

20 FEB. 1979

ES 11 21 22

NUMERO	472215
FECHA DE PRESENTACION	31.JUL.1978

A1



ESPAÑA

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:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 41606/76	6.10.76	G. Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L; B32B; D21H	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 462.920
------------------------	--	---

24 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION PARA REVESTIR PAPEL, CARTON Y SUSTRATOS SIMILARES"
--

71 SOLICITANTE (S) DOVERSTRAND LIMITED
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Temple Fields, Harlow, Essex, Inglaterra
---

72 INVENTOR (ES) Basil Alexander Ripley-Duggan y Mohinder Singh Mahil
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.504)
---

POOR QUALITY

Este invento se refiere a un látex copolímero y a una composición que comprende el látex copolímero como uno de sus ingredientes para empleo en papel de revestimiento, cartón y sustratos similares, especialmente aquellos que comprenden fibras de celulosa naturales.

En esta memoria, por conveniencia, se hará referencia al papel como el sustrato que ha de revestirse y también se hará referencia al revestimiento de papel y a las composiciones de revestimiento de papel. Ha de entenderse que, en el contexto de la presente memoria, dichas referencias incluyen no solamente papel, sino también cartón, y sustratos similares, especialmente aquellos que comprenden fibras de celulosa naturales.

El empleo de látices de polímeros de peso molecular elevado como aglutinantes para pigmentos en composiciones de revestimiento de papel es bien conocido, siendo una clase particularmente útil de látices de polímeros de peso molecular elevado aquella que comprende copolímeros de estireno y butadieno. Dichos copolímeros contienen generalmente unidades monómeras copolimerizables adicionales seleccionadas de, por ejemplo ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácidos acrílico, metacrílico, fumárico o itacónico, acrilonitrilo, ésteres o amidas de ácido acrílico o metacrílico, y otros monómeros.

Los látices de polímeros de peso molecular elevado de este tipo se prefieren frecuentemente a otros látices polímeros de peso molecular elevado para empleo como aglutinantes de revestimiento de papel debido a que proporcionan una pauta de comportamiento aceptable respecto a numerosas propiedades de importancia en los revestimientos

de papel, tanto respecto a los procedimientos de revestimiento empleados para revestir el sustrato como a la calidad del producto revestido resultante. Propiedades de importancia en el procedimiento de revestimiento incluyen es-  
5 tabilidad química, que permite una variedad de pigmentos, electrolitos, agentes dispersantes, espesadores y similares para ser mezclados con el látex sin un aumento indebido de la viscosidad durante la mezcla o en almacenamiento sub-  
siguiente, y estabilidad mecánica, que permite al látex  
10 ser transportado y bombeado, y para las composiciones de revestimiento que contienen el pigmento ser aplicados a una variedad de papel, cartón y sustratos similares a las velocidades de revestimiento elevadas típicas de la tecnología de revestimiento de papel actual, sin desestabilización como se pone de manifiesto por ejemplo, por la for-  
15 mación de coágulos o acumulación de residuos indeseables en la maquinaria de revestimiento.

Las propiedades de importancia respecto al su-  
trato revestido incluyen alta resistencia al arranque de  
20 fibras de superficie tanto en seco como en húmedo, un equilibrio deseable de receptividad de la tinta y mantenimiento de la tinta, y si así se requiere, la posibilidad de la provisión de brillo relativamente fuerte sobre la superficie del sustrato revestido, como por ejemplo por  
25 calandrado.

Por "resistencia al arranque de fibras de la su-  
perficie" se entiende la capacidad del sustrato revestido  
para resistir la aplicación durante los procedimientos  
de impresión, de tintas de impresión viscosas a la super-  
30 ficie del sustrato revestido, empleando máquinas de impre-

sión de velocidad elevada. La inadecuada resistencia al arranque de fibras de la superficie se manifiesta por interrupción del revestimiento durante el procedimiento de impresión.

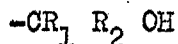
5 Aunque la adecuada resistencia al arranque de fi  
bras de la superficie puede obtenerse frecuentemente por  
el empleo como aglutinantes de pigmento de látices de copo  
límero de estireno/butadieno de la técnica anterior, esto  
10 ha sido posible generalmente sólo por el empleo de propor  
ciones relativamente elevadas de dichos látices en compo  
siciones de revestimiento de papel, dando como resultado  
un coste elevado de materia prima para dichos revestimien  
tos.

15 Sería deseable proporcionar látices que den una  
resistencia al arranque de fibras de la superficie en seco  
y húmedo significativamente mayor que los de la técnica  
anterior, bien para permitir el empleo de velocidades de  
impresión más rápidas, o para hacer posible una reducción  
20 en la proporción del látex empleado como aglutinante en  
relación con la cantidad de pigmento en las composiciones  
de revestimiento, por razones obvias de economía.

