

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES (11) (12)	NUMERO 485.060	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 16-10-79	

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

(50) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(52) FECHA	(53) PAIS
----------------------------------	------------	-----------

(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B32B 29/06	(62) PATENTE DE LA QUE ES-DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR PAPEL"

(71) SOLICITANTE (S) HERCULES INCORPORATED (Spence Case No. 1-2)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América
--

(72) INVENTOR (ES) Gavin Gary Spence

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 73.132)
--

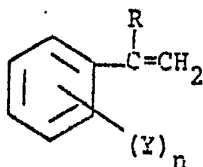
Esta invención se refiere a un procedimiento para revestir papel con partículas orgánicas como recubrimiento o cargas.

5 El papel y otros sustratos celulósicos se recubren frecuentemente para mejorar su aspecto y su aptitud para la impresión. Los recubrimientos comprenden usualmente un pigmento inorgánico tal como arcilla, carbonato de calcio, o dióxido de titanio y un aglutinante que une las partículas de pigmento al sustrato. El recubrimiento aplicado proporciona
10 una superficie lisa, receptiva para la tinta, adecuada para imprimir. Además, las partículas de pigmento inorgánico dispersan la luz, y opacifican y dan brillo al sustrato recubierto. Tales partículas se usan además como cargas para mejorar la opacidad y resistencia del papel.

15 Recientemente, se han usado partículas de polímeros, tales como partículas finamente divididas de poliestireno, como sustitutivos o sustitutivos parciales de los pigmentos inorgánicos en recubrimientos o cargas para papel. Estas partículas de polímero se denominan en la técnica "pigmentos orgánicos". Es deseable conseguir una mejor compatibilidad
20 entre los pigmentos orgánicos y la celulosa del papel y los aglutinantes usados convencionalmente en recubrimientos para papel.

25 Según la invención, se proporcionan productos de papel mejorados que contienen partículas orgánicas como recubrimientos o cargas, siendo dichas partículas orgánicas partículas de copolímero de injerto insolubles en agua que consisten esencialmente del producto de copolimerización por injerto, catalizada por radicales libres, de (1) al menos un monómero etilénicamente insaturado, y (2) un prepolímero soluble
30

en agua que tiene una VER de alrededor de 0,1 a alrededor de 2,5 (NaCl 1 M 1%, 25°C), estando presente la parte de prepolímero de las partículas de copolímero de injerto sobre la superficie de las partículas, estando dicho monómero (1) seleccionado del grupo que consta de alfa-cloroacrilato de metilo, alfa-cloroacrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de fenilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y monómeros que tienen la fórmula



donde R es hidrógeno o metilo, Y es metilo o cloro, y n es 0, 1, 2 ó 3, y estando dicho prepolímero (2) seleccionado del grupo que consta de prepolímeros aniónicos y prepolímeros no aniónicos preparados por polimerización por adición de un monómero vinílico o mezclas de monómeros vinílicos, siendo la cantidad de prepolímero (2) empleada para preparar las partículas de copolímero de injerto de alrededor de 1 parte a alrededor de 25 partes en peso por cada 100 partes en peso de monómero (1) empleado, teniendo dicho copolímero de injerto una Tg igual o mayor que 75°C.

Los productos de papel obtenidos por el procedimiento de la invención en los que las partículas están en un recubrimiento incluirán usualmente un material aglutinante tal como los usados con pigmentos inorgánicos. Las partículas orgánicas en los productos de la invención son adecuadamente compatibles con tales aglutinantes, así como más compatibles con la celulosa que los pigmentos orgánicos conocidos compuestos de poliestireno.

Al practicar esta invención, se prepara primero una solución acuosa del prepolímero soluble en agua, que puede ser un prepolímero aniónico o un prepolímero no iónico. Los prepolímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros de dos o más monómeros. Estos polímeros se detallarán más adelante de modo más completo. A la solución acuosa del prepolímero se le añaden un iniciador de polimerización por radicales libres, y el monómero monoetilénicamente insaturado deseado y la copolimerización de injerto por radicales libres se efectúa a una temperatura de alrededor de 40°C a alrededor de 90°C. La temperatura exacta empleada durante la copolimerización de injerto está al alcance del conocimiento de la técnica, y dependerá del iniciador y el monómero empleados. Se produce un látex altamente estable. En algunos casos, el agua puede separarse, si se desea, por ejemplo por secado, dando partículas de copolímero de injerto de fácil fluidez.

La función inicial del prepolímero aniónico o no iónico soluble en agua es estabilizar la suspensión y evitar la coagulación de las partículas individuales. Una vez efectuada la copolimerización de injerto inicial, puede ocurrir algo de homopolimerización del monómero en el interior de la partícula. Una porción sustancial del prepolímero aniónico o no iónico se injertará sobre la superficie de las partículas de copolímero de injerto. Según esta invención se preparan látex esencialmente estables de las partículas de copolímero de injerto, sin requerir la presencia de un estabilizante adicional.

Los prepolímeros aniónicos y no iónicos solubles en agua usados en esta invención pueden ser los preparados por polimerización por adición de monómeros vinílicos y sus

mezclas, y son muy conocidos en la técnica de los polímeros del tipo de adición solubles en agua. Son ejemplos de monómeros no iónicos las amidas alfa,beta-etilénicamente insaturadas tales como acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilolacrilamida, y diacetona-acrilamida. Otros monómeros no iónicos adecuados son acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, y N-vinilpirrolidona. Son monómeros que pueden usarse para preparar prepolímeros aniónicos los ácidos mono- y policarboxílicos alfa,beta etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Otros monómeros adecuados que pueden usarse para preparar prepolímeros aniónicos son ácido vinil-sulfónico, ácido alil-sulfónico, ácido estireno-sulfónico y metacrilato de 2-sulfoetilo.

Los prepolímeros no iónicos incluyen homopolímeros y copolímeros de los monómeros no iónicos anteriores, tales como, por ejemplo, poliacrilamida, el homopolímero de acrilamida; polimetacrilamida, el homopolímero de metacrilamida; un copolímero de acrilamida y acrilato de hidroxietilo; un copolímero de metacrilamida y acrilato de hidroxipropilo; y un copolímero de acrilamida y metacrilato de hidroxietilo.

Otros polímeros no iónicos solubles en agua adecuados que pueden usarse en esta invención son poli(alcohol vinílico) y poli(óxido de etileno).

Son ejemplos de prepolímeros aniónicos los copolímeros de acrilamida y ácido acrílico; copolímeros de metacrilamida y ácido acrílico; copolímeros de acrilamida y ácido metacrílico; y copolímeros de metacrilamida y ácido meta-

crílico. Como es evidente para los expertos en la técnica, estos prepolímeros son sólo aniónicos en su forma neutralizada. Así pues, para aprovechar las propiedades aniónicas, es necesario usar estos prepolímeros en forma neutralizada. Esto no presenta ningún problema cuando los pigmentos orgánicos preparados a partir de estos prepolímeros aniónicos se usan en recubrimiento de papel, ya que los procedimientos de recubrimiento de papel se efectúan usualmente a un pH alcalino.

Otros polímeros solubles en agua adecuados son los polímeros naturales tales como el almidón (no iónico); los derivados no iónicos y aniónicos del almidón; y los polímeros naturales que se han hecho solubles en agua por derivación, tal como hidroxietil-celulosa (no iónico) y la sal de sodio de carboximetil-celulosa (aniónico).

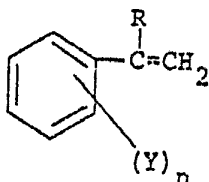
Se preparan fácil y rápidamente prepolímeros aniónicos y no iónicos solubles en agua añadiendo simultáneamente los monómeros deseados, en las cantidades deseadas, y un iniciador de polimerización por radicales libres, soluble en agua, todos en solución acuosa, a un recipiente de reacción que contiene agua mantenida a una temperatura de alrededor de 80°C a alrededor de 90°C. Son iniciadores de polimerización por radicales libres adecuados los empleados en la preparación de las partículas de copolímero de injerto de esta invención y que se describen más adelante. La cantidad de iniciador empleada será la cantidad suficiente para dar prepolímeros solubles en agua que tienen una VER (viscosidad específica reducida) de alrededor de 0,1 a alrededor de 2,5, preferiblemente de alrededor de 0,1 a alrededor de 1, medida en forma de una solución al 1% en NaCl 1 M a 25°C (NaCl 1M,

1%, 25°C), o una VER de alrededor de 0,1 a alrededor de 2,5, preferiblemente de alrededor de 0,15 a alrededor de 1, medida en forma de una solución al 1% en NaCl 0,1 M a 25°C (NaCl 0,1 M, 1%, 25°C).

