

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 385 766**

(51) Int. Cl.:  
**D21H 19/44**  
(2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08745036 .7**

(96) Fecha de presentación: **03.04.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2262949**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

---

(54) Título: **Formulaciones de revestimiento o aglutinación de papel y métodos para elaborar y usar las mismas**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.07.2012**

(73) Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.07.2012**

(72) Inventor/es:  
**HAYES, Peter C. y**  
**DE JONG, Ralph Lewis**

(74) Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 385 766 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

Formulaciones de revestimiento o aglutinación de papel y métodos para elaborar y usar las mismas

## CAMPO TÉCNICO

5 Esta invención se refiere a formulaciones de revestimiento o aglutinación de papel y más particularmente a dispersiones acuosas de polímero y a métodos para elaborar y usar las mismas en formulaciones de revestimiento y aglutinación de papel.

## ANTECEDENTES

10 En la producción de papel tal como hojas de papel, cartón y cartulina, a menudo es importante proporcionar un producto con propiedades estéticas deseables. Por ejemplo, el papel que es blanco y/o brillante es más atractivo para el consumidor y proporciona un mayor contraste con la tinta u otros medios proporcionados sobre él que el papel que es menos blanco o brillante. Típicamente, las fibras usadas para formar el papel se impregnan o se revisten con una composición aglutinante que incluye un látex de polímero y una o más fibras que proporcionan la blancura o el brillo deseados del papel.

15 15 Un tipo de carga que se usa para proporcionar la blancura o el brillo deseados del papel incluye agentes blanqueadores fluorescentes o FWA. Los agentes blanqueadores fluorescentes pueden estar basados, por ejemplo, en derivados de estileno sulfonados. En las formulaciones de revestimiento o aglutinación de papel, los agentes blanqueadores fluorescentes se proveen de "activadores" o "portadores" para proporcionar los efectos blanqueadores deseados de los agentes blanqueadores fluorescentes sobre el papel. La publicación de Bayer Blankophor® P liquid/Blankophor® P150 liquid Fluorescent Whitenning Agents describe el uso de poli(alcohol vinílico) (PVOH) y carboximetilcelulosa (CMC) como portadores para el uso con agentes blanqueadores fluorescentes. Sin embargo, la presencia de estos portadores o activadores incrementa la viscosidad de la formulación de revestimiento o aglutinación y también incrementa el coste de la formulación.

20 25 Los documentos WO 01/11139 A, EP 0 806 522 A y EP 0 408 099 A divultan composiciones aglutinantes para papel que comprenden copolímeros obtenidos mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto de dextrina. El documento US 2002/260509 divulga generalmente una composición aglutinante que comprende un agente blanqueador fluorescente.

## SUMARIO

30 Una formulación de revestimiento o aglutinación de papel comprende una dispersión acuosa de polímero que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35; y un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato. El compuesto derivado de carbohidrato puede tener un peso molecular de aproximadamente 3000 a aproximadamente 20.000 y puede seleccionarse del grupo que consiste en dextrinas, maltodextrinas y sus mezclas. El copolímero puede ser un copolímero acrílico puro, un copolímero estirénico-acrílico, un copolímero de estireno-butadieno o un copolímero vinílico-acrílico. El copolímero puede derivarse de aproximadamente 5 a aproximadamente 45 por ciento en peso del compuesto derivado de carbohidrato basado en el peso total de monómeros. En algunas realizaciones, el agente blanqueador fluorescente no está activado. La formulación puede estar sustancialmente libre de poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y almidones insolubles en agua.

35 40 Un método para preparar una formulación de revestimiento o aglutinación de papel incluye polimerizar una mezcla de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, en un medio acuoso para producir un copolímero en una dispersión acuosa de polímero; y mezclar la dispersión acuosa de polímero con un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato. El compuesto derivado de carbohidrato puede seleccionarse del grupo que consiste en dextrinas, maltodextrinas y sus mezclas.