De acuerdo con un aspecto del presente invento  
se proporciona un látex de un copolímero, que comprende,  
25 por 100 partes totales en peso, de 35 a 65 partes en peso  
de unidades de estireno copolimerizado, de 30 a 60 partes  
en peso de unidades de 1,3-butadieno copolimerizado, de  
2 a 25 partes en peso de unidades de acrilonitrilo o meta  
crilonitrilo copolimerizado, de 0,25 a 10 partes en peso  
de unidades copolimerizadas de un monómero de hidroxial-  
30 cohilo (como se define a continuación), y de 0 a 5 partes

en peso de unidades copolimerizadas de un ácido carboxílico copolimerizable insaturado.

La expresión "monómero de hidroxialcoholo" se emplea en la presente memoria para significar un monómero etilénicamente insaturado capaz de copolimerización con estireno y/o butadieno y que contiene un grupo de la fórmula general:



en la que  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo de  $C_1$  a  $C_{12}$ . Ejemplos de dichos monómeros que contiene hidroxilo incluyen acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-metilolacrilamida, N-t-butil-N-metilolacrilamida, N-octil-N-metilolacrilamida, derivados hidroximetilados de diacetona-acrilamida, p-hidroximetil-estireno, alcohol alílico y similares.

Preferiblemente el copolímero del presente látex comprende, por 100 partes en peso totales, de 40 a 60 partes en peso de unidades de estireno copolimerizado, de 35 a 55 partes en peso de unidades de 1,3-butadieno copolimerizado, de 4 a 15 partes en peso de unidades de acrilonitrilo o metacrilonitrilo copolimerizado, de 1 a 5 partes en peso de unidades de monómero de hidroxialcoholo copolimerizado, y de 1 a 3 partes en peso de unidades de ácido carboxílico copolimerizable insaturado copolimerizado.

Se considera que, además de los monómeros antes indicados, pueden incluirse, hasta 20% de otros monómeros copolimerizables, en el copolímero, incluyendo ésteres de ácidos acrílico, metacrílico, fumárico, maleico e itacóni

co, estirenos sustituidos tales como alfa-metilestireno o viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno, acrilamida y metacrilamida.

5 Los ácidos carboxílicos copolimerizables que pueden utilizarse en el látex presente incluyen ácidos acrílico, metacrílico, fumárico e itacónico, prefiriéndose generalmente los ácidos acrílicos.

10 Un aspecto esencial del presente látex es el empleo de un monómero de hidroxialcoholo junto, bien con acrilonitrilo o metacrilonitrilo en la preparación del copolímero que se prepara preferiblemente por procedimientos convencionales de polimerización por emulsión. Se ha observado que en algunos casos pueden alcanzarse pequeños

15 grados de mejora en la resistencia al arranque de fibras de la superficie de las composiciones del revestimiento de papel por empleo como aglutinantes de látices del copolímero de estireno/butadieno carboxilado que contiene unidades copolimerizadas bien de un monómero de hidroxialcoholo o acrilonitrilo, pero dichas mejoras, cuando realmente

20 existen, son mucho más pequeñas que la mejora en la resistencia al arranque de fibras de la superficie alcanzable por el empleo de los presentes látices. Además las composiciones de revestimiento de papel basadas en látices del

25 copolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo carboxilado que no contienen monómeros de hidroxialcoholo, generalmente muestran un grado especialmente elevado de absorbancia de la tinta que, aunque útil en ciertos contextos, no es generalmente deseable.

30 Los presentes látices de copolímeros hacen posi-

5 ble la formulación de composiciones de revestimiento de pa-  
pel que no sólo tienen resistencia al arranque de fibras  
de la superficie significativamente mejoradas, sino que  
tienen también características de absorbanza de la tinta  
que puede variar entre límites bastante amplios dependien-  
do de las proporciones exactas de unidades copolimerizadas  
de monómero de hidroxialcoohilo y de acrilonitrilo o meta-  
crilonitrilo. Se entenderá que la absorbanza de la tinta  
puede también regularse por otros parámetros ajustables  
10 de la composición de revestimiento de papel, incluyendo  
el diámetro medio de partícula del látex y la proporción  
de las unidades copolimerizadas del butadieno.

15 Los presentes látices de copolímero pueden prepa-  
rarse por procedimientos de polimerización por emulsión  
convencionales, y dichos látices pueden contener además  
de los monómeros, otros ingredientes convencionales tales  
como tensioactivos, iniciadores de polimerización, modifi-  
cadores del peso molecular, dispersantes, tampones, deses-  
pumantes y similares. Los procedimientos de polimerización  
20 apropiados y los ingredientes serán familiares para aque-  
llos expertos en la práctica de la polimerización por emul-  
sión.