5 Hay dos requerimientos principales para las partículas de copolímero de injerto preparadas según esta invención. Tienen que ser (1) insolubles en agua, y (2) tener un punto de fusión o de reblandecimiento lo bastante alto para que no se deformen en grado sustancial en las condiciones de
10 calor o presión, o ambas, a las que se someterán en uso. Preferiblemente, el copolímero de injerto tendrá una temperatura de transición de segundo orden (temperatura de transición vítrea, T_g) igual o mayor que 75°C.

En esta invención puede emplearse cualquier monómero que se copolimerice por injerto con los prepolímeros solubles en agua, que se describen más adelante, dando partículas de copolímeros de injerto que cumplen los requerimientos anteriores. Son monómeros adecuados los monómeros monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, los ésteres
15 acrílicos tales como alfa-cloroacrilato de metilo y alfa-cloroacrilato de etilo; los ésteres metacrílicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, y metacrilato de fenilo; y los monómeros que tienen la fórmula

25



donde R es hidrógeno o metilo, Y es metilo o cloro y n es 0, 1, 2 ó 3. Son ejemplos de tales monómeros estireno, alfa-me
30 til-estireno, monocloroestireno, dicloroestireno, tricloro

estireno, monometil-estireno, dimetilestireno, y trimetilestireno. Otros monómeros adecuados son cloruro de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Pueden usarse mezclas de dos o más monómeros monoetilénicamente insaturados en la realización de esta invención, siempre que las partículas de copolímero de injerto resultantes sean insolubles en agua y tengan una T_g igual o mayor que 75°C . También pueden usarse monómeros polietilénicamente insaturados, tales como divinilbenceno; trivinilbenceno; divinilnaftaleno; ftalato de dialilo; dimetacrilato de etilenglicol; dimetacrilato de 1,3-butilenglicol; dimetacrilato de 1,6-hexanodiol; dimetacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polipropilenglicol; maleato de dialilo; fumarato de dialilo; trimetracrilato de trimetilólpropano; tetraacrilato de pentaeritrita; y mezclas de 2 o más, en mezcla con monómeros monoetilénicamente insaturados, para dar partículas de copolímero de injerto reticulado.

De los monómeros monoetilénicamente insaturados enumerados anteriormente, se prefieren estireno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, y metacrilato de metilo.

De los monómeros polietilénicamente insaturados antes enumerados, se prefieren divinilbenceno; ftalato de dialilo; dimetacrilato de etilenglicol; y dimetilacrilato de 1,3-butilenglicol.

En algunos casos es deseable que la porción de prepolímero de las partículas de copolímero de injerto contenga un grupo que sea reactivo. Tal reactividad aumentará usualmente las propiedades de unión de las partículas entre sí y con la superficie a la que se aplican.

Pueden introducirse grupos reactivos en algunos mo

números antes de la preparación de un prepolímero, o pueden introducirse en un prepolímero después de su preparación, o pueden introducirse en las partículas de copolímero de injerto después de su preparación.

5 Pueden introducirse grupos reactivos por medio de un aldehído, tal como formaldehído, glioxal, y glutaraldehído con monómeros que contienen funcionalidad de amida, tal como acrilamida, y monómeros que contienen grupos hidroxilo tales como acrilato de hidroxietilo, y con prepolímeros que contienen funcionalidad de amida tal como poli(acrilamida), o grupos hidroxilo tal como poli(alcohol vinílico). Usando dialdehídos, tal como glioxal, el grupo reactivo será un aldehído. Usando formaldehído, el grupo reactivo será el grupo N-metilol.

15 La cantidad de aldehído empleado para dar partículas de copolímero de injerto con grupos reactivos adecuados será de alrededor de 0,25 moles a alrededor de 3 moles, preferiblemente alrededor de 1 mol a alrededor de 2 moles, por cada mol de funcionalidad de amida o de hidroxilo. La reacción se efectuará a una temperatura de unos 20°C a unos 60°C y a un pH de alrededor de 8 a 10, excepto cuando se usa formaldehído como aldehído, efectuándose entonces la reacción a un pH de alrededor de 2 a 3.

25 La presencia de grupos reactivos sobre la superficie de las partículas de esta invención mejora la adhesión por medio de reacciones entre las partículas, o entre la partícula y el sustrato.

30 La cantidad de prepolímero soluble en agua usada para preparar los copolímeros de injerto según esta invención puede variar de alrededor de una parte a alrededor de

25 partes basadas en 100 partes de monómero o mezcla de monómeros. El intervalo preferido es de alrededor de 2 a 10 partes por 100 partes de monómero o mezcla de monómeros.

5 Como se ha expuesto anteriormente, la copolimerización de injerto se efectúa añadiendo el monómero copolimerizable por injerto a una solución de prepolímeros solubles en agua, en presencia de un iniciador de polimerización. El prepolímero puede estar presente en el recipiente de reacción inicialmente, o puede añadirse al mismo tiempo que los monómeros. Usualmente, el iniciador de polimerización se añade
10 continuamente junto con el monómero.

Puede usarse una gran variedad de iniciadores químicos de polimerización para preparar los látex de esta invención, siendo particularmente útiles los compuestos peroxídicos. La etapa inicial de la polimerización comprende la
15 formación de un copolímero de injerto entre el monómero y el prepolímero soluble en agua. Puede suponerse que el iniciador introduce primero puntos de radicales libres sobre el prepolímero. La adición de monómero a estos puntos conduce
20 después a las partículas deseadas de copolímero de injerto.

Los iniciadores solubles en agua adecuados incluyen los activados por calor, tales como persulfato de sodio y persulfato de amonio. Con estos iniciadores, las polimerizaciones se efectúan generalmente a temperatura de 70 a 95°C.
25 Otros iniciadores solubles en agua que son adecuados incluyen los llamados sistemas iniciadores redox, tales como persulfato de amonio-bisulfito de sodio-ión ferroso e hidropéroxido de ter-butilo-sulfoxilato de formaldehído y sodio.

Los iniciadores redox se activan a temperaturas relativamente
30 bajas, y empleando estos sistemas pueden realizarse poli-

merizaciones a temperaturas de alrededor de 20°C a 80°C.

La cantidad de iniciador empleado es conocida en la técnica. Usualmente, se emplearán alrededor de 0,1 parte a alrededor de 5 partes de iniciador por cada 100 partes de monómero usado.

En esta memoria descriptiva y en los ejemplos, todas las partes y los tantos por ciento son en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1A

El prepolímero usado en este ejemplo era un copolímero de 92% de acrilamida-8% de ácido acrílico. La viscosidad Brookfield de una solución del prepolímero al 12,5% en agua era 1286 centipoises, medida a 26°C.

Un recipiente de reacción de 12 litros se equipó con un agitador, un termómetro, un condensador y tres embudos de adición. Se introdujeron en el recipiente de reacción 2250 gramos de agua destilada. Se introdujeron en uno de los embudos 3.500 gramos de estireno, en otro embudo se introdujeron 80 gramos de persulfato de amonio disueltos en 400 gramos de agua destilada, y en otro embudo se introdujeron 2200 gramos de una solución acuosa al 8% del prepolímero anterior. El agua del recipiente de reacción se calentó a 78°C. El contenido de los tres embudos se añadió, gota a gota, al recipiente de reacción durante un período de alrededor de 3 horas. Durante este tiempo, el contenido del recipiente de reacción se mantuvo a una temperatura de 80 a 95°C. El látex resultante, de 46,8% de sólidos, se enfrió hasta la temperatura ambiente (unos 25°C).

Ejemplo 1B

Se repitió el Ejemplo 1A, con las siguientes excep

giones: la solución de prepolímero usada eran 2400 gramos de una solución acuosa al 7,3% del mismo; la solución de persulfato de amonio constaba de 60 gramos de persulfato de amonio disueltos en 250 gramos de agua destilada; y el látex resultante se diluyó con 1100 gramos de agua destilada para dar un látex que tenía un contenido de sólidos de 39,5%.

Ejemplo 1C

Se repitió el Ejemplo 1B con las siguientes excepciones: la carga inicial de agua destilada al recipiente de reacción era 3150 gramos en lugar de 2250 gramos y la solución de persulfato de amonio constaba de 48 gramos de persulfato de amonio disuelto en 200 gramos de agua destilada. En este ejemplo no se añadió agua adicional al látex preparado como en el Ejemplo 1B. El látex preparado tenía un contenido de sólidos de 39,6%.