45 45 Un método para mejorar las propiedades blanqueadoras del papel incluye proporcionar una dispersión acuosa de polímero que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35; mezclar la dispersión acuosa de polímero con un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato para producir una formulación de revestimiento o aglutinación de papel; y aplicar la formulación como un revestimiento a papel. La dispersión acuosa de polímero puede proporcionarse al polimerizar una mezcla de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, en un medio acuoso para producir el copolímero. El compuesto derivado de carbohidrato puede seleccionarse del grupo que consiste en dextrinas, maltodextrinas y sus mezclas.

Además, el papel, tal como hojas de papel, cartulina o cartón, comprende una matriz fibrosa y una composición aglutinante que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de aproximadamente 10 a

5 aproximadamente 35 y/o un peso molecular de aproximadamente 3000 a aproximadamente 20.000, y un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato. El compuesto derivado de carbohidrato puede seleccionarse del grupo que consiste en dextrinas, maltodextrinas y sus mezclas. El aglutinante puede proporcionarse como una capa de revestimiento sobre un sustrato de papel.

Las formulaciones de revestimiento o aglutinación de papel proporcionan mejoras en la reología tales como capacidad de circulación sobre el equipo de revestimiento y bajo coste mientras que mantienen un blanqueamiento deseable del papel. Era inesperado que un copolímero derivado de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene el DE o el peso molecular descritos en la presente memoria proporcionaran un blanqueamiento deseable del papel incluso hasta niveles comparables con los obtenidos cuando se usan en la formulación portadores o activadores.

10 Los detalles de una o más realizaciones se indican en los dibujos adjuntos y la descripción posterior. Otras 15 características, objetivos y ventajas serán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y de las reivindicaciones.

#### DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una gráfica que muestra el brillo CIE de muestras de hojas de papel libre de pasta papelera mecánica incluyendo y excluyendo la luz UV.

20 La Figura 2 es una gráfica que muestra el brillo CIE con UV incluida menos el brillo CIE con UV excluida de muestras de hojas de papel libre de pasta papelera mecánica.

La Figura 3 es una gráfica que muestra el brillo TAPPI de muestras de hojas de papel libre de pasta papelera mecánica.

La Figura 4 es una gráfica que muestra el Ófset de Prufbau para muestras de hojas de papel libre de pasta papelera mecánica.

25 La Figura 5 es una gráfica que muestra el Repelado ("Picking") en Seco IGT en pies/min para muestras de hojas de papel libre de pasta papelera mecánica.

La Figura 6 es una gráfica que muestra el Repelado en Húmedo de Prufbau de muestras de hojas de papel libre de pasta papelera mecánica.

La Figura 7 es una gráfica que muestra el brillo TAPPI de muestras de cartulina.

30 La Figura 8 es una gráfica que muestra el brillo CIE con UV incluida menos el brillo CIE con UV excluida de formulaciones aplicadas a vidrio con un reverso de papel.

Símbolos de referencia similares en los diversos dibujos indican elementos similares.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 El término "que comprende" y sus variaciones, según se usan en la presente memoria, se usan sinónimamente con el término "que incluye" y sus variaciones y son términos abiertos no limitativos. El término "papel", según se usa en la presente memoria, incluye hojas libres de pasta papelera mecánica, cartulina, cartón y similares.

40 Una formulación de revestimiento o aglutinación de papel comprende una dispersión acuosa de polímero y un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato. La dispersión acuosa de polímero comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de uno o más monómeros insaturados y un compuesto derivado de carbohidrato. La dispersión acuosa de polímero incluye, como la fase dispersa, partículas del copolímero que incluye el compuesto derivado de carbohidrato dispersadas en un medio de dispersión acuoso o fase acuosa. La dispersión acuosa de polímero puede incluir el copolímero en una cantidad de 40-75% de sólidos.

