

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 944**

51 Int. Cl.:
D21H 19/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05801452 .3**
96 Fecha de presentación: **05.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1812644**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **Masas acuosas para estucado de papel, que contienen híbridos de polímero-pigmento**

30 Prioridad:
12.11.2004 DE 102004054912

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
SCHMIDT-THÜMMES, Jürgen y
HAMERS, Christoph

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 944 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masas acuosas para estucado de papel, que contienen híbridos de polímero-pigmento

La invención se refiere a masas acuosas para estucado de papel, que contienen

- 5 - polímeros orgánicos como agentes ligantes y pigmentos inorgánicos, caracterizados por que el agente ligante está presente al menos parcialmente en forma de un híbrido de polímero-pigmento, en los cuales el agente ligante está unido química o físicamente al pigmento inorgánico y el agente ligante está constituido en por lo menos 60 % en peso de butadieno o acrilato de alquilo C1 a C20 o mezclas de uno de los monómeros antes mencionados, con estireno.

- 10 Las masas para estucado de papel consisten esencialmente en pigmento y agente ligante. En pigmento debería fijarse al papel mediante el agente ligante y garantizar la cohesión de revestimiento obtenido.

En el proceso de impresión, por ejemplo en una máquina de impresión por *offset*, debido a la elevada viscosidad de la tinta de impresión actúan altas fuerzas de tracción sobre el papel revestido. La resistencia que el papel revestido ofrece contra estas fuerzas, es denominada resistencia al pelado. Dependiendo del estado de humedad, se diferencia entre resistencia al pelado en seco y resistencia al pelado en húmedo.

- 15 Las masas acuosas para estucado de papel que contienen partículas de unión de pigmentos inorgánicos y polímeros orgánicos son descritas en FR 1 572 674, donde los polímeros orgánicos consisten en cada caso sólo en un polímero. Como polímeros posibles se mencionan polímeros de vinilo, como cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo o copolímeros de estas sustancias, derivados de celulosa, metilacrilatos como metil-metilacrilato o etil-metilacrilato así como poliestireno. Se dan como ejemplos el empleo de derivados de celulosa y acetato de vinilo.
- 20 Ellos son empleados para mejorar la suavidad del papel.

Las partículas de unión de pigmentos inorgánicos y polímeros orgánicos son conocidas por ejemplo a partir de WO 93/12183; las partículas de unión son empleadas en coberturas.

Las masas anhidras para estucado de papel, que contienen partículas de unión de pigmentos orgánicos y polímeros orgánicos son descritas en WO 01/00712 y WO 01/00713.

- 25 En las masas para estucado de papel conocidas hasta ahora, ni la fuerza de unión del agente ligante ni la resistencia al pelado son suficientes.

De allí que fueron objetivo de la presente invención masas para estucado de papel con una mejorada resistencia al pelado.

De acuerdo con ello se encontraron las masas para estucado de papel descritas al principio.

- 30 Un componente esencial de las masas para estucado de papel es un agente ligante. De acuerdo con la invención, un agente ligante es un polímero que consiste en por lo menos 60 % en peso, preferiblemente en por lo menos 80 % en peso de los denominados monómeros principales.

- 35 Los monómeros principales son acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₀ y mezclas de los acrilatos de alquilo con estireno, (los polímeros con estos monómeros principales son denominados en forma resumida breve como poli(acrilatos) o, de modo alternativo, butadieno, o mezclas de butadieno con estireno (los polímeros con estos monómeros principales son denominados en forma resumida breve como polibutadienos).

En las mezclas de butadieno con estireno la relación puede estar por ejemplo entre 10:90 a 90:10, en particular 20:80 a 80:20.

- 40 Aparte de los monómeros principales, el polímero puede contener monómeros con por lo menos un grupo ácido (brevemente, monómero de ácido), por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

Otros monómeros son además también por ejemplo monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular hidroxialquilo C₁-C₁₀ (met)acrilato, (met)acrilamida.