Ejemplo 1D

Se repitió el Ejemplo 1C con la siguiente excepción: la solución de persulfato de amonio constaba de 46,4 gramos de persulfato de amonio en 210 gramos de agua destilada. El látex preparado tenía un contenido de sólidos de 41%.

Ejemplo 1E

Se repitió el Ejemplo 1C con la excepción siguiente: la solución de persulfato de amonio constaba de 38,4 gramos de persulfato de amonio en 160 gramos de agua destilada. El látex preparado tenía un contenido de sólidos de 41%.

Ejemplo 2A

Los látex de los Ejemplos 1A, 1B, 1C, 1D y 1E se combinaron y se preparó un color de recubrimiento a partir de una porción de los mismos. En un recipiente provisto de agitación de alto cizallamiento se introdujeron, con agita-

ción constante de alto cizallamiento, 26,5 kilogramos de una suspensión acuosa al 70% de un pigmento de arcilla disponible comercialmente con la designación registrada Ultrawhite 90; 6,8 kilogramos de una solución acuosa al 2% de una carboximetilcelulosa de sodio de viscosidad media soluble en agua (grado de sustitución, alrededor de 0,9), y 15,5 kilogramos de un aglutinante de látex de poli(acetato de vinilo) al 47,7%. El pH de esta mezcla resultante se ajustó a 8,8 con NH₄OH concentrado. Se añadieron 11,1 kilogramos de los látex combinados de los Ejemplos 1A-1E, con agitación de alto cizallamiento. El pH se ajustó después a 8,5 con NH₄OH concentrado. El contenido total de sólidos del color de recubrimiento resultante era 56,4%. Este se identifica como Color de Recubrimiento 3.

15

Ejemplo 2B

Se repitió el Ejemplo 2A con las excepciones siguientes: se usaron 11,6 kilogramos de aglutinante de látex de poli(acetato de vinilo), en lugar de 15,5 kilogramos y se incluyeron 0,8 kilogramos de agua adicional, para dar un color de recubrimiento que tenía un contenido de sólidos de 55,7%. Se identificó como Color de Recubrimiento 4.

20

Ejemplo 2C

Se repitió el Ejemplo 2A con las siguientes excepciones: se usaron 7,7 kilogramos de aglutinante de látex de poli(acetato de vinilo) en lugar de 15,5 kilogramos y se incluyeron 1,5 kilogramos de agua adicional, para dar un color de recubrimiento que tenía un contenido de sólidos de 56,9%. Se identificó como Color de Recubrimiento 5.

25

Ejemplo 2D

A un recipiente provisto de un agitador de alto ci

30

zallamiento se añadieron, con agitación constante de alto ci-
zallamiento, 64,8 kilogramos de una suspensión acuosa de ar-
cilla como la usada en el Ejemplo 2A; 4,6 kilogramos de agua;
6,8 kilogramos de una solución acuosa al 2% de carboximetil-
celulosa de sodio como la usada en el Ejemplo 2A; y 15,5 ki-
logramos de un aglutinante de látex de poli(acetato de vini-
lo) al 47% como el usado en el Ejemplo 2A. El pH de la mez-
cla resultante se ajustó a 8,5 con NH₄OH concentrado. Este
color de recubrimiento, identificado como Color de Recubri-
miento 1, tenía un contenido de sólidos de 55,8%.

Ejemplo 2E

Se repitió el Ejemplo 2D con las siguientes excep-
ciones: la cantidad de suspensión acuosa de arcilla añadida
era 58,3 kilogramos; la cantidad de agua añadida fue 1,6 ki-
logramos; la cantidad añadida de aglutinante de látex de po-
li(acetato de vinilo) era 15,5 kilogramos; y también se aña-
dieron a esta mezcla 9,4 kilogramos de una dispersión acuosa
al 48% de un pigmento orgánico de poliestireno. Este color
de recubrimiento, identificado como Color de Recubrimiento 2,
tenía un contenido de sólidos de 55,9%.

La Tabla I que sigue indica el pigmento, la carbo-
ximetilcelulosa de sodio y la composición aglutinante de los
colores de recubrimiento anteriores.

25

30

17119

TABLA I

Color de recubrimiento	Pigmentos (partes en peso)			Aglutinante de poli(acetato de vinilo), (partes en peso)	CMC (1), (partes en peso)
	Arcilla	Polietireno	Ejemplo 1A-1E		
1	100	-	-	16	0,3
2	90	10	-	16	0,3
3	90	-	10	16	0,3
4	90	-	10	12	0,3
5	90	-	10	8	0,3

(1) Carboximetil-celulosa de sodio, usada como aditivo aumentador de la viscosidad.

Cada color de recubrimiento se aplicó a un papel virgen para impresión de 23 kg, disponible en el comercio, usando el recubridor de paleta de una máquina piloto de recubrimiento. Se hicieron varios ensayos con el papel virgen para impresión recubierto. Se hicieron ensayos de lisura, opacidad y brillo con papel recubierto no calandrado. Todos los demás ensayos se hicieron con hojas de papel recubierto que se habían calandrado haciendo pasar el papel recubierto a través de una calandria calentada (71°C) 4 veces (4 pasadas) a 270 kg/cm lineal (kcl). Estos ensayos y los resultados se indican en la Tabla II que sigue.

25

30

17119

171119

TABLA II

Color de recubrimiento	Peso de recubrimiento (kg/1000 m ²) (2)	Lisura Sheffield (1)	Opacidad (2)	Brillantesz		Brillo especular, (5) a 75° Calandrado, 4 contactos a 71°C			Repintado de la tinta (7)			Disipación de agua (8) (densidad)	Arranque de fibras IGT (metros por minuto) (9)	
				Original (3)	K&N (4)	90 kcl	180 kcl	270 kcl	360 kcl	30 seg	60 seg			90 seg
1	8,1	23	88,1	85,7	55,8	49,5	58,8	63,7	69,0	0,88	0,73	0,63	1,58	59
2	7,8	21	88,5	86,0	54,9	61,8	73,7	78,8	79,7	0,78	0,63	0,54	1,61	71
3	6,5	26	87,3	85,8	55,7	48,3	62,2	69,2	71,5	0,82	0,66	0,58	1,44	83
4	7,5	29	86,9	86,2	53,1	52,5	63,0	68,5	71,3	0,66	0,54	0,47	0,61	71
5	7,3	31	87,7	86,2	51,6	56,2	65,8	71,2	73,5	0,56	0,39	0,34	1,69	53

- (1) Norma TAPPI UM-518 (promedio de 5 ensayos)
- (2) Norma TAPPI T-425, Medidor de opacidad Hunter (promedio de 5 ensayos)
- (3) Norma TAPPI T-452 (promedio de 6 ensayos)
- (4) Norma TAPPI UM-553 (promedio de 2 ensayos)
- (5) Norma TAPPI T-480 (promedio de 12 ensayos)
- (6) kcl = kilogramos por centímetro lineal
- (7) F.B. Jansen, "Application of the IGT-Paintability Tester", 3ª edición revisada, Monografía IGT n° 12, Amsterdam, Stichting Institute Voor Grefische Techniek TNO, 1972, p. 14; se empleó tinta de calidad pegajosa IPI n° 3 (promedio de 3 ensayos).
- (8) C.L. Parsons, TAPPI, 58 (5), 123 (1975). El aparato se hizo funcionar a velocidad constante de 2 m/seg y a una presión de agarre de 40 kgf. Se usó tinta negra para fotografiado a color Inmont (promedio de 3 ensayos).
- (9) Norma TAPPI T-499 (se usó aceite pegante n° 24 de polibuteno en lugar de tinta pegajosa; temperatura de ensayo 22,2°C) (promedio de 3 ensayos).