45 El copolímero puede ser un copolímero acrílico puro, un copolímero estirénico-acrílico, un copolímero de estireno-butadieno o un copolímero vinílico-acrílico. Monómeros insaturados adecuados para el uso en la formación del copolímero son generalmente monómeros etilénicamente insaturados e incluyen compuestos vinilaromáticos (p. ej. estireno,  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -cloroestireno y viniltoluenos); 1,2-butadieno (es decir butadieno); dienos conjugados (p. ej. 1,3-butadieno e isopreno); ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha$ , $\beta$ -monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos (p.

ej. ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido metilenmalónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metilmalónico); ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono con alcanoles que tienen

- 5 de 1 a 12 átomos de carbono (p. ej. ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcanoles C1-C12, C1-C8 o C1-C4 tales como acrilatos y metacrilatos de etilo, n-butilo, isobutilo y 2-ethylhexilo, maleato de dimetilo y maleato de n-butilo); acrilamidas y acrilamidas sustituidas con alquilo (p. ej. (met)acrilamida, N-terc-butilacrilamida y N-metil(met)acrilamida); (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno (p. ej. cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); ésteres vinílicos de ácidos mono- o dicarboxílicos C1-C18 (p. ej. acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo); ésteres hidroxialquílicos C1-C4 de ácidos mono- o di-carboxílicos C3-C6, especialmente de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico, o sus derivados alcoxilados con de 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, o ésteres de estos ácidos con alcoholes C1-C18 alcoxilados con de 2 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas (p. ej. (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y acrilato de metilpoliglicol); y monómeros que contienen grupos glicidilo (p. ej. metacrilato de glicidilo).
- 10
- 15

Monómeros adicionales que pueden usarse incluyen 1-olefinas lineales, 1-olefinas ramificadas u olefinas cílicas (p. ej., eteno, propeno, buteno, isobuteno, penteno, ciclopenteno, hexeno y ciclohexeno); vinil- y alil-éteres que tienen de 1 a 40 átomos de carbono en el radical alquilo, en donde el radical alquilo posiblemente soporte sustituyentes adicionales tales como un grupo hidroxilo, un grupo amino o dialquiamino, o uno o más grupos alcoxilados (p. ej.

- 20 metil-vinil-éter, etil-vinil-éter, propil-vinil-éter, isobutil-vinil-éter, 2-ethylhexil-vinil-éter, vinil-ciclohexil-éter, vinil-4-hidroxibutil-éter, decil-vinil-éter, dodecil-vinil-éter, octadecil-vinil-éter, 2-(diethylamino)ethyl-vinil-éter, 2-(di-n-butilamino)ethyl-vinil-éter, metildiglicol-vinil-éter y los éteres alílicos correspondientes); monómeros sulfofuncionales (p. ej. ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, estirenosulfonato, ácido vinilsulfónico, ácido alioxibencenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus sales de metal alcalino o amonio correspondientes, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo); ácido vinilfosfónico, vinilfosfonato de dimetilo y otros monómeros de fósforo; (met)acrilatos de alquilaminoalquilo o alquilaminoalquil(met)acrilamidas o sus productos de cuaternización (p. ej. (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(N,N-dimetilamino)propilo, cloruro de (met)acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilo, 2-dimetilaminoetil(met)acrilamida, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida y cloruro de 3-trimetilamoniopropil(met)acrilamida); ésteres alílicos de ácidos monocarboxílicos C1-C30; compuestos N-vinílicos (p. ej. N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazolina, N-vinilcaprolactama, vinilcarbazol, 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina); monómeros que contienen grupos 1,3-diceto (p. ej. (met)acrilato de acetoacetoxietilo o diacetonaacrilamida; monómeros que contienen grupos urea (p. ej. (met)acrilato de ureidoetilo, ácido acrilamidoglicólico y metacrilamidoglicolato-metil-éter); y monómeros que contienen grupos sililo (p. ej. metacrilato de trimetoxisilpropilo).
- 25
- 30