25 De acuerdo con otro aspecto del presente invento  
se proporciona una composición para revestir papel, cartón  
y sustratos similares, que comprende una dispersión acuosa  
de uno o más pigmentos y un látex del presente invento  
como aglutinante para el (los) pigmento(s).

30 En general, las presentes composiciones de reves-  
timiento contendrán un látex de copolímero del tipo antes  
descrito como aglutinante para una dispersión de pigmentos

tal como por ejemplo arcilla o Blanco Satin y pueden contener adicionalmente agentes dispersantes tales como pirofosfato tetrasódico, coloides solubles en agua y/o agentes espesantes tales como poliacrilato de sodio, carboximetilcelulosa de sodio, látices acrílicos carboxilados solubles en álcalis, desespumadores, tampones de pH, resinas termoreactivas tales como condensados de melamina-formaldehído, y otros materiales familiares para los expertos en la práctica del revestimiento de papel. Además los presentes látices de polímeros de elevado peso molecular no necesitan necesariamente ser el único aglutinante de pigmento presente en la formulación de revestimiento de papel y pueden estar incluidos más aglutinantes, como por ejemplo látices de polímeros de elevado peso molecular de la técnica anterior, almidón, caseína, alcohol polivinílico, y similares. Sin embargo, con el fin de derivar los beneficios técnicos o económicos completos de los presentes látices, la proporción de dichos aglutinantes adicionales debe ser pequeña y preferiblemente deben omitirse.

El invento se ilustrará además a continuación por los ejemplos siguientes.

#### Ejemplos 1 a 5

Se prepararon una serie de látices por polimerización por emulsión que tiene composiciones monómeras como se recoge en la Tabla 1.

Estos látices se emplearon como aglutinantes en composiciones de revestimiento de pigmentos empleando la formulación siguiente.

Partes en peso (sólidos secos)

	Arcilla "Dinkie" A	100,00
	Pirofosfato tetrasódico	0,25
	Poliacrilato de sodio	0,10
5	Hidróxido de sodio	0,10
	Carboximetilcelulosa de sodio	0,50
	Látex	7,00
	Agua hasta un contenido total de sólidos de 50,0%	
10	Amoniaco hasta pH 8,5	

Las composiciones de revestimiento resultantes se revistieron a mano con varillas Meyera a una calidad de revestimiento con espátula neumática sin máquina en un papel base que tenía un valor Cobb de aproximadamente 25 a un peso de revestimiento de  $12 \text{ g/m}^2$ , se secó al aire durante 3 horas, y se completó el secado poniéndolas en contacto con un cilindro calentado a  $110^\circ\text{C}$  durante 2 minutos.

Los papeles revestidos se acondicionaron luego a  $23^\circ\text{C}$  y a una humedad relativa de 50% antes del supercalandrado a través de 5 zonas de contacto a una temperatura de cuba de  $60^\circ\text{C}$ .

Los resultados de ensayo se dan en la Tabla 1.

TABLA 1

Monómeros	Látex No.				
	1	2	3	4	5
Butadieno	47	47	47	47	47
Estireno	51	44	42	42	40
Acido acrílico	2	2	2	2	2
Acrilonitrilo	0	5	5	7	7
Hidroxietilacrilato	0	2	4	2	4
Resistencia al arranque de fibras de la superficie I.G.T.	58	80	83	77	79
Resistencia al arranque de fi bras de la superficie en húme do	60	81	80	75	76

La mejora en la resistencia al arranque de fibras de la superficie tanto en seco como en húmedo de los látices 2 a 5, que contienen acrilonitrilo e hidroxietilacrilato, en comparación con el látex 1, es evidente.

Ejemplos 6 a 19

Se prepararon una serie de látices por polimerización en emulsión que tenía composiciones de monómeros como se recogen en la Tabla 2. Estos látices se emplearon como aglutinantes en composiciones de revestimiento con pigmento empleando la formulación de revestimiento siguiente.

Partes en peso (sólidos secos)

	Arcilla "Dinkie" A.	100,00
	Pirofosfato tetrasódico	0,25
	Poliacrilato de sodio	0,10
5	Hidróxido sódico	0,10
	Carboximetilcelulosa de sodio	0,50
	Látex	8,00

Amoniaco hasta pH 9

Agua hasta un contenido total

10 de sólidos de 50%

Estos revestimientos se aplicaron por varillas de hilo bobinado a  $12 \text{ g/m}^2$  a un papel base de revestimiento de pasta química de encolado moderado (Reed Aerocoat), se secó al aire durante 3 horas a temperatura ambiente, y se completó el secado sobre un satinador de impresión a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 2 minutos. Los papeles revestidos se calandraron luego entre rodillos a  $70^{\circ}\text{C}$  a través de cuatro zonas de contacto a 8930 kilogramos por metro lineal y finalmente se acondicionaron a  $23^{\circ}\text{C}$  y a una humedad relativa de 50%.