Ejemplo 3

Una caldera o marmita de resina de un litro, con
camisa de agua, se equipó con un agitador, un termómetro, un
condensador y tres embudos de adición. En uno de los embudos
5 se introdujo una solución de 97,5 gramos de acrilamida di-
suelta en 390 gramos de agua destilada, el segundo embudo
se cargó con una solución de 2,5 gramos de ácido acrílico di-
suelta en 10 gramos de agua destilada, y en el tercer embu-
do se introdujeron 2,5 gramos de persulfato de amonio disuel-
10 tos en 47,5 gramos de agua destilada. La marmita de resina se
cargó con 117 gramos de agua destilada y se calentó a 85-87°C
con burbujeo de nitrógeno. El contenido de los tres embudos
se añadió, gota a gota, a la marmita de resina durante un pe-
ríodo de 2,75 horas, para dar una solución de prepolímero.
15 El prepolímero era un copolímero de 97,5% de acrilamida-2,5%
de ácido acrílico. La VER del prepolímero era 0,34 (NaCl 0,1
M, 1%, 25°C). Cuando se midió en forma de una solución al 1%
en NaCl 1M a 25°C (NaCl 1M, 1%, 25°C), el prepolímero tenía
una VER de 0,29. La solución de prepolímero tenía un conteni-
20 do de sólidos de 15,8% en peso. Este prepolímero se diluyó
con agua destilada hasta un contenido de sólidos de 10%.

Una marmita de resina de un litro, con camisa de
agua, se equipó con un agitador, un termómetro, un condensa-
dor y dos embudos de adición. La marmita se cargó con 163
25 gramos de la anterior solución de prepolímero al 10% y 326
gramos de agua destilada. En uno de los embudos se introduje-
ron 327 gramos de estireno, y en el otro 8,6 gramos de per-
sulfato de amonio disueltos en 34,5 gramos de agua destilada.
El contenido de la marmita se calentó a 85°C haciendo circu-
lar agua caliente en la camisa. El contenido de los dos embu-
30

dos se añadió, gota a gota, a la marmita de resina durante un período de 2,5 horas. Una vez completada la adición, el contenido de la marmita de resina se agitó durante 15 minutos a 89-91°C, y después se enfrió a temperatura ambiente. El látex resultante se filtró a través de un tamiz de malla de 149 micras de abertura. El látex resultante contenía una pequeña cantidad de aglomerados, y para romper el aglomerado, el látex se hizo pasar a través de un homogenizador manual. El látex tenía un contenido de sólidos de 41%, y las partículas tenían un tamaño de 0,6 micras. El tamaño de partícula se estimó a partir de valores de lectura de turbidez según el método de A. B. Loebel (Official Digest, 200, febrero 1959). El látex se mezcló con una cantidad de glioxal que era el equivalente molar de la cantidad de acrilamida usada en la preparación del prepolímero.

Ejemplo 4

Se prepararon tres colores de recubrimiento. Estos colores de recubrimiento se identifican como Colores de Recubrimiento 6, 7 y 8. Estos colores de recubrimiento se prepararon mezclando bien, con agitación de alto cizallamiento, los componentes mostrados en la Tabla III. También se muestran en la Tabla los ajustes de pH. En la Tabla, g significa gramos.

25

30

17119

TABLA III

	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Color de recubrimiento			
Composición de látex del Ejemplo 3	-	-	61 g
Pigmento de poliestireno (dispersión acuosa al 48%)	-	52 g	-
5 CMC(1) (solución acuosa al 3%)	13,3 g	13,3 g	13,3 g
Aglutinante de látex de poli(acetato de vinilo) (47,7% de sólidos)	51,9 g	51,9 g	51,9 g
Agua destilada	25,3 g	9 g	-
10 Pigmento de arcilla (dispersión acuosa al 70%)	178,6 g	142,8 g	142,8 g
pH ajustado con NH ₄ OH concentrado a	9	9	9
% de sólidos	55,4	55,7	55,2

(1) CMC: carboximetil-celulosa de sodio, soluble en agua, viscosidad media, grado de sustitución alrededor de 0,9; usada como aditivo para aumentar la viscosidad.

La Tabla IV que sigue indica el pigmento, la carboximetilcelulosa de sodio y las composiciones aglutinantes de los anteriores colores de recubrimiento.

TABLA IV

Color de recubrimiento	Pigmentos (partes en peso)			CMC(1), (partes en peso)	Aglutinante de poli(acetato de vinilo) (partes en peso)
	Arcilla	Poliestireno	Partículas del Ej. 3		
6	100	-	-	0,3	20
7	80	20	-	0,3	20
8	80	-	20	0,3	20

(1) Carboximetil-celulosa de sodio, usada como aditivo para aumentar la viscosidad.

Cada color de recubrimiento se aplicó a la cara afieltrada de un papel virgen de 25 kg usando una varilla Meyer. Las hojas recubiertas se secaron en una estufa de circun-

lación forzada de aire a 100°C durante 45 segundos. En el caso del papel recubierto con el Color de Recubrimiento 6, todos los ensayos, excepto el brillo (que se hizo como se indica), se hicieron sobre hojas de papel recubierto que se habían calandrado haciendo pasar las hojas recubiertas a través de una calandria calentada (71°C) 4 veces (4 pasadas) a 45 kcl. En el caso del papel recubierto con los Colores de Recubrimiento 7 y 8, todos los ensayos, excepto el brillo (que se hizo como se indica), se hicieron sobre hojas de papel recubierto que se habían calandrado haciendo pasar las hojas recubiertas a través de una calandria calentada (71°C) 4 veces (4 pasadas) a 45 kcl..

5

10

15

20

25

30

17119

TABLA V

Color de recubrimiento	Peso de recubrimiento (kg/1000 m ²) (2)	Opacidad (1)	Brillantez		Brillo especular a 75° (4) Calandrado, 45 kcl, 71°C después de después de 2 contactos 3 contactos 4 contactos	Repintado de tinta (5) (densidad)		Arranque de fibras IGT metros por minuto (6)			
			Original (2)	K&N (3)		30	60		90		
6	11,5	88,4	74,4	49,7	57	60	63	0,9	0,8	0,6	168
7	10,6	88,3	76,1	49,3	68	71	74	0,8	0,6	0,5	157,5
8	11,7	88,2	75,3	48,4	70	71	73	0,6	0,4	0,4	171

(1) Norma TAPPI T-425, medidor de opacidad Hunter (promedio de 5 ensayos)

(2) Norma TAPPI T-452 (promedio de 6 ensayos)

(3) Norma TAPPI UM-553 (promedio de 2 ensayos)

(4) Norma TAPPI T-480 (promedio de 12 ensayos)

(5) Véase (7) de la Tabla II (promedio de 3 ensayos)

(6) Véase (9) de la Tabla II (promedio de 3 ensayos).

Ejemplo 5

Se preparó una solución al 10% de un prepolímero soluble en agua disolviendo 43,7 gramos de poli(acrilamida) en 393,1 gramos de agua destilada. La poli(acrilamida) tenía una VER de 0,45 (en NaCl 1M, 1%, 25°C).

Una marmita de resina de 1 litro, con camisa de agua se equipó con un agitador, un termómetro, un condensador y tres embudos de adición. Se introdujeron en la marmita 108,8 gramos de la solución de prepolímero y 986 gramos de agua destilada. En un embudo se introdujeron 436 gramos de estireno, en el segundo embudo se introdujeron 328 gramos de la solución de prepolímero, y en el tercer embudo se introdujo una solución de 12 gramos de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ disueltos en 43,4 gramos de agua destilada. El contenido de la marmita se calentó a 85-86°C (bajo una capa de nitrógeno) haciendo circular agua caliente por la camisa. Se añadió el contenido de cada embudo, gota a gota, a la marmita durante un período de dos horas. Se añadió a la marmita de resina más catalizador, 1 gramo de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ disuelto en 4 gramos de agua destilada, para completar la polimerización. El látex resultante, después de filtrado a través de un tamiz de malla de 149 micras de abertura, tenía un contenido de sólidos de 25,6% y las partículas del látex tenían un tamaño en el intervalo de 0,5 a 0,8 micras. El tamaño de partículas se midió por microscopía electrónica de transmisión.

Ejemplo 6

Una marmita de resina de 1 litro, con camisa de agua, se equipó con un agitador, un termómetro, un condensador y dos embudos de adición. Se introdujeron en la marmita 1854 gramos de una solución de prepolímero y 3685 gramos de

agua destilada. La solución de prepolímero era una solución acuosa de un copolímero de 97,5% de acrilamida-2,5% de ácido acrílico. La solución contenía 10% en peso del prepolímero, y el prepolímero tenía una VER de 0,39 (NaCl 1M, 1%, 25°C).