- 35 Los monómeros también pueden incluir uno o más reticuladores tales como N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y sus ésteres con alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (p. ej. N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida); reticuladores basados en gioxal; monómeros que contienen dos radicales vinilo; monómeros que contienen dos radicales vinilideno; y monómeros que contienen dos radicales alquenilo. Monómeros reticuladores ejemplares incluyen diésteres de alcoholes dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, de los que pueden emplearse a su vez ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que contienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y diacrilato de propilenglicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y metilenbisacrilamida. En algunas realizaciones, los monómeros reticuladores incluyen diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, y/o divinilbenceno. Los monómeros reticuladores, cuando se usan en el copolímero, pueden estar presentes en una cantidad de 0,2% a 5% en peso basado en el peso total de monómeros y se consideran parte de la cantidad total de monómeros usados en el copolímero.
- 40
- 45

- 50 Además de los monómeros reticuladores, pueden añadirse pequeñas cantidades (p. ej. de 0,01 a 4% en peso basado en el peso total de monómeros) de reguladores del peso molecular, tales como terc-dodecilmercaptano. Tales sustancias se añaden preferiblemente a la zona de polimerización en una mezcla con los monómeros que han de polimerizarse y se consideran parte de la cantidad total de monómeros insaturados usados en el copolímero.

- 55 En algunas realizaciones, los monómeros insaturados pueden incluir estireno,  $\alpha$ -metilestireno, ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-ethylhexilo, acetato de vinilo, butadieno, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de glicidilo.

- 60 En algunas realizaciones, el copolímero puede ser un copolímero estirénico-acrílico derivado de monómeros que incluyen estireno, ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo y sus mezclas. Por ejemplo, el copolímero estirénico-acrílico puede incluir estireno y al menos uno de ácido (met)acrílico, ácido itacónico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo,

(met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-ethylhexilo, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo y (met)acrilato de hidroxietilo. El copolímero estirénico-acrílico puede incluir de 39 a 69% en peso de (met)acrilatos, de 30 a 60% en peso de estireno, de 0 a 3% en peso de (met)acrilamida y de 0 a 10% en peso de (met)acrilonitrilo. El copolímero estirénico-acrílico también puede incluir de 0 a 5% en peso de uno o más monómeros reticuladores como los descritos anteriormente, tales como diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol.

En algunas realizaciones, el copolímero puede ser un copolímero de estireno-butadieno derivado de monómeros que incluyen estireno, butadieno, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, ácido itacónico y ácido (met)acrílico. El copolímero de estireno-butadieno puede incluir de 40 a 75% en peso de estireno, de 25 a 60% en peso de butadieno, de 1 a 10% de ácido itacónico y/o (met)acrílico, de 0 a 3% en peso de (met)acrilamida y de 0 a 20% en peso de (met)acrilonitrilo. El copolímero de estireno-butadieno también puede incluir de 0 a 5% en peso de uno o más monómeros reticuladores como los descritos anteriormente, tales como divinilbenceno.

En algunas realizaciones, el copolímero se deriva de los monómeros insaturados en una cantidad de más de aproximadamente 60 a menos de 100% en peso, de aproximadamente 62 a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 65 a aproximadamente 92% en peso o de aproximadamente 70 a aproximadamente 85% en peso, basado en el peso total de monómeros (o peso de polímero seco en el papel).

Además de los monómeros insaturados, el copolímero está formado por un compuesto derivado de carbohidrato. El compuesto derivado de carbohidrato puede tener un equivalente de dextrosa (DE) de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, de aproximadamente 12,5 a aproximadamente 25 o de aproximadamente 15 a aproximadamente 20. El valor de DE puede determinarse según el método de prueba de Lane y Eynon (International Standard ISO 5377:1981). El peso molecular medio en peso (Mw) del compuesto derivado de carbohidrato puede ser de aproximadamente 3000 a aproximadamente 20.000, de aproximadamente 5000 a aproximadamente 17.000 o de aproximadamente 8000 a aproximadamente 14.000. El compuesto derivado de carbohidrato puede ser soluble en agua a temperatura ambiente en una cantidad de más de aproximadamente 40%, más de aproximadamente 50% o más de aproximadamente 60% en peso, o incluso puede ser completamente soluble en agua a temperatura ambiente. Las soluciones del compuesto derivado de carbohidrato en una cantidad de 50% en peso en agua a temperatura ambiente pueden tener una viscosidad de 100 a 1000 cp o de 200 a 500 cp.