- 45 De acuerdo con ello, en el caso de los polibutadienos los polímeros particularmente preferidos están contruidos de

10 a 90 % en peso, preferiblemente 20 a 70 % en peso de butadieno

10 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 80 % en peso de estireno

0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de monómero ácido

0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de otros monómeros

5 o de modo alternativo en el caso de los poli acrilatos de

10 a 95 % en peso, preferiblemente 30 a 95 % en peso, de acrilato de alquilo C₁ a C₁₀

0 a 60 % en peso, preferiblemente 0 a 50 % en peso de estireno y

0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de monómero ácido

0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de otros monómeros.

10 Tanto los polibutadienos como también los poliacrilatos contienen como comonómeros preferiblemente monómeros ácidos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 5 % en peso. La cantidad máxima de los hidrocarburos alifáticos de arriba en los polibutadienos o bien los alquilacrilatos en los poliacrilatos se reduce de modo correspondiente a la carga mínima de monómeros ácidos.

15 La producción de los polímeros ocurre en una forma preferida de operar mediante polimerización en emulsión, de allí que se trata de un polimerizado en emulsión.

Sin embargo la producción puede ocurrir también por ejemplo mediante polimerización en solución y subsiguiente dispersión en agua.

En la polimerización en emulsión se emplean como compuestos superficialmente activos, emulsificantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o bien estabilizantes.

20 Las sustancias superficialmente activas son empleadas comúnmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, referidas al monómero que va a ser polimerizado.

Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo tert-butilhidroperóxido.

25 Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox).

En general la cantidad de iniciadores es de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referido al monómero que va a ser polimerizado. En la polimerización por emulsión pueden encontrar aplicación también varios diferentes iniciadores.

30 En la polimerización pueden emplearse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, referido a 100 partes en peso de los monómeros que van a ser polimerizados, mediante los cuales se disminuye la masa molar. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol como tert.-butilmercaptano, etilacrilésteres de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o tert.-dodecilmercaptano.

35 La polimerización por emulsión ocurre por regla general a 30 a 130, preferiblemente 50 a 90°C. El medio de polimerización puede consistir tanto sólo en agua, como también en mezclas de agua y líquidos miscibles con ella como metanol. Preferiblemente se emplea sólo agua. La polimerización en emulsión puede ser ejecutada tanto como proceso en lote como también en forma de método de alimentación, incluyendo el modo de operar en etapas o en gradiente. Se prefiere el método de alimentación, en el cual se coloca una parte de la carga de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se realiza la polimerización y a continuación se añade el resto de la carga de polimerización, comúnmente en varias alimentaciones separadas espacialmente de los cuales uno o varios

40 de los monómeros están presentes en forma pura o en forma emulsificada, continuamente, por etapas o por superposición de un diferencial de concentración manteniendo la polimerización en la zona de polimerización. En la polimerización puede también estar presente, por ejemplo para mejorar el ajuste del tamaño de partícula, una semilla de polímero.