5 En uno de los embudos se introdujeron 3532 gramos de estireno y 176,6 gramos de divinilbenceno. En el segundo embudo se introdujo una solución de 97,4 gramos de persulfato de amonio disueltos en 390 gramos de agua destilada. Los materiales contenidos en la marmita se calentaron a alrededor de 92-94°C bajo una capa de nitrógeno. El contenido de cada uno de los dos
10 embudos se añadió, gota a gota, a la marmita durante un período de 4 horas. El látex se agitó durante quince minutos una vez completadas estas adiciones, y después se filtró a través de un tamiz de malla de 149 micras de abertura. El látex tenía un contenido de sólidos de 40%. El tamaño de partícula era de alrededor de 0,7 micras. El tamaño de partícula se estimó a partir de medidas de lecturas de turbidez según el método de A.B.Loebel(Official Digest, 200, Febrero de 1.959).

Ejemplo 7

20 Una marmita de resina de dos litros, con camisa de agua, provista de un condensador, dos termómetros, dos embudos de adición, una bureta, entrada de nitrógeno y agitador mecánico, se cargó con 986 gramos de agua destilada, 108,8 gramos de una solución acuosa al 10% de poli(acrilamida) que
25 tenía una VER de 0,45 (NaCl 1M, 1%, 25°C). En uno de los embudos se añadieron 328 gramos de una solución acuosa al 10% de una poli(acrilamida) que tenía la misma VER que anteriormente; en el segundo embudo se introdujeron 436 gramos de estireno; y en la bureta se introdujo una solución de 12 gramos de persulfato de amonio disueltos en 48,4 gramos de agua
30

destilada.

Las sustancias contenidas en la marmita se calentaron a 85°C haciendo recircular agua caliente por la camisa. El contenido de los dos embudos y de la bureta se añadieron, gota a gota, a la marmita durante un período de dos horas. Se observó un desprendimiento de calor al cabo de unos 90 minutos, y se controló fácilmente por enfriamiento. Una vez completada la adición, el látex preparado se agitó durante 15 minutos. Se detectó un ligero olor a estireno y se añadió un gramo de persulfato de amonio disuelto en 4 gramos de agua destilada para completar la polimerización.

El látex se filtró a través de un tamiz de malla de 149 micras de abertura. El látex recuperado tenía un contenido de sólidos de 25,6%. El látex se concentró hasta un contenido de sólidos de 38,4%. Las partículas del látex tenían un tamaño en el intervalo de 0,5 a 0,8 micras, medido por medio del contador Coulter.

El látex anterior se hizo reaccionar con glioxal como sigue: 599 gramos del látex con un contenido de sólidos de 38,4% se colocaron en un matraz de reacción y su pH se ajustó de 1,6 a 9,0 con 50cc de NaOH 1M. Se añadieron 85,5 gramos de una solución acuosa al 40% de glioxal, dando un pH de 5,7. El pH se reajustó a 8,8 con NaOH 1M. Se añadió agua suficiente a la masa de reacción para dar 29,7% de sólidos de reacción. El látex se agitó durante 55 minutos, y al cabo de este tiempo se observó un notable aumento de la viscosidad. El pH se ajustó de 7,9 a 3,0 con 2cc de ácido clorhídrico concentrado.

Ejemplo 8

Se preparó un copolímero de 97,5% de acrilamida-2,5% de ácido acrílico. El copolímero tenía una VER de 0,34

(NaCl 0,1M, 1%, 25°C). En una marmita de resina de dos litros con camisa de agua, equipada como en el ejemplo 7, se introdujeron 217 gramos de agua destilada y 108,8 gramos de una solución acuosa al 10% del copolímero anterior. Se pusieron en un embudo 218 gramos de estireno, y en el otro embudo se introdujeron 5,7 gramos de persulfato de amonio disueltos en 23 gramos de agua destilada. El contenido de la marmita se calentó a 86°C haciendo recircular agua caliente por la camisa. El contenido de los dos embudos se añadió gota a gota durante un período de 2,5 horas. Se observó un desprendimiento de calor al cabo de aproximadamente 1,75 horas, que se controló fácilmente por enfriamiento. El látex preparado se filtró a través de un tamiz de malla de 149 micras de abertura. El látex tenía un contenido de sólidos de 41,1%. Las partículas tenían un tamaño de 0,64 micras. El tamaño de partícula se estimó a partir de medidas de lecturas turbidez según el método de A.B. Loebel (Official Digest, 200, Febrero de 1.959).

Ejemplo 9

Se preparó un látex según el método del ejemplo 8, salvo que el copolímero usado era un copolímero de 90% de acrilamida-10% de ácido acrílico que tenía una VER de 0,44 (NaCl 0,1M, 1%, 25°C). El látex tenía un contenido de sólidos de 41,1%. Las partículas tenían un tamaño de 0,62 micras, determinado del mismo modo que en el ejemplo 8.

Ejemplo 10

264,1 gramos del látex del ejemplo 8 se mezclaron con 49,2 gramos de una solución acuosa de glioxal al 40% (19,7 gramos de glioxal). La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de 41%.

Ejemplo 11

249 gramos del látex del ejemplo 9 se mezclaron con 42,5 gramos de una solución acuosa al 40% de glioxal (17,1 gramos de glioxal). La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de 41%.

Ejemplo 12

Se prepararon cuatro colores de recubrimiento. Estos colores de recubrimiento se identifican como colores de recubrimiento 9, 10, 11, y 12. Estos colores de recubrimiento se prepararon mezclando bien los componentes que se muestran en la tabla VI. También se muestran en la tabla los ajustes de pH. Cada color de recubrimiento se aplicó a la cara de un papel virgen de 25 kilos usando una varilla Meyer. Las hojas recubiertas se secaron en una estufa de circulación forzada de aire a 100°C durante 45 segundos. Las hojas recubiertas se calandraron haciéndolas pasar a través de una calandria calentada (71°C) a 135 kilogramos por centímetro lineal (kcl). Se hicieron determinaciones de brillo, mostradas en la tabla VII, con hojas que se habían hecho pasar a través de la calandria dos veces (2 pasadas), tres veces (3 pasadas) y cuatro veces (4 pasadas). En el caso del papel recubierto con el color de recubrimiento 10, todos los demás ensayos se hicieron después de haber hecho pasar las hojas recubiertas a través de la calandria cuatro veces (4 pasadas). En el caso del papel recubierto con los colores de recubrimiento 9 y 12, todos los demás ensayos se hicieron después de hacer pasar las hojas recubiertas a través de la calandria tres veces (3 pasadas). En el caso del papel recubierto con el color de recubrimiento 11, todos los demás ensayos se hicieron después de hacer pasar las hojas recubiertas a través de la calan-

dria dos veces. Los resultados de los ensayos se exponen en la tabla VII.

TABLA VI

	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Color de recubrimiento				
5 Composición de látex del Ejemplo 10	61 g	-	-	-
Composición de látex del Ejemplo 11	-	61 g	-	-
Pigmento de poliestireno (dispersión acuosa al 48%)	-	-	-	52 g
10 CMC(1) (solución acuosa al 3%)	13,3 g	13,3 g	13,3 g	13,3 g
Aglutinante de látex de poli(acetato de vinilo) (47,7% de sólidos)	52,4 g	52,4 g	52,4 g	52,4 g
Agua destilada	2,1 g	2,1 g	27,3 g	11,1 g
Pigmento de arcilla (dispersión acuosa al 70%)	142,8 g	142,8 g	178,6 g	142,8 g
15 pH inicial	3,6	3,7	4,8	5,0
pH ajustado con NH ₄ OH concentrado a	9,0	9,0	9,0	9,0

(1) CMC. carboximetil-celulosa de sodio, soluble en agua, viscosidad media, grado de sustitución alrededor de 0,9, usada como aditivo para aumentar la viscosidad.

25

30

17119

17119

TABLA VII

Color de recubrimiento	Peso de recubrimiento (kg/1000 m ²)	Brillo especular (1) a 71°C, 135 kcl				Arranque de fibra IGT(2) metros por minuto	Repintado de tinta (densidad) (3)				Tinta K y N(6)
		2 con- tactos	3 con- tactos	4 con- tactos	5 con- tactos		30 seg	60 seg	90 seg	120 seg	
9	12,0	70	71	73	145	0,55	0,45	0,39	74,6	89,8	48,6
10	12,2	63	66	69	90	0,71	0,60	0,47	73,7	89,3	47,8
11	10,9	60	61	61	90	0,82	0,72	0,67	75,8	90,4	49,8
12	11,5	71	71	75	97	0,78	0,58	0,50	76,5	91,1	49,1

- (1) Norma TAPPI T-480 (promedio de 12 ensayos)
- (2) Véase (9) de la Tabla II (promedio de 3 ensayos)
- (3) Véase (7) de la Tabla II (promedio de 3 ensayos)
- (4) Norma TAPPI T-452 (promedio de 6 ensayos)
- (5) Norma TAPPI T-425, medidor de opacidad Hunter (promedio de 5 ensayos)
- (6) Norma TAPPI UM-553 (promedio de 2 ensayos).