En algunas realizaciones, el compuesto derivado de carbohidrato puede incluir dextrinas, maltodextrinas o sus mezclas. Las dextrinas, maltodextrinas o sus mezclas pueden tener los DE, los pesos moleculares, las solubilidades en agua y las viscosidades descritos anteriormente. Las dextrinas y maltodextrinas son almidones generalmente degradados cuya degradación es efectuada mediante calentamiento con o sin la adición de productos químicos, siendo posible recombinar fragmentos de degradación bajo las condiciones de degradación para formar nuevos enlaces que no estaban presentes en esta forma en el almidón original. Se prefieren menos las dextrinas tostadas, tales como dextrinas blancas y amarillas que se preparan al calentar almidón húmedo-seco, habitualmente en presencia de pequeñas cantidades de ácido. El compuesto derivado de carbohidrato puede prepararse según se describe en Guinther Tegge, Starke und Starkederivate, Behr's Verlag, Hamburgo 1984, p. 173 y p. 220 y siguientes y en EP 441 197.

El compuesto derivado de carbohidrato puede prepararse a partir de cualesquiera almidones naturales, tales como almidones de cereales (p. ej. maíz, trigo, arroz o cebada), almidones de tubérculos y raíces (p. ej. patatas, raíces de tapioca o arrurruz) o almidones de sagú. El compuesto derivado de carbohidrato también puede tener una distribución de pesos moleculares bimodal y puede tener un peso molecular medio en peso como el descrito anteriormente. El compuesto derivado de carbohidrato puede tener una irregularidad U (definida como la relación entre el peso medio en peso Mw y el peso molecular medio en número Mn) que caracteriza la distribución de pesos moleculares en el intervalo de 6 a 12, de 7 a 11 o de 8 a 10. La proporción en peso de compuesto derivado de carbohidrato que tiene un peso molecular de menos de 1000 puede ser de 10% a 70% en peso o de 20 a 40% en peso. En algunas realizaciones, el compuesto derivado de carbohidrato en una solución acuosa con una concentración de 40% en peso puede tener una viscosidad dinámica  $\eta^{40}$  [Pa·s], determinada según DIN 53 019 a 25°C y un gradiente de cizalladura de  $75\text{ s}^{-1}$ , de 0,01 a 0,06, de 0,015 a 0,04 o de 0,02 a 0,035.

En algunas realizaciones, el compuesto derivado de carbohidrato puede modificarse químicamente tal como mediante eterificación o esterificación. La modificación química también puede llevarse a cabo por adelantado sobre un almidón de partida antes de su degradación. Las esterificaciones son posibles usando ácidos tanto inorgánicos como orgánicos, o sus anhídridos o cloruros. También pueden usarse almidones degradados fosfatados y acetilados. El método más común de eterificación es el tratamiento con compuestos organohalogenados, epóxidos o sulfatos en solución acuosa alcalina. Los éteres pueden ser éteres alquilicos, éteres hidroxialquilicos, éteres carboxialquilicos y éteres alílicos.

El copolímero puede derivarse de más de 0 a menos de aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 5 a aproximadamente 45% en peso, de aproximadamente 8 a aproximadamente 40% en peso o de aproximadamente 15 a aproximadamente 35% en peso, del compuesto derivado de carbohidrato basado en el peso total de monómeros (o peso de polímero seco en el papel).