- El modo y forma en el cual, en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, se añade al recipiente de polimerización el iniciador son conocidos por el experto promedio. Puede estar presente en el recipiente de polimerización tanto completamente, como también ser empleado de acuerdo con su consumo en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, continuamente o por etapas. En detalle, esto
- 5 depende de naturaleza química del sistema de iniciador como también en la temperatura de polimerización. Preferiblemente está presente una parte y se añade el resto dependiendo del consumo en la zona de polimerización.
- Para la eliminación de los monómeros residuales se añade iniciador comúnmente también después de terminar la verdadera polimerización en emulsión, es decir después de una transformación de los monómero de por lo menos 95 %.
- 10 En el método de alimentación, los componentes individuales pueden ser añadidos al reactor por arriba, por los lados o por debajo a través del piso del reactor.
- Por regla general, en la polimerización por emulsión se obtienen dispersiones acuosas de los polímeros con contenidos de materia seca de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso.
- 15 Como agentes ligantes son adecuados en particular también mezclas de diferentes agentes ligantes, por ejemplo también mezclas de polímeros sintéticos y naturales.
- Las masas para estucado de papel acordes con la invención contienen como componentes esencialmente pigmentos inorgánicos. En particular, son pigmentos blancos. Son de mencionar por ejemplo sulfato de bario, carbonato de calcio, sulfoaluminato de calcio, caolín, talco, dióxido de titanio, óxido de zinc, tiza o arcilla para estucado.
- 20 Se prefieren particularmente dióxido de titanio o carbonato de calcio.
- Aparte de pigmentos inorgánicos pueden emplearse conjuntamente también pigmentos orgánicos, como se describen por ejemplo en WO 01/00712 y WO 01/00713. En el marco de la presente invención, tales pigmentos orgánicos no son obligatoriamente necesarios. La proporción de pigmentos orgánicos es preferiblemente inferior a 20 partes en peso, en particular inferior a 10 partes en peso, particularmente preferido inferior a 5 partes en peso,
- 25 referido a 100 partes en peso de pigmentos inorgánicos.
- De modo particularmente preferido no se emplea ningún pigmento orgánico.
- De acuerdo con la invención, el agente ligante y el pigmento inorgánico están presentes por lo menos parcialmente en forma de híbridos de pigmento-polímero. En estos híbridos, el polímero orgánico o bien el agente ligante están unidos química o físicamente al pigmento inorgánico. En particular, el agente ligante está adsorbido a la superficie
- 30 del pigmento.
- Los híbridos de pigmento-polímero son un tipo de partículas independientes con densidad homogénea. En la medición de la densidad de los híbridos de pigmento-polímero con una ultracentrífuga según el método de gradiente estático de densidad (a 21°C y 1 bar) se determina sólo una densidad, es decir un tipo de partícula. El método de medición de gradiente estático de densidad es descrito por ejemplo en W. Mächtle, M. D. Lechner, Progr.Colloid Polym.Sci (2002) 119,1.
- 35 Para la evaluación de una muestra en el gradiente estático de densidad (estat. DG) se somete a centrifugación una mezcla de solvente liviano y solvente pesado o aditivo (normalmente metrizamida/H₂O, metrizamida/D₂O) a un número moderado de revoluciones del rotor por al menos 22 horas. El comportamiento diferencial de sedimentación y difusión de los agentes pesado y liviano conducen a la formación de un gradiente de concentración y con ello un gradiente de densidad en la celda. De allí que toda posición radial en la célula de medición exhibe una densidad media de solvente. La muestra o bien los componentes químicamente diferentes de la muestra sedimentan o flotan dentro de este gradiente de densidad exactamente en la posición radial en la cual existe una densidad de partícula cuya correspondiente a la relación de mezcla de agente liviano y pesado. Con ello es posible un fraccionamiento altamente exacto de muestras según la densidad y con ello la composición química.
- 40
- 45 Puesto que la densidad de las partículas del sistema de polímero investigado (aproximadamente 1 g/cm³), carbonato de calcio (2,6 a 2,95 g/cm³, dependiendo de la modificación) e híbrido de polímero/carbonato se diferencian drásticamente, mediante mediciones de los híbridos en gradientes estáticos de densidad adecuados puede ocurrir la evidencia de polímero libre o bien la exclusión de polímero libre.
- 50 Por ejemplo, es obtenible un híbrido de pigmento-polímero ya mediante la mezcla de pigmento y agente ligante y subsiguiente secado o preferiblemente mediante molienda del pigmento en presencia del agente ligante.

Los híbridos de pigmento-polímero pueden contener, aparte de agente ligante y pigmento inorgánico, otros componentes como por ejemplo agentes dispersantes auxiliares como ácidos policarboxílicos o sus sales, en particular ácido poliacrílico o ácido polifosfórico.