Ejemplo 13

Una marmita de resina de un litro, con camisa de agua, se equipo con un agitador, un termómetro, un condensador y tres embudos de adición. Se introdujeron en la marmita 2,5 gramos de carboximetil-celulosa de sodio soluble en agua, de baja viscosidad, grado de sustitución alrededor de 0,7, y 300 gramos de agua destilada. Se introdujeron en los embudos 250 gramos de estireno, 2,4 gramos de sulfoxilato de formaldehído y sodio en 50 gramos de agua destilada, y 3,4 gramos de hidroperóxido de terc-butilo al 70% en 50 gramos de agua destilada. El contenido de la marmita se calentó a 73°C recirculando agua caliente a través de la camisa. Se añadieron a la marmita 10% del estireno y 20% de cada una de las soluciones de catalizador. Cuando hubo evidencia de la formación de látex (unos 10 minutos), se añadió el resto del contenido de los embudos, gota a gota, durante un período de tres horas. La producción fue de 566,7 gramos de un látex blanco que contenía 38,5% de sólidos. El producto tenía una viscosidad Brookfield a 60 rpm. de 370 cps. y un tamaño medio de partícula (método de Loebel, Official Digest, 200, febrero 1959) de 0,35 micras.

Ejemplo 14

Una marmita de resina de un litro, con camisa de agua, se equipó con un agitador, un termómetro, un condensador y tres embudos de adición. Se añadió a uno de los embudos una solución de 90 gramos de acrilamida disueltos en 360 gramos de agua destilada, al segundo embudo se añadió una solución de 10 gramos de ácido acrílico en 40 gramos de agua destilada, y en el tercer embudo se introdujeron 3,75 gramos de persulfato de amonio disueltos en 71 gramos de agua desti

lada. Se añadieron a la marmita de resina 195 gramos de agua destilada y se calentó a 86-89°C bajo burbujeo de nitrógeno. El contenido de los tres embudos se añadió gota a gota a la marmita de resina durante un período de 2 horas, y después se calentó la masa de reacción a 88,5-90°C durante 15 minutos. La solución de copolímero se enfrió a temperatura ambiente. La VER del copolímero era 0,38 (NaCl 1M, 1%, 25°C). Los sólidos totales eran 14,2%. Este prepolímero se diluyó con agua destilada hasta un contenido de sólidos de 10%.

Una marmita de resina de dos litros, con camisa de agua, se equipó con un agitador, un termómetro, un condensador y dos embudos de adición. Se introdujeron en la marmita 108,8 gramos de la solución anterior de prepolímero al 10% y 217 gramos de agua destilada. Se introdujeron en uno de los embudos 218 gramos de estireno, y en el otro 5,7 gramos de persulfato de amonio disueltos en 23 gramos de agua destilada. El contenido de la marmita se calentó a 86,5°C haciendo circular agua caliente a través de la camisa. Se añadió el contenido de los dos embudos, gota a gota, a la marmita de resina, durante un período de 2,5 horas. Una vez completada la adición, el contenido de la marmita de resina se agitó durante 15 minutos a 88-90°C, y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El látex resultante se filtró a través de un tamiz de malla de 149 micras de abertura. No se aisló nada de partículas duras. El látex resultante tenía un contenido de sólidos de 41,5% y un tamaño de partícula de 0,7 micras (método de Loebel, Official Digest, 200, febrero 1959).

Ejemplo 15

Una parte del látex preparado en el Ejemplo 14 se

trató con glioxal como sigue: 180,8 gramos del látex se colocaron en un vaso de laboratorio. Se añadieron 12,6 gramos de una solución acuosa de glioxal al 40% (5,02 gramos de glioxal). El pH resultante era 1,8 y los sólidos totales de 41,4%.

5 La reacción con glioxal se efectuó tomando 100 gramos de la anterior mezcla de látex-glioxal, ajustando el pH de 1,8 a 8-8,5 con NaOH 5 M, agitando durante 15 minutos, diluyendo a 10% de sólidos y ajustando el pH a alrededor de 2 con ácido sulfúrico concentrado.

10 Ejemplo 16

Las composiciones de los Ejemplos 14 y 15 se evaluaron como cargas para papel. Se prepararon hojas de prueba en un aparato de hojas de prueba Noble and Wood. La pasta constaba de una mezcla 50:50 de pastas de madera dura blanqueada: madera blanda blanqueada, batida hasta un refinado típico Canadiense de 500 cc. El papel se hizo a un pH de 4,5 (1% de alum). Los látex se evaluaron a niveles de adición de 4% y 8% (referido a materia seca) usando 0,05% de una poli-acrilamida catiónica de alto peso molecular como auxiliar de retención. Los resultados del ensayo del papel se resumen en la Tabla VIII que sigue. Los resultados de ensayo dados son el promedio de los resultados de ensayo obtenidos con 4 hojas de papel.

25

30

TABLA VIII

Carga	Peso base (kg/1000 metros cuadr.)	Resisten- cia a la tracción en seco (kg/cm)	Resist. al reventamien to Mullen (kg/cm ²)	Opacidad (1)	
Ej. 14	(4%)	67,5	3,44	2,23	86,3
	(8%)	68,5	3,24	5,38	88,2
Ej. 15	(4%)	68,0	3,27	2,27	86,4
	(8%)	69,3	3,26	2,03	88,4

(1) Norma TAPPI T-425 (Medidor de opacidad Hunter)

Ejemplo 17

El aparato usado en estos ejemplos constaba de un recipiente de reacción de 2 litros, con camisa, provisto de un cabezal de 5 bocas, un condensador, dos termómetros, un agitador mecánico, un embudo de adición igualado en presión, y una bureta para adición de catalizador.

Se añadieron al recipiente de reacción 218 cc de agua destilada y 114,5 gramos de una solución de prepolímero. La solución de prepolímero era una solución acuosa de un copolímero de 97,5% de acrilamida-2,5% de ácido acrílico. La solución contenía 10% en peso del prepolímero y el prepolímero tenía una VER de 0,40 (NaCl 1M, 1%, 25°C). La solución resultante se calentó, con agitación, a 85-87°C. Se mezclaron estireno (218 gramos) y ftalato de dialilo (10,9 gramos) y se colocaron en el embudo de adición. El contenido de este embudo y una solución de persulfato de amonio (6 gramos disueltos en 24 cc. de agua destilada) se añadieron gota a gota al contenido del recipiente de reacción, simultáneamente, durante un período de 2,5 horas. Se observó un desprendimiento de calor al cabo de alrededor de 1,75 horas y se controló haciendo circular agua fría por la camisa. Una vez completada la adición, el látex resultante se agitó durante 15 minu-

5 tos y se enfrió a temperatura ambiente. El látex, una vez fil-
trado a través de un tamiz de malla de 149 micras, mostró una
ligera formación de aglomerado, que se disipó fácilmente con
un disolventor Cowles. El pH del látex se ajustó a 5,2 con
NaOH 5 M. El látex tenía un contenido de sólidos de 41,6% y
las partículas del látex tenían un tamaño de alrededor de 0,8
micras. El tamaño de partículas se estimó a partir de una me-
dida de lectura de turbidez según el método de A.B. Loebel
(Official Digest, 200, febrero 1959)..

10

Ejemplos 18-27

15 Se repitió el Ejemplo 17 usando el mismo prepolíme-
ro usado en el Ejemplo 17, con diferentes monómeros poli-
etilénicamente insaturados como reticuladores, como se mues-
tra en la Tabla IX que sigue. También se muestran en la Ta-
bla las cantidades de ingredientes y las condiciones.