Además del copolímero, la formulación de revestimiento o aglutinación de papel incluye un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato. Agentes blanqueadores fluorescentes basados en tetrasulfonato adecuados incluyen líquido Blankophor® P y líquido Blankophor® P 150 de Bayer, que son derivados tetrasulfonados de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, y Leucophor® T-100 de Clariant Paper Chemicals. Una porción del agente

5 blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato puede reemplazarse por un agente blanqueador fluorescente basado en hexasulfonato. Por otra parte, aunque de forma menos preferible, hasta aproximadamente 50% del agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato puede reemplazarse por un agente blanqueador fluorescente basado en disulfonato. Los agentes blanqueadores fluorescentes basados en hexasulfonato y basados en disulfonato son conocidos en la técnica.

10 En algunas realizaciones, el agente blanqueador fluorescente no está activado. La formulación puede estar sustancialmente libre de un activador usado para mejorar las propiedades abrillantadoras del agente blanqueador fluorescente. Activadores ejemplares incluyen poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y almidones insolubles en agua. Los almidones insolubles en agua son insolubles en agua a 25°C y generalmente no están degradados. Los almidones insolubles en agua tienen generalmente un MW mayor de 100.000 (típicamente 15 de 200.000 a 500.000) y un DE de menos de 5 (típicamente alrededor de 1). La formulación puede estar sustancialmente libre (p. ej. menos de 0,1% en peso basado en el contenido de sólidos de la formulación) de poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y almidones insolubles en agua. La formulación puede estar incluso completamente libre de poli(alcohol vinílico) (PV OH), carboximetilcelulosa (CMC), polivinilpirrolidona (PVP) y almidones insolubles en agua. En algunas realizaciones, puede usarse un activador pero en una cantidad 20 sustancialmente menor que la cantidad típicamente usada en formulaciones de papel. Por ejemplo, puede incluirse en la formulación menos de 25% o incluso menos de 10% de la cantidad de activador típicamente usada, o menos de 0,4% en peso o incluso menos de 0,2% en peso basado en la formulación total. La relación en peso del activador al agente blanqueador fluorescente es menor de 1:1, menor de 0,5:1, menor de 0,2:1, menor de 0,1:1 o incluso 0:1.

25 La formulación de aglutinación o revestimiento de papel puede incluir cargas, tintes y/o pigmentos. Las cargas pueden añadirse para impartir ciertas propiedades al papel, tales como suavidad, blancura, densidad o peso incrementados, porosidad reducida, opacidad incrementada, lisura, lustre y similares. Cargas adecuadas incluyen carbonato cálcico (precipitado o triturado), caolín, arcilla, talco, tierra diatomácea, mica, sulfato bárico, carbonato magnésico, vermiculita, grafito, negro de carbono, alúmina, sílices (de pirólisis o precipitadas en polvos o dispersiones), sílice coloidal, gel de sílice, óxido de titanio, hidróxido de aluminio, trihidrato de aluminio, blanco 30 satinado, óxido magnésico, pigmentos plásticos, pigmentos blancos de resina de urea y polvo de caucho.

35 Si el papel va a ser un papel coloreado o decorado, también pueden incluirse tintes y/o pigmentos. Tintes ejemplares incluyen tintes básicos, tintes ácidos, tintes directos aniónicos, tintes directos catiónicos, dispersiones de pigmentos aniónicos y dispersiones de pigmentos catiónicos. Diversos pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos pueden usarse como agentes colorantes incluyendo pigmentos anticorrosivos atóxicos. Ejemplos de tales pigmentos son pigmentos anticorrosivos de tipo fosfato tales como fosfato de cinc, fosfato cálcico, fosfato de aluminio, fosfato de titanio, fosfato de silicio y ortofosfatos y fosfatos condensados de estos; pigmentos anticorrosivos de tipo molibdato, tales como molibdato de cinc, molibdato cálcico, molibdato de calcio y cinc, molibdato de potasio y cinc, fosfomolibdato de potasio y cinc y fosfomolibdato de potasio y calcio; y pigmentos anticorrosivos de tipo borato tales como borato cálcico, borato de cinc, borato bárico, metaborato bárico y metaborato cálcico.