5 El contenido de polímeros orgánicos y agentes ligantes en los híbridos de pigmentos-polímero es en particular inferior a 40 partes en peso, preferiblemente inferior a 20 partes en peso, particularmente preferido inferior a 15 partes en peso de polímero orgánico, sobre 100 partes en peso de los pigmentos presentes en los híbridos.

El contenido de polímeros orgánicos y agente ligante en los híbridos de pigmento-polímero es preferiblemente por de lo menos 1 parte en peso, particularmente preferido por lo menos 3 partes en peso y muy particularmente preferido por lo menos 5 partes en peso, en 100 partes en peso de los pigmentos presentes en los híbridos.

10 En las masas para estucado de papel acordes con la invención se emplean polímeros orgánicos, en particular agentes ligantes y pigmentos inorgánicos, particularmente preferido en forma de híbridos del pigmento-polímero. Aparte de los híbridos de pigmento-polímero pueden emplearse también agentes ligantes orgánicos y pigmentos inorgánicos, los cuales no están presentes en forma de los híbridos de pigmento-polímero.

15 Preferiblemente están presentes en forma de híbridos de pigmento-polímero por lo menos 30 % en peso, en particular por lo menos 60 % en peso y muy particularmente preferido por lo menos 95 % en peso y en particular 100 % en peso de los pigmentos inorgánicos presentes en la totalidad de la masa para estucado de papel.

Preferiblemente están presentes en forma de los híbridos de pigmento-polímero por lo menos 30 % en peso, en particular por lo menos 60 % en peso y muy particularmente preferido por lo menos 95 % en peso y en particular 100 % en peso de los polímeros orgánicos o bien agentes ligantes existentes en la masa para estucado de papel.

20 Las masas para estucado de papel pueden contener otros aditivos, por ejemplo agentes dispersantes. Los agentes dispersantes adecuados son polianiones, por ejemplo de ácidos polifosfóricos o de ácidos poliacrílicos (polisales), los cuales están presentes comúnmente en cantidades de 0,1 a 3 % en peso, referido a la cantidad de pigmentos.

25 Además, las masas para estucado de papel pueden contener aditivos para la reología. Se mencionan por ejemplo almidones, caseína, gelatina, alginatos y proteínas de soya, como productos naturales modificados hidroxietilcelulosa, etilcelulosa y carboximetilcelulosa así como almidones modificados catiónicamente. Pueden emplearse también aditivos sintéticos comunes, como por ejemplo a base de acetato de vinilo o acrilato de vinilo, teniendo este último un contenido comúnmente de monómeros de ácido mayor a 5, en particular mayor a 10 % en peso.

30 Los aditivos para reología pueden estar presente por ejemplo en cantidades de 0,1 a 2 % en peso, referido a la cantidad de pigmentos.

Para la producción de las masas para estucado de papel se mezclan los componentes de la manera conocida.

35 Las masas para estucado de papel consisten preferiblemente en por lo menos 40 % en peso, particularmente preferido en por lo menos 60 % en peso, muy particularmente preferido en por lo menos 80 % en peso o bien 90 % en peso de híbridos de pigmento-polímero, donde el agua y solventes orgánicos comunes con un punto de ebullición inferior a 200°C a 1 bar no se incluyen como componentes; en particular ellos pueden consistir también en por lo menos 95 o bien 100 % en peso de híbridos de pigmento-polímero.

Las masas para estucado de papel acordes con la invención contienen preferiblemente por lo menos 30 partes en peso, en particular por lo menos 40 partes en peso de agua sobre 100 partes en peso de pigmento inorgánico.

40 El contenido de agua en las masas para estucado de papel es ajustado comúnmente en 25 a 75 % en peso, particularmente preferido en 25 a 50 % en peso referido a la masa total para estucado de papel (incluyendo agua).

Las masas para estucado de papel pueden ser aplicadas según métodos comunes sobre los papeles que van a ser revestidos (ver Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, vol 17, p. 603 ss).