La resistencia al arranque de fibras de la superficie en seco de los revestimientos se midió luego sobre un aparato de ensayo de la capacidad de impresión I.G.T de tipo AC2 empleando la tinta degradada viscosa IPI Tack Graded N° 5 y los resultados se dan en la columna final de la Tabla 2.

En la Tabla 2 los látices números 6 a 11 inclusive no son látices del presente invento y están incluidos con fines de comparación. Los látices nos 12 a 19 representan látices preparados de acuerdo con el presente invento.

Se observará claramente que los látices nos 12 a 19 inclusive presentan resistencia al arranque de fibras de la superficie considerablemente mayor que los látices comparativos números 6 a 11 inclusive.

Látex N°	Butadieno	Estireno	Nitrilo	
5	6	45	53	0
	7	49	47	0
	8	49	47	0
	9	47	49	0
	10	47	47	0
10	11	47	41	10
	12	47	42	7
	13	47	37	10
	14	47	39	10
	15	47	42	5
15	16	47	44	5 MAN
	17	47	39	10
	18	47	44	5
	19	47	44	5

Acido acrílico	Monómero de hidroxialcoholo	Resistencia al arranque de fibra I.G.T	
5	2	0	100
	2	2 HEMA	97
	2	2 HEA	102
	2	2 MoAMd	103
	2	4 HEA	106
10	2	0	104
	2	2 HEA	135
	2	4 HEA	133
	2	2 HEMA	122
	2	4 HEMA	135
15	2	2 HEA	113
	2	10 MoAMd	113
	2	2 HPMA	111
	2	2 HPA	108

En la Tabla 2 la columna titulada "nitrilo" indica el nivel de acrilonitrilo excepto para el látex nº 16 en el que se empleó metacrilonitrilo (MAN). Las abreviaturas en la Tabla 2 tienen los significados siguientes:

5	HEA	Acrilato de 2-hidroxietilo
	HPA	Acrilato de 2-hidroxiopropilo
	HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietilo
	HPMA	Metacrilato de 2-hidroxiopropilo
	MoAMd	N-metilolacrilamida
10	MAN	Metacrilonitrilo

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Un método de preparar una composición para revestir papel, cartón y sustratos similares, en el que una dispersión acuosa de uno o más pigmentos se mezcla con un látex copolímero, en calidad de aglutinante para el pigmento o pigmentos, producido sometiendo a polimerización por emulsión una mezcla monómera que comprende, por 15 unidades de estireno copolimerizado, de 30 a 60 partes en peso de unidades de 1,3-butadieno copolimerizado, de 2 a 25 partes en peso de unidades de acrilonitrilo o metacrilonitrilo copolimerizado, de 0,25 a 10 partes en peso de unidades copolimerizadas de monómero de hidroxialcoholo (como se ha definido en lo que antecede), y de 0 a 5 partes en peso de unidades copolimerizadas de un ácido carboxílico insaturado copolimerizable.

20

25

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la proporción de unidades de estireno copolimerizado es de 40 a 60 partes en peso.

30

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, en el que la proporción de unidades de 1,3-butadieno copolimerizado es de 35 a 55 partes en peso.

1                    4ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la proporción de unidades de acrilonitrilo o metacrilonitrilo copolimerizado es de 4 a 15 partes en peso.

5                    5ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la proporción de unidades monómeras de hidroxialcohol copolimerizado es de 1 a 5 partes en peso.

10                   6ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la proporción de unidades de ácido carboxílico insaturado copolimerizado es de 1 a 3 partes en peso.

15                   7ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la mezcla monómera comprende hasta 20 partes en peso de otro o más monómero(s) copolimerizable(s).

20                   8ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el ácido carboxílico insaturado se selecciona de ácidos acrílico, metacrílico, fumárico e itacónico.

25                   9ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la composición comprende adicionalmente uno o más agentes dispersantes, coloides solubles en agua, agentes espesantes, desespumadores, tampones de pH y resinas termo-reativas.

                    10ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el pigmento es arcilla o Blanco Sabin.

30                   11ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que la composición

1 incluye una proporción menor de un aglutinante convencio-  
nal.

5 12ª.- Un método de revestir papel, cartón y sus-  
tratos similares, que comprende la operación de aplicar a  
los mismos la composición preparada por el método de una  
cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª.

13ª.- Un método de preparar una composición pa-  
ra revestir papel, cartón y sustratos similares.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

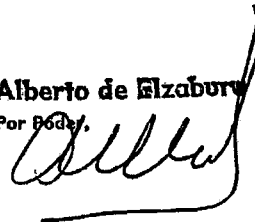
Madrid, 31.JUL.1978

15

P.A.

20

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.



25

30