20

25

30

TABLA IX

Ej. N°	Gramos de		Reticulador	Persulfato		Temp. °C.	Tiempo horas	pH del látex ajustado a	Sólidos totales %	Tamaño de partícula (micras) (d)	
	Agua prepolif-mero (a)	Estireno (gramos)		Cantidad (gramos)	de amonio (b) (gramos)						
18	227	11,3	218	Dimetacrilato de etilenglicol	8,7	5,95	87-91	2,9	5,2	39,0	0,83
19	226	11,2	218	Dimetacrilato de 1,3-butilen glicol	6,54	5,9	86,5-95	2,5	5,5	40,3	0,77
20	226	11,2	218	Ftalato de dialilo	6,54	5,9	86-94	2,4	5,7	41,3	0,7
21	226	11,2	218	Dimetacrilato de 1,6-hexano diol	6,54	5,9	86-95	2,5	5,4	40,3	0,72
22	226	11,2	218	Dimetacrilato de polietilen glicol	6,54	5,9	87-95	2,5	5,2	40,2	0,68
23	226	11,2	218	Dimetacrilato de polipropilenglicol	6,54	5,9	87-95	2,5	5,6	40,0	0,73
24	227	11,45	218	Trimetacrilato de trimetilol propano	10,9	6	87-94,5	2,5	6,9	39,9	0,76

TABLA IX continuación

Ej. N°	Gramos de		Reticulador	Persulfato		Temp. °C.	Tiempo horas	pH del látex ajustado a	Sólidos totales %	Tamaño de partícula (micras) (d)
	Agua prepoli-mero (a)	Estireno (gramos)		Cantidad (gramos)	de amonio (b)					
25	227	11,45	218	Tetraacrilato de pentaeritritol	10,9	6	87-90,5	6,9	38,1	1,0
26	227	11,45	218	Fumarato de dialilo	10,9	6	87-95	7,1	40,8	0,72
27	227	11,45	218	Maleato de dialilo	10,9	6	87-94	7,0	40,8	0,73

(a) Añadido en forma de solución al 10%

(b) Añadido en forma de solución al 20%

(c) Ajustado con NaOH 5 M

(d) Determinado de determinaciones de turbidez (véase Ejemplo 3)

Ejemplo 28

En un recipiente de reacción se introdujeron 506,2 kilogramos de agua desmineralizada y 175,2 kilogramos de una solución de prepolímero. La solución de prepolímero era una solución acuosa de un copolímero de 97,5% de acrilamida-2,5% de ácido acrílico. La solución contenía 13% en peso del prepolímero y el prepolímero tenía una VER de 0,44 (NaCl 1M, 1%, 25°C). Las sustancias contenidas en el recipiente de reacción se calentaron a alrededor de 89°C, y se añadió lentamente y al mismo tiempo, durante un período de alrededor de 4 horas, (1) una mezcla de 431,3 kilogramos de estireno y 22,7 kilogramos de divinilbenceno, y (2) una solución de 12 kilogramos de persulfato de amonio disueltos en 48,1 kilogramos de agua desmineralizada. El látex resultante se agitó y se filtró para separar los aglomerados. El látex tenía un contenido de sólidos de 39,3%. El tamaño de partícula era de alrededor de 0,52 micras, estimado por medio de medidas de lectura de turbidez según el método de A. B. Loebel (Official Digest, 200, febrero 1959).

Ejemplo 29

Se prepararon dos colores de recubrimiento. Los colores de recubrimiento se identifican como Colores de Recubrimiento 13 y 14. Los colores de recubrimiento se prepararon mezclando bien los componentes mostrados en la Tabla X. También se muestran en la Tabla los ajustes de pH. Cada color de recubrimiento se aplicó al lado afieltrado de un papel virgen de imprimir de 25 kg, usando una varilla Meyer. Las hojas recubiertas se secaron en una estufa de circulación forzada de aire a 100°C durante 45 segundos. Las hojas recubiertas se calandraron haciéndolas pasar a través de una

calandria calentada (71°C) a 135 kilogramos por centímetro lineal (kcl). Las determinaciones de brillo, mostradas en la Tabla XI, se hicieron en hojas hechas pasar a través de la calandria 2 veces (2 pasadas), 3 veces (3 pasadas) y 4 veces (4 pasadas). En el caso del papel recubierto con el Color de Recubrimiento 13, todos los demás ensayos se hicieron después de hacer pasar las hojas recubiertas a través de la calandria 2 veces (2 pasadas). En el caso del papel recubierto con el Color de Recubrimiento 14, todos los demás ensayos se hicieron después de hacer pasar las hojas recubiertas a través de la calandria 4 veces (4 pasadas). Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla XI que sigue.

TABLA X

	<u>13</u>	<u>14</u>
Color de recubrimiento		
15 Composición de látex del Ejemplo 28	63,6 g	-
CMC (1) (solución acuosa al 3%)	13,3 g	13,3 g
Aglutinante de látex de estireno-butadieno (50% de sólidos)	50,0 g	52,3 g
20 Agua destilada	19,5 g	45 g
Pigmento de arcilla (dispersión acuosa al 70%)	142,8 g	178,6 g
pH inicial	5,85	6,0
pH ajustado con NH ₄ OH concentrado a	8,5	8,6

25 (1) CMC - carboximetil-celulosa de sodio, soluble en agua, viscosidad media, grado de sustitución alrededor de 0,9, usada como aditivo para aumentar la viscosidad.

TABLA XI

	Color de recubrimiento	13	14
	Peso de recubrimiento (kg/1000 m ²)	11,4	11,7
	Brillo especular 75° ⁽¹⁾ a 71°C y 135 kcl:		
5	2 pasadas	71	66
	3 pasadas	74	69
	4 pasadas	76	72
	Arranque de fibras IGT ⁽²⁾ , metros/minuto	51	52,2
	Brillantez intrínseca ⁽³⁾	80	78
	Opacidad ⁽⁴⁾	89	88
10	Tinta K & N ⁽⁵⁾	64	71

(1) Norma TAPPI T-480 (promedio de 12 ensayos)

(2) Véase (9) de la Tabla II (promedio de 3 ensayos)

(3) Norma TAPPI T-452 (promedio de 4 ensayos)

(4) Norma TAPPI T-425, Instrumento Diano (promedio de 3 ensayos)

(5) Norma TAPPI UM-553 (promedio de 2 ensayos)

Aunque los pigmentos orgánicos de esta invención tienen utilidad particular en recubrimientos para papel, pueden usarse también como cargas para papel. Cuando se usan como pigmentos en recubrimientos de papel, pueden usarse sólo o en combinación con otros pigmentos orgánicos o en combinación con pigmentos inorgánicos y otros pigmentos orgánicos.

Cuando se usan en recubrimientos para papel en combinación con pigmentos inorgánicos tales como arcilla, la cantidad empleada será de alrededor de 5% a 100% del peso del pigmento inorgánico.

Además, los pigmentos orgánicos de esta invención pueden usarse en pinturas, tintas, y similares. Pueden aplicarse también como recubrimientos, juntamente con un aglutinante adecuado, a superficies de vidrio, superficies de me-

tales, superficies de madera, superficies de yeso, superficies de materiales plásticos, y similares.

Los pigmentos orgánicos preparados según esta invención son esencialmente partículas esféricas de copolímeros de injerto. Según esta invención, pueden prepararse partículas de copolímero de injerto que tengan un tamaño en el intervalo de alrededor de 0,1 micras a alrededor de 2 micras.

Son prepolímeros solubles en agua particularmente adecuadas para uso en la preparación de partículas de copolímero de injerto de esta invención (1) los homopolímeros de amidas alfa,beta-etilénicamente insaturadas, particularmente poli(acrilamida) y poli(metacrilamida), y (2) copolímeros de (a) de alrededor de 98% a alrededor de 50% en peso de una amida alfa,beta-etilénicamente insaturada, particularmente acrilamida y metacrilamida, y (b) de alrededor de 2 a alrededor de 50% en peso de un ácido alfa,beta-etilénicamente insaturado, particularmente ácido acrílico y ácido metacrílico. Las partículas de copolímero de injerto que son particularmente adecuadas como pigmentos orgánicos, bien como cargas para papel o como componentes de una composición de recubrimiento para papel, son las derivadas de la copolimerización por injerto de estireno o una mezcla de estireno y divinilbenceno y un homopolímero (1) o copolímero (2) antes descrito. Asimismo, las partículas de copolímero de injerto que tienen grupos reactivos, como se han descrito anteriormente, sobre su superficie, son particularmente adecuadas para uso como pigmentos orgánicos.