45 Los papeles revestidos con las masas para estucado de papel acordes con la invención exhiben una alta estabilidad al pelado en seco y en húmedo (adherencia de la masa para estucado de papel). Mediante ella, ellos son particularmente adecuados para la impresión offset, en la cual debido a la elevada viscosidad de las tintas de impresión el papel revestido es sometido a esfuerzo por elevadas fuerzas de tracción.

Los papeles revestidos con las masas para estucado de papel acordes con invención muestran una buena capacidad para ser impresos. Los papeles son adecuados en particular también para métodos de impresión offset.

Ejemplos

A) Producción de híbridos de pigmento-polímero

La producción ocurrió según el método descrito en Fr 04 07 806 de Omya.

5 Para la producción del híbrido 1 se molieron como agentes ligantes pastas de carbonato de calcio (Hydrocarb 2 GU de la compañía Omya AG) en un molino Dispermat SN - C 12 en presencia de una dispersión acuosa de un copolímero carboxilado de estireno-butadieno (Styronal® D536 de BASF AG).

Las condiciones de molienda fueron:

	Velocidad de rotación del molino	5500 r/min
	Duración de la molienda	30 min
10	Concentración de la pasta	66 %
	Tamaño de las esferas	33 mm de diámetro
	Material de las esferas	vidrio

Para Hybrid H1 se emplearon 10 partes de agente ligante (sólido), 0,3 partes de Polisalz® S (agente dispersante) en 100 partes de CaCO₃ y después de la molienda se añadieron 0,4 partes de Polisalz S

15 B) Determinación de la unión física y/o química del polímero sobre el pigmento:

Se midieron el híbrido de polímero H1 así como el polimerizado empleado Styronal® D536 según el método previamente descrito en el gradiente estático de la ultracentrífuga. En ello, mediante el empleo de cuatro diferentes gradientes de densidad se cubrió un rango de densidad de 0,95 g/cm³ a 1,30 g/cm³.

En la medición del polimerizado empleado se observa un pico agudo a una densidad de 0,99 g/cm³.

20 En la medición del híbrido de polímero H1 no se observa ningún pico en la totalidad del rango disponible de densidad, en particular en la densidad del polimerizado puro.

Por consiguiente, el híbrido de polímero/pigmento no contiene ningún polimerizado no enlazado.

C) Producción de las masas para estucado de papel

25 Las masas para estucado de papel fueron producidas mediante agitación de los componentes según la siguiente tabla:

Tabla 1 Formulaciones

Formulación	1	2
CaCO ₃		100
Híbrido de pigmento	100	
Styronal D 536		10
Polisalz S *		0,3
Sterocoll FD **	0,13	0,13

ES 2 380 944 T3

(continuación)

Formulación	1	2
Contenido de materia seca	65,7	65,3
Viscosidad (CPS) 100 rpm	515	670
pH	8,5	8,5
Retención de agua	121	127
* Sal de ácido poliacrílico		
** Aditivo de reología a base de poliacrilato		

D) Prueba de aplicación técnica

- 5 Como papel crudo se empleó papel crudo para estucado libre de madera con un peso superficial de 70 g/m². La carga de la masa para estucado de papel ocurrió por un lado con 10 g/m² en un equipo de estucado de laboratorio. El secado ocurrió con un irradiador IR.

Antes de las pruebas de aplicación técnica, los papeles pasaron cuatro veces por una calandradora de laboratorio (un par de rodillos, presión lineal: 2000 N/cm).

Estabilidad al pelado en seco (secado IGT)

- 10 De los papeles que iban a ser probados, se cortaron en dirección longitudinal tiras de un tamaño de 33 x 3 cm y se almacenaron estas tiras por 15 horas a 27°C con una humedad relativa del aire de 50 % en la cámara climática.

A continuación se imprimieron las tiras en un aparato de impresión (probador de la capacidad para ser impreso IGT AC2/AIC2) con un color estándar (tinta para impresión 3808 de la compañía Lorilleux-Lefranc).