40 En algunas realizaciones, la formulación de aglutinación o revestimiento de papel puede incluir un aglutinante de polímero que no se ha derivado del compuesto derivado de carbohidrato. El aglutinante de polímero puede ser un copolímero acrílico puro, un copolímero estirénico-acrílico, un copolímero de estireno-butadieno, un copolímero vinílico-acrílico o una de sus mezclas. Por ejemplo, podría incluirse un copolímero estirénico-acrílico o un copolímero de estireno-butadieno.

45 En algunas realizaciones, la formulación de aglutinación o revestimiento de papel puede incluir un espesante. Espesantes adecuados incluyen copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo (p. ej. espesante Sterocoll® FD y espesante Sterocoll® FS, ambos disponibles comercialmente de BASF Corporation), hidroxietilcelulosa, goma guar, Jaguar, carragenina, xantano, acetano, manano de konjac, xiloglucano, uretanos y sus mezclas. El espesante puede añadirse a la formulación como una dispersión o emulsión acuosa o como un polvo sólido.

55 En algunas realizaciones, la formulación de aglutinación o revestimiento de papel puede incluir otros aditivos. Los aditivos pueden ser cualquier aditivo que generalmente pueda incluirse en una composición de revestimiento o aglutinación de papel. Aditivos adicionales incluyen tensioactivos, agentes humectantes, coloides protectores, biocidas, agentes dispersantes, agentes tixotrópicos, aditivos estabilizantes para el almacenamiento en estado congelado, agentes de ajuste del pH, inhibidores de la corrosión, estabilizantes frente a la luz ultravioleta, reticuladores, promotores de la reticulación y lubricantes.

La composición de aglutinación o revestimiento de papel puede incluir más de 50% de sólidos, de 55 a 75% de sólidos o de 60 a 70% de sólidos. El copolímero puede estar presente en una cantidad de 2 a 12% en peso, de 4 a

10% en peso o de 6 a 9% en peso del contenido de sólidos. El agente blanqueador fluorescente de tetrasulfonato puede estar presente en una cantidad de más de 0 a 2% en peso o de 0,5 a 1,5% en peso del contenido de sólidos. Otros aglutinantes poliméricos pueden estar presentes en una cantidad de 0 a 5% en peso, de 0 a 3% en peso o de 0 a 1% en peso del contenido de sólidos. Un espesante puede estar presente en una cantidad de 0 a 5% en peso, de más de 0 a 3% en peso o de más de 0 a 1% en peso del contenido de sólidos. Las cargas, los pigmentos y/o los tintes pueden estar presentes en una cantidad de 82 a 95% en peso o de 85 a 90% en peso del contenido de sólidos. Otros aditivos pueden estar presentes en una cantidad de 0 a 5% en peso, de 0 a 3% en peso o de 0 a 1% en peso del contenido de sólidos.