Los aglutinantes empleados para preparar las composiciones de recubrimiento de esta invención serán no disolventes del pigmento orgánico, y están adaptados para uso en

procedimientos de recubrimiento de papel, para dar una capa adherente, lisa y brillante. Los aglutinantes adecuados son muy conocidos en la técnica e incluyen los aglutinantes naturales y aglutinantes sintéticos. Los aglutinantes naturales adecuados incluyen el almidón, la proteína de soja y la caseína. Pueden usarse aglutinantes de almidón modificados tales como almidón oxidado, convertido con enzimas e hidroxietilado. Son aglutinantes sintéticos adecuados los látex de copolímeros de estireno-butadieno y los látex de polímeros de ésteres de alcohol de ácido carboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados, tales como acrilatos y metacrilatos de alcohol y sus copolímeros con una pequeña cantidad de un ácido carboxílico copolimerizado etilénicamente insaturado. Otros aglutinantes adecuados son los látex de copolímeros de butadieno y acrilonitrilo; látex de copolímeros de acetato de vinilo y los acrilatos de alcohol; látex de copolímeros de butadieno y metacrilato de metilo; látex de copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; látex de copolímeros de cloruro de vinilo; látex de copolímeros de cloruro de vinilideno; dispersiones acuosas de polibutadieno; poli(acetato de vinilo); y poli(alcohol vinílico).

La cantidad de aglutinante empleado para preparar composiciones de recubrimiento para uso en la realización de esta invención es la cantidad que fija su componente de pigmento al sustrato de papel recubierto, de modo que el pigmento no se desprenda del papel recubierto durante el manejo normal o durante el tratamiento posterior, tal como la impresión. La cantidad de aglutinante empleado es conocida en la técnica. Usualmente, la cantidad de aglutinante empleado será, en volumen, de alrededor de 2 partes a alrededor de 30

partes por 100 partes de pigmento empleado.

Ha de entenderse que la descripción anterior y los ejemplos prácticos son ilustrativos de esta invención y no limitativos de la misma.

5

10

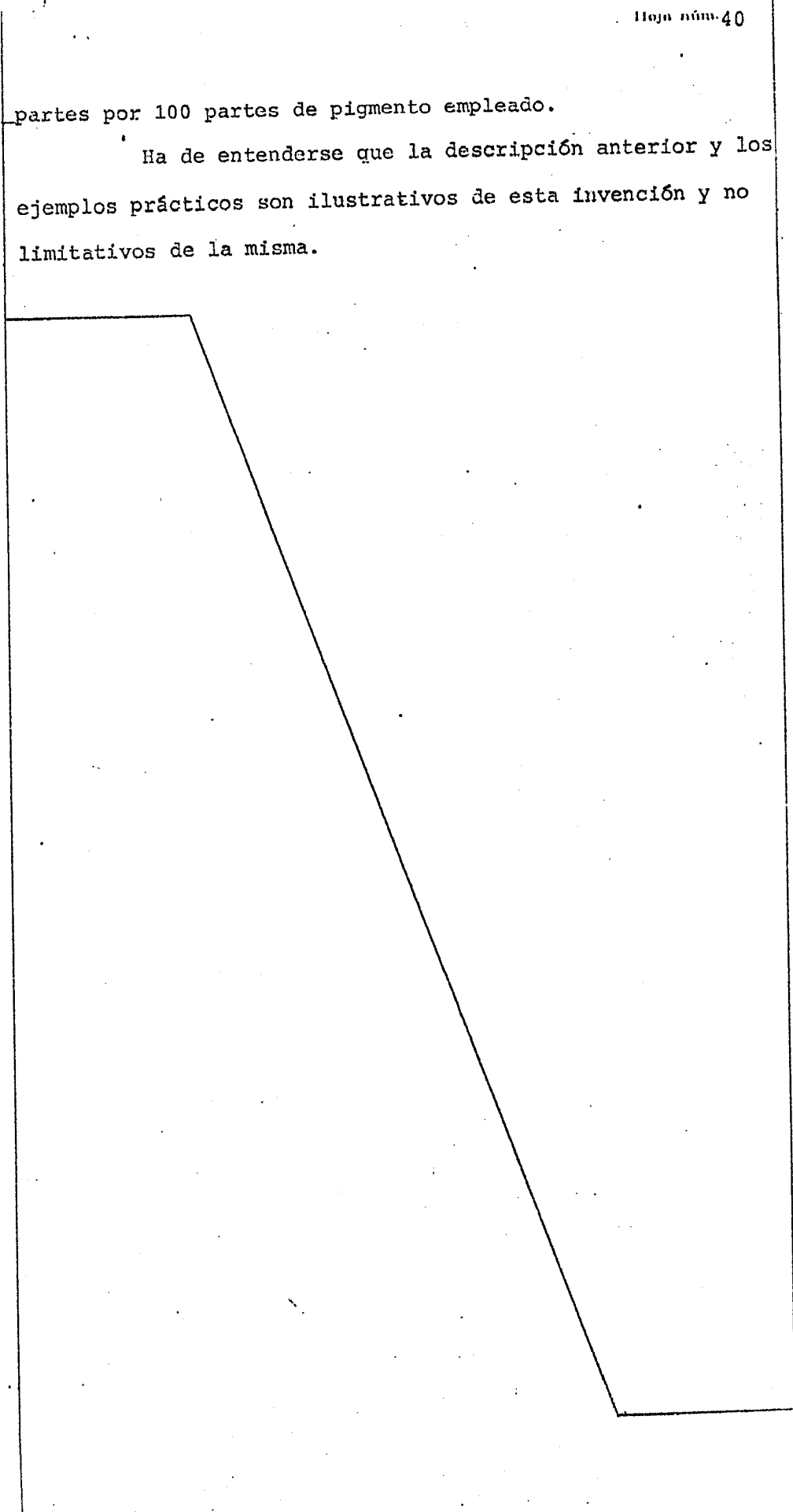
15

20

25

30

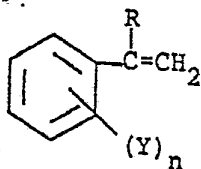
17119



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 procedimiento para revestir papel que comprende: a) adherir a al menos una de sus superficies una composición de revestimiento constituida por un material aglutinante y un pigmento orgánico, siendo dicho pigmento orgánico partículas de copolímero de injerto insoluble en agua que
15 constan esencialmente del producto de copolimerización de injerto catalizada por radicales libres de (1) al menos un monómero etilénicamente no saturado y (2) un prepolímero soluble en agua que tiene una VER (viscosidad específica reducida) de alrededor de 0,1 a alrededor de 2,5 (NaCl 1 M, 1%,
20 25°C), estando presente la porción de prepolímero de las partículas de copolímero de injerto sobre la superficie de las partículas, estando dicho monómero (1) seleccionado del grupo que consta de alfa-cloroacrilato de metilo, alfa-cloroacrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de fenilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y monómeros que tienen la fórmula



30

17119

donde R es hidrógeno o metilo, Y es metilo o cloro, y n es 0, 1, 2 ó 3, y estando dicho prepolímero (2) seleccionado del grupo que consta de prepolímeros aniónicos y prepolímeros no iónicos preparados por polimerización por adición de un monómero vinílico o mezclas de monómeros vinílicos, siendo la cantidad de prepolímero (2) empleada para preparar las partículas de copolímero de injerto de alrededor de 1 parte a alrededor de 25 partes en peso por cada 100 partes en peso de monómero (1) empleado, teniendo dicho copolímero de injerto una Tg igual o mayor de 75°C, y b) calandrar a continuación el papel a una temperatura de 50°C a 150°C y a una presión de 1785 kg/cm a 5355 kg/cm.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el monómero (1) es estireno.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que se emplea, en combinación con el estireno, un monómero polietilénicamente insaturado en una cantidad al menos suficiente para proporcionar partículas de copolímero de injerto reticulado.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el monómero polietilénicamente insaturado es divinilbenceno.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el prepolímero (2) es poli(acrilamida).

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el prepolímero (2) es un copolímero de desde alrededor de 98% a alrededor de 50% de acrilamida y desde alrededor de 2% a alrededor de 50% de ácido acrílico.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la porción de prepolímero de las partículas tiene

un aldehído unido químicamente a ella.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la porción de prepolímero de las partículas tiene un aldehído unido químicamente a ella.

5

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la porción de prepolímero de las partículas tiene un aldehído unido químicamente a ella.

10

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que la porción de prepolímero de las partículas tiene un aldehído unido químicamente a ella.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que la porción de prepolímero de las partículas tiene un aldehído unido químicamente a ella.

15

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que la porción de prepolímero de las partículas tiene un aldehído unido químicamente a ella.

13ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR PAPEL.

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

20

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25.FEB.1980

P.A.

25

Oscar de Elizaburu
Por F. de

30

17119

LMN.-