- 15 Se conducen las tiras de prueba con velocidad continuamente creciente (velocidad máxima 200 cm/seg) a través del aparato de impresión. Como medida para la estabilidad al pelado en seco se indica la velocidad en cm/seg, a la cual después del inicio de la presión de ocurren 10 rasgados de la masa para estucado de papel (puntos de pelado).

Prueba en *offset*

Papel:

Se cortan muestras del papel que va a ser probado, con un tamaño de 240 x 46 mm en dirección longitudinal.

- 20 Ejecución de la prueba:

Sobre el rodillo de coloreado se coloca una cantidad correspondiente de tinta para impresión y se deja pasar 1 min. Después se emplea un disco para impresión y se colorea por 30 s.

- 25 La velocidad de impresión es de 1 m/s. Se coloca una tira de papel en un soporte de muestra para impresión con la tira impresa de papel nuevamente en la posición inicial. Después de un período establecido de tiempo se inicia nuevamente el procedimiento de impresión sin cambiar el disco. Se repite este procedimiento varias veces.

Después de cada paso se examina visualmente el pelado sobre el lado impreso de la tira de papel. Se indica el número de pasos hasta que se presenta por primera vez un pelado. Con pelados muy fuertes se indica el último paso sólo como medio (por ejemplo el pelado fuerte después del tercer paso es indicado con 2,5).

Datos del resultado:

- 30 Número de procedimientos de impresión hasta que se presenta el primer pelado.

En la siguiente tabla 2 representada se resumen los resultados.

Tabla 2

Ejemplo	1	2
IGT seco (cm/s)	115	100
PB <i>Off-set</i>	5	3

5 Los resultados muestran que en el híbrido de pigmento se ajustan fuerzas de unión claramente mayores, en comparación con el ejemplo 2, con de otro modo buenas propiedades del papel.

REIVINDICACIONES

1. Masas acuosas para estucado de papel, que contienen
 - polímeros orgánicos, como agentes ligantes y pigmentos inorgánicos, **caracterizadas porque** los agentes ligantes están presentes al menos parcialmente en forma de un híbrido de pigmento-polímero, en el cual el agente ligante está unido química o físicamente al pigmento inorgánico y el agente ligante está constituido en por lo menos 60 % en peso de butadieno o alquilacrilatos C₁ a C₂₀ o mezclas de uno de los monómeros previamente mencionados, con estireno.
2. Masas acuosas para estucado de papel según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el agente ligante es un polimerizado en emulsión.
3. Masas acuosas para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas porque** los pigmentos inorgánicos son pigmentos blancos, por ejemplo dióxido de titanio o carbonato de calcio.
4. Masas acuosas para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el contenido del agente ligante es de 5 a 30 partes en peso sobre 100 partes en peso de pigmento inorgánico.
5. Masas acuosas para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el contenido de agua es de por lo menos 30 partes en peso sobre 100 partes en peso de pigmento inorgánico.
6. Masas acuosas para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas porque** por lo menos 50 % en peso de los agentes ligantes está presente en forma del híbrido de pigmento-polímero.
7. Masas acuosas para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas porque** el híbrido de pigmento-polímero es obtenible mediante la producción primero de una mezcla de pigmento inorgánico, el agente ligante y dado el caso otras sustancias auxiliares, y en ello el agua o solvente dado el caso empleados son eliminados a continuación hasta un contenido residual inferior a 20 partes en peso sobre 100 partes en peso de pigmento inorgánico.
8. Masas acuosas para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** el híbrido de pigmento-polímero es obtenible mediante la molienda del pigmento inorgánico en presencia del agentes ligantes.
9. El empleo de una masa acuosa para estucado de papel según una de las reivindicaciones 1 a 8 para el revestimiento de papel o cartón.
10. Papel o cartón obtenibles mediante el empleo según la reivindicación 9.