5 Las dispersiones acuosas de polímero pueden prepararse al polimerizar los monómeros insaturados usando 10 polimerización en emulsión acuosa con radicales libres en presencia del compuesto derivado de carbohidrato. Métodos adecuados se describen en la Patente de EE. UU. Nº 6.080.813, que es incorporada por la presente 15 referencia en su totalidad. La temperatura de la polimerización en emulsión es generalmente de 30 a 95°C o de 75 a 90°C. El medio de polimerización puede incluir agua sola o una mezcla de agua y líquidos miscibles con agua, tales como metanol. En algunas realizaciones, se usa agua sola. La polimerización en emulsión puede 20 llevarse a cabo bien como un procedimiento discontinuo o bien en la forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo un procedimiento por etapas o en gradiente. En algunas realizaciones, se usa un procedimiento de 25 alimentación en el que parte de la partida de polimerización se calienta hasta la temperatura de polimerización y se polimeriza parcialmente, y el resto de la partida de polimerización se alimenta subsiguentemente a la zona de polimerización continuamente, por etapas o con la superposición de un gradiente de concentración, habitualmente a 30 través de una pluralidad de corrientes de alimentación separadas espacialmente, de las que una o más contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, mientras se mantiene la polimerización. La mezcla inicialmente introducida y/o la corriente de alimentación de monómeros puede contener pequeñas cantidades de emulsionantes, generalmente menos de 0,5% en peso, basado en la cantidad total de monómeros que va a polimerizarse. Los monómeros pueden alimentarse frecuentemente a la zona de polimerización después de la preemulsificación con estos emulsionantes adyuvantes. El procedimiento de alimentación puede diseñarse al introducir inicialmente la 35 totalidad del compuesto derivado de carbohidrato que va a usarse en forma disuelta en una mezcla acuosa. Esto significa que la solución acuosa producida durante la hidrólisis parcial del almidón de partida puede, después de que haya terminado la hidrólisis para formar el compuesto derivado de carbohidrato, por ejemplo mediante neutralización del ácido catalítico y enfriamiento, usarse además directamente para la polimerización en emulsión acuosa. El 40 aislamiento previo del compuesto derivado de carbohidrato, por ejemplo mediante secado por pulverización, es innecesario pero también puede usarse.

La polimerización en emulsión por radicales libres puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador de la 45 polimerización por radicales libres. Los iniciadores de la polimerización por radicales libres que pueden usarse en el procedimiento son todos aquellos que son capaces de iniciar una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, incluyendo peroxidisulfatos de metales alcalinos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o compuestos azoicos. También pueden usarse 50 sistemas combinados que comprenden al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, p. ej., hidroperóxido de terc-butilo y la sal de sodio metálico de ácido hidroximetanosulfínico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. También pueden usarse sistemas combinados que contienen adicionalmente una pequeña cantidad de un compuesto metálico que es soluble en el medio de polimerización y 55 cuyo componente metálico puede existir en más de un estado de oxidación, p. ej., ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peróxido de hidrógeno, donde el ácido ascórbico puede reemplazarse por la sal de sodio metálico de ácido hidroximetanosulfínico, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico o bisulfito de sodio metálico y el peróxido de hidrógeno puede reemplazarse por hidroperóxido de terc-butilo o peroxidisulfatos de metal alcalino y/o peroxidisulfatos amónicos. En los sistemas combinados, el compuesto derivado de carbohidrato también puede usarse como el 60 componente reductor. En general, la cantidad de sistemas iniciadores de radicales libres empleada es de 0,1 a 2% en peso, basado en la cantidad total de los monómeros que han de polimerizarse. En algunas realizaciones, los iniciadores son peroxidisulfatos amónicos y/o de metal alcalino (p. ej. peroxidisulfatos sódicos), solos o como un constituyente de los sistemas combinados.

El modo en el que el sistema iniciador de radicales libres se añade al reactor de polimerización durante la 65 polimerización en emulsión acuosa por radicales libres no es crítico. Bien puede introducirse todo en el reactor de polimerización al principio o bien añadirse continuamente o por etapas a medida que se consume durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. Con detalle, esto depende de un modo conocido para un experto medio en la técnica tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como de la temperatura de polimerización. En algunas realizaciones, algo se introduce al principio y el resto se añade a la zona de polimerización a medida que se consume. También es posible llevar a cabo la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres bajo presión superatmosférica o reducida.

Las dispersiones acuosas de polímero pueden prepararse con contenidos de sólidos totales de 10 a 75% en peso, de 15 a 65% en peso o de 20 a 60% en peso. A continuación, las dispersiones acuosas de polímero pueden 70 concentrarse si se desea para proporcionar un contenido de sólidos total de 40-75% en peso. La dispersión acuosa de polímero puede convertirse, de un modo conocido de por sí, en polvos de polímero redispersables (p. ej., secado por pulverización, secado con rodillos o secado con filtro de succión). Si la dispersión acuosa de polímero va a

secarse, pueden usarse adyuvantes de secado con la dispersión. Los copolímeros tienen un