enlaces dobles etilénicamente insaturados mediante una ligera reticulación. Para reticular los polimerizados ligeramente, se adiciona en la polimerización de los monómeros 0,1 a 0,5% en peso, referido
10 a la mezcla monómera, de un monómero con por lo menos dos enlaces dobles olefínicamente insaturados, por ejemplo etilendivinilurea, divinildioxano, metilenbisacrilamida, etilenbisacrilamida, propileno-bisacrilamida, alilacrilato, metilmetacrilato, dialilmalonato, diviniléter, glicoldiacrilato y polialquilpoliéteres de alcoholes
15 polivalentes, p.ej. trimetilolpropano, trialiléter o polialil-sacarosa.

Se obtienen, entonces, copolimerizados con pesos moleculares especialmente elevados. Los pesos moleculares de los polimerizados B hidrosolubles de la mezcla de ligante están comprendidos entre 100 000
20 y 20 millones, preferentemente entre 1 y 20 millones.

La solución acuosa de monómeros en el aceite de hidrocarburo se polimeriza según procedimientos conocidos a una temperatura de
25 entre 5 y 120°C. Con el fin de dispersar la solución acuosa de

monómeros en el aceite de hidrocarburo se emplean los emulsificantes
agua en aceite conocidos, p.ej. monoestearato de sorbitano, mono-
oleato de sorbitano, glicerínéster, cuyos componentes ácidos se
derivan de ácidos carboxílicos con 14 a 20 átomos de carbono;
5 ftalato sódico de cetilestearilo, o emulsificantes, tal y como se
describen en la DOS 25 36 537.

Estos emulsificantes tienen un valor HLB de 8, como máximo. Por
valor HLB se entiede la balanza hidrófila-lipófila del emulsionante,
10 es decir el equilibrio del tamaño y de la fuerza de los grupos
hidrófilos y lipófilos en el emulsificante. Una definición de este
término se encuentra, por ejemplo, en "Das Atlas HLB-System", Atlas
Chemie GmbH, EC 10, G, julio 1971, y "Classification of Surface
Active Agents by HLB", W.C. Griffin, Journal of the Society of Cos-
15 metic Chemists, página 311 (1950).

Estos emulsificantes están contenidos en la dispersión terminada
en un 0,1 a 30, preferentemente 1 a 10% en peso.

20 Además se puede adicionar a la emulsión agua en aceite a polimerizar
un reticulante cuyo valor HLB es mayor que 10. Aquí se trata esen-
cialmente de productos hidrófilos, solubles en agua, tales como
alquilfenoles etoxilados, dialquilésteres de sulfosuccinatos sódicos,
en los cuales el grupo alquilo posee por lo menos 3 átomos de carbono,
25 jabones que se derivan de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de car-

bono, sales alcalinas de alquilsulfatos o alquenilsulfatos con
10 a 26 átomos de carbono. Preferentemente se emplean nonil-
fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 6 a 20, resinas de
nonilfenolformaldehído etoxiladas cuyo grado de etoxilación
5 asciende a 6 a 20, dioctilésteres de sulfosuccinatos sódicos y
octilfenolpolietoxietanol.

Para preparar las dispersiones agua en aceite se puede agregar
el reticulante con el valor HLB superior a 10 a la fase acuosa, al
10 hidrocarburo líquido o también a la emulsión monómera lista. En
una forma de realización preferida del procedimiento se disuelven
y se suspenden el reticulante y el emulsificante agua en aceite en
el hidrocarburo líquido que sirve de fase exterior de la dispersión.

15 Esta mezcla junto con la solución acuosa monómera se transforma
ahora, por ejemplo bajo agitación, en una emulsión agua en aceite.
El orden de adicionar los componentes a la preparación de polimeriza-
ción no es crítico. Solamente es esencial que el reticulante con
un valor HLB mayor que 10 se adicione, en caso de emplearlo, antes
20 de la polimerización.

Los monómeros se polimerizan en presencia de los iniciadores de
polimerización usuales, por ejemplo se emplean peróxidos, tales
como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo, hidropéroxidos,
25 peróxido de hidrógeno, compuestos azo, tales como azoisobutiro-

nitriilo, y catalizadores redox. La temperatura de polimerización depende del iniciador empleado y puede variar en un amplio margen, por ejemplo entre 5 y 120°C.

5 Por regla general se polimeriza bajo presión normal y a temperaturas de entre 40 y 80°C, cuidándose de que los componentes estén bien mezclados. Los monómeros se polimerizan prácticamente por completo.

10 La dispersión agua en aceite lista consta en un 30 a 90% de una fase acuosa. La fase acuosa contiene prácticamente todo el polimerizado. La concentración de polimerizado en un fase acuosa asciende a 20 a 60% en peso. El reticulante con un valor HLB por encima de 10 que puede emplearse está contenido en un 0,1 a 10% en peso, referido a toda la dispersión. La fase exterior continua de la dispersión
15 polímera agua en aceite constituye un 10 a 70% en peso de toda la dispersión.

Preferentemente, se emplearán como polimerizados B los homopolimerizados de sales alcalinas o amónicas del ácido acrílico y acrilamid
20 los copolimerizados a partir de 5 a 95% en peso de acrilamida y 95 a 5% en peso de sales alcalinas o amónicas del ácido acrílico.

En todo caso es esencial que los polimerizados B se preparen según el proceso de polimerización en emulsión de agua en aceite, y que
25 se incorporen en esta forma junto con los copolimerizados A en los

recubrimientos de papel. Los polimerizados B en forma de la
dispersión agua en aceite son relativamente poco viscosos, entre
100 y 5000 mPa . s. Por lo tanto, son fáciles de manejar. Al elaborar-
los con los vehículos sintéticos hidrosolubles (copolimerizado A),
5 los polimerizados B ajustan la viscosidad de los recubrimientos de
papel. Los polimerizados B incorporados en forma de dispersión
auga en aceite actúan como espesantes, aumentan la capacidad de
retensión de las composiciones de recubrimiento y proporcionan al
papel propiedades más favorables, especialmente una mejor estabilidad
10 al agua. Los efectos descritos ya se logran cuando se emplean canti-
dades relativamente reducidas en polimerizado B, p.ej. basta un
0,1 a 10% en peso del producto sólido, preferentemente un 0,2 a
3% en peso en polimerizado hidrosoluble en forma de dispersión
agua en aceite, referido al peso del pigmento para mejorar la calidad
15 de las composiciones de recubrimiento y del papel.

Los recubrimientos de papel de la invención contienen 5 a 25% en
peso, referido en cada caso al pigmento, en copolimerizado A y
0,1 a 10% en peso de polimerizado B en forma de dispersión agua
20 en aceite. Estas combinaciones de polimerizados constituyen ex-
celentes ligantes para recubrimientos de papel. Para la obtención
de los recubrimientos de papel de la invención se mezclan los poli-
merizados A y B en forma conocida con cargas o bien pigmentos.
Algunas cargas apropiadas son, sobre todo, los minerales de
25 arcilla, carbonatos de calcio, pigmentos de calcio-aluminio o

dióxido de titanio. En caso dado se puede adicionar a los recu-
brimientos de papel también otros agentes auxiliares, por ejemplo
álcali, tales como hidróxido sódico, hidróxido de potasio o amoníaco,
o también pigmentos blancos a base de productos de condensación
5 insolubles en agua de urea-formaldehído u otros auxiliares de papel
conocidos, tales como urea, melamina o resinas de formaldehído.

El orden de mezclar los componentes de la composición de recu-
brimiento no es decisivo; sin embargo resulta favorable adicionar
10 el copolimerizado B al final a la preparación.

La invención se ilustrará a base de los siguientes ejemplos. Las
partes indicadas en los ejemplos son partes en peso. Los valores K
de los polimerizados se determinaron según H. Fikentscher, Cellulose-
15 chemie 13, 58-64 y 71-74 (1932) en solución acuosa de 5% de sal
común a una temperatura de 25°C; $K = k \cdot 10^3$.

Obtención de los polimerizados B hidrosolubles

20 Polimerizado B 1

En un recipiente dotado de agitador, termómetro y una entrada y
salida para nitrógeno se mezclan los siguientes componentes:
347 partes de una mezcla de 84% de hidrocarburos alifáticos, satura-
dos y 16% de hidrocarburos nafténicos (punto de ebullición de la
25 mezcla 192 - 254°C), 53,3 partes de monooleato de sorbitano y

20 partes de nonilfenol etoxilado (grado de etoxilación 8 a 12). Se
agrega una solución de 133,6 partes de acrilamida y 59 partes de
ácido acrílico en 389,4 partes de agua, cuyo valor pH se ajusta
a 8,0 adicionando 18 partes de hidróxido sódico, y se emulsiona la
5 solución acuosa en aceite de hidrocarburo. A continuación, se intro-
duce en el curso de 30 minutos nitrógeno en la mezcla y se calienta
ésta dentro de 15 minutos a una temperatura de 60°C. A esta tempera-
tura se agrega una solución de 0,212 partes de 2,2'-azo-bis-isobutiro-
nitrilo que está disuelto en un poco de acetona. Cuando se ha calen-
10 tado la mezcla durante 3 horas a 60°C, la polimerización está
terminada. Se obtiene una dispersión agua en aceite que es exenta
de coágulo y estable a la sedimentación, y que consta de 35% de
acrilamida y 65% de acrilato sódico. La dispersión se emplea como
espesante con propiedades de coligante en recubrimientos de papel.
15 El valor K del polimerizado es de 247,5.

Polimerizado B 2

Se procede como en el ejemplo 1 disolviendo 10 partes de un nonil-
fenol 8 a 12 veces etoxilado y 40 partes del emulsificante descrito
20 en el ejemplo 1 de la DOS 25 36 597, en 220 partes de una mezcla
de 84% de hidrocarburos alifáticos saturados y 16% de hidrocarburos
nafténicos (margen de ebullición de esta mezcla 192 - 254°C). A esta
mezcla se agrega una solución de 285 partes de ácido acrílico en
128 partes de agua que se ha ajustado con 285 partes de amoníaco
25 acuoso al 22,5% a pH 7,0 y que se ha mezclado con 0,4 partes de

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y 0,01 partes de propilenbisacrilamida.

La fase orgánica y la solución acuosa se mezclan agitando intensivamente, de manera que se obtiene una emulsión agua en aceite. A continuación, se introduce nitrógeno durante 30 minutos en la emulsión y se calienta ésta dentro de 15 minutos a una temperatura de 70°C. A esta temperatura se agrega una solución de 0,212 partes de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo que se halla disuelta en un poco de acetona y se mantiene la mezcla 3 horas a 70°C. Resulta una dispersión agua en aceite libre de coágulo y estable a la sedimentación.

La viscosidad de la solución acuosa al 0,3% preparada mediante adición de agua desmineralizada (referido al polímero) asciende a 1150 mPa . s (viscosímetro Brookfield 20 rev/min, 20°C RV 2).

Ejemplo 1

Se prepara un recubrimiento de papel apropiado para obtener papel y para impresiones offset, distribuyendo finamente con la ayuda de un agregado de distribución potente, 80 partes de arcilla de estucado y 20 partes de un pigmento de carbonato cálcico en suspensión acuosa al aprox. 66%, empleando 0,2 partes de sosa cáustica y 0,3 partes de un dispersante comercial. A la suspensión de pigmento se agregan 12 partes (referido al contenido sólido) de una dispersión acuosa de un copolimerizado A a partir de 50% de

n-butilacrilato y 50% de estireno (temperatura de transición vítrea entre 20 y 30°C). A esto se agrega agitando intensivamente 0,5 partes (referido al contenido sólido) de la dispersión de agua en aceite B 1 y se ajusta el contenido sólido de la pasta de estucado mediante
5 adición de agua a aprox. un 58%. El valor pH de la pasta de estucado se ajusta con sosa cáustica a 8,5. Al cabo de un tiempo de mezclado de 15 minutos se puede aplicar el recubrimiento de papel, p.ej. con una máquina de recubrimiento con rasqueta. Las propiedades de la pasta y del papel pintado con la misma pueden apreciarse en
10 la tabla.

Ejemplo 2

Se prepara una composición para la obtención de cartón pintado según las indicaciones del ejemplo 1, mezclando la suspensión de pigmento
15 allí descrita con 15 partes, referido al contenido sólido de la dispersión, de un copolimerizado de butadieno-estireno comercial (48% de butadieno y 48% de estireno, temperatura vítrea 0 - +15°C) como copolimerizado A, y agregando agua hasta que el contenido sólido de la mezcla sea de un 43%. A continuación, se agregan 0,7 partes,
20 referido al contenido sólido, del polimerizado B 2 en forma de la dispersión agua en aceite. Ahora se ajusta el valor pH a 8,5 y se homogeneiza la mezcla 15 minutos. Se obtiene una pasta de estucado que puede aplicarse sin problemas con un labio soplador o rodillo dosificar. Las propiedades de la pasta y del cartón pintado con la
25 misma pueden apreciarse en la tabla.

Ejemplo 3

Para obtener un recubrimiento de papel apropiado para el hueco-grabado se mezcla una suspensión pigmentaria al 66% a partir de 100 partes de arcilla de estucado, 0,2 partes de sosa cáustica y 0,3 partes de un dispersante comercial, con 6 partes de un ligante sintético comercial como copolimerizado A a partir de un 50% de n-butilacrilato y un 50% de vinilacetato (temperatura vítrea -20 a +25°C). La viscosidad del recubrimiento se ajusta agregando 0,35 partes, referido al contenido sólido, del polimerizado B 2 en forma de dispersión agua en aceite. Mediante la adición de agua se ajusta el contenido sólido del recubrimiento a un 59% y el valor pH a 9. Al cabo de un tiempo de mezclado de 15 minutos se puede aplicar el recubrimiento de papel sin problema en una máquina de recubrimiento con rasqueta. Los resultados figuran en la tabla.

15

Ejemplo 4

Para obtener una pasta de estucado para papel pintado se dispersan 90 partes de arcilla de estucado y 10 partes de un pigmento de dióxido de titanio en suspensión acuosa al 66% con la ayuda de 0,2 partes de sosa cáustica y 0,4 partes de un dispersante comercial. A continuación, se agregan 13 partes, referido al contenido sólido, de un copolimerizado A que consta de aprox. un 50% de n-butilacrilato y aprox. 50% de estireno (temperatura vítrea 20 a 30°C).

25 La pasta se espesa añadiendo 0,8 partes, referido al contenido

sólido, del polimerizado B 2 en forma de dispersión agua en aceite y se homogeneiza la mezcla. Mediante adición de agua y sosa cáustica se ajusta el contenido sólido de la pasta a un 54% y el valor pH a 9. Al cabo de un tiempo de mezclado de 15 minutos se puede aplicar
5 la pasta de estucado sin problema con rodillos o rasquetas de satinado. La viscosidad de la pasta de estucado es de 1690 mPa . s, la retención de agua asciende a 93 seg.

En los ejemplos comparativos 1 a 3 se preparan los recubrimientos
10 que corresponden a los ejemplos 1 a 3, con la diferencia de que como polimerizado B 1 ó B 2 se usa en cada caso un copolimerizado cuya composición corresponde al copolimerizado descrito en los ejemplos pero que se ha preparado por polimerización de los monó-
meros en solución acuosa. En las tablas se observa que las pastas
15 de estucado obtenidas con la combinación de ligante de la invención presentan una retención de agua sorprendentemente mejorada.

La retención de agua se indica en las tablas en segundos. Representa el tiempo la fase acuosa de la pasta colorada con un colorante
20 rojo haya penetrado en un grado tal a través de un filtro de cinta azul que su remisión medido con un fotómetro (filtro 4) haya bajado a un 40% de la remisión original. En el ejemplo
comparativo 4 se prepara una pasta de estucado según la prescrip-
ción arriba indicada, pero en lugar de la dispersión agua en aceite
25 del polimerizado B se emplea un copolimerizado obtenido por poli-

merización en solución que consta de aprox. un 80% de butilacrilato y aprox. un 40% de ácido acrílico. La pasta tiene una viscosidad de 1540 mPa . s y una retención de agua de 65 seg.

5 En la tabla 1 se indican las propiedades de las pastas de estucado y algunas propiedades del papel recubierto. Se observa que los recubrimientos de papel de la invención dan valores considerablemente mejores de resistencia al arrancamiento en mojado.

10 Estos valores se miden de la siguiente forma:

Preparación de los papeles y del cartón:

El papel o cartón a ensayar se cuelgan cada uno separadamente y se climatizan durante 24 horas. Las tiras dimensionadas 35 x 3 cm
15 se cortan en sentido longitudinal al rollo de papel. Las tiras de ensayo han de cortarse de diferentes partes a lo ancho del rollo. Para la climatización, las tiras no deberán estar colocadas una encima de otra.

20 Aparato de ensayo:

El ensayo de resistencia al arrancamiento en mojado se realiza con el aparato comprobador IGT modelo AC 2.

Color de arrancamiento:

25 Se emplean colores de imprenta de la casa Lorilleux. El color tiene

que estar adaptado a la tendencia al arrancamiento de los papeles o del cartón. Normalmente se obtienen buenos resultados con el color Lorilleux 3804 vert.

5 Realización del ensayo de arrancamiento en mojado:

La tira de papel o cartón se sujeta como en el ensayo de resistencia al arrancamiento en seco sobre el segmento circular del aparato IGT.

10 Sobre el eje del disco superior se coloca un disco presionador de una anchura de 3,2 cm y sobre el eje del disco presionador inferior un disco colorado de 2 cm de ancho. A continuación, se gira el segmento circular con las tiras sujetadas en posición de arrancamiento. En ambos discos se ajusta una presión de 70 kp. Ahora se gotea 0,2 cm³ de agua entre el segmento circular con las tiras de ensayo sujetadas y el disco superior y se comienza inmediatamente a
15 arrancar con velocidad constante que está ajustada a entre 18 y 40 cm/s, ya que de otra forma el tiempo de acción del agua es demasiado corto.

20 Cuando no hay ningún arrancamiento bajo estas condiciones hay que tomarse un color de arrancamiento más severo.

La distancia entre los dos ejes de disco es de 7 cm; esto equivale, dada una velocidad de arrancamiento de 18 ó 40 cm/s, a un tiempo
25 de acción de 0,39 ó 0,17 segundos.

Cuando la distancia entre los dos discos de una máquina asciende a 1 m y cuando marcha con 100 m/min, esto corresponde a un tiempo de acción de 0,6 segundos.

5 Evaluación:

En este proceso se moja la última mitad de la tira antes de imprimirla. Cuando la resistencia al arrancamiento en mojado no es satisfactoria con el color de arrancamiento y la velocidad elegida, la parte de la tira que se ha mojado presenta un arrancamiento. Las diferentes tiras se evalúan subjetivamente, comparándolas entre sí.

Otra posibilidad de evaluación consiste en emplear un densímetro.

15 Para ello se mide la intensidad de color de la tira ensayada obteniéndose un valor D (= densidad de color) que viene determinado por la resistencia al arrancamiento del papel o cartón. Como valor comparativo de toma el valor medido en una tira colorada con el color de ensayo en el tono lleno.

20

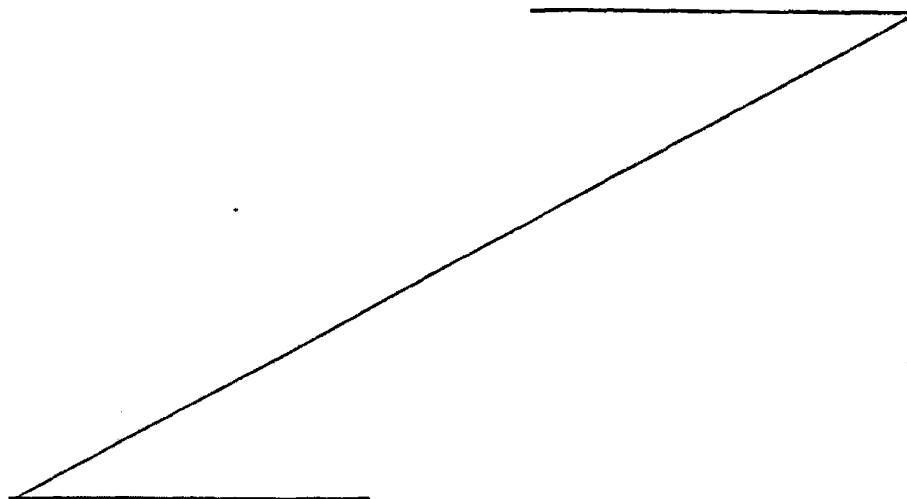
25

Tabla 1

Propiedades	Ej.1	Ej.comp.1	Ej.2	Ej.comp.2	Ej.3	Ej. comp.3	Ej.4	Ej.comp.4
a) pasta de estucado								
viscosidad [mPa . s]	1312	1045	460	380	1140	1070	1690	1540
retención de agua [seg]	106	36	48	33	61	23	93	65
b) papel pintado								
ensayo de arranca- miento en mojada [D]	0,89	0,38	0,47	0,36	-	-	0,66	0,38
absorción de color. [%]	24,4	24,0	20,3	17,7	45,7	42,3	25,6	21,7

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de composicio-
nes de recubrimiento de papel, caracterizado porque comprende
las etapas de polimerizar compuestos etilenicamente insatura
dos, solubles en agua, en forma de una emulsión agua-en-acei
te en presencia de emulgentes y de iniciadores de polimeriza-
ción, a temperaturas de hasta 120°C; y combinar de 0,1 a 10
partes en peso, referido al polimerizado sólido -polimerizado
B- de la dispersión polimera obtenida con 100 partes en peso de
10 un pigmento finamente dividido y 5 a 25 partes en peso de un
copolimerizado A con una temperatura de transición vítrea de
-40 a +50°C en forma de una dispersión acuosa.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque como compuestos etilenicamente insaturados se
polimerizan ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados en
C₃ a C₅ y/o sus amidas en forma de una emulsión agua-en-acei
te.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque los compuestos etilenicamente insaturados,
solubles en agua en forma de una emulsión agua-en-aceite, se
polimerizan además en presencia de 0,01 a 5 por ciento en peso,
referida a la mezcla monómera, de monómeros con al menos 2
dobles enlaces etilenicamente insaturados.

25 4.- Procedimiento para la obtención de composicio-
nes de recubrimiento de papel, tal y como queda sustancialmen
te descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 29 NOV 1978

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ASECA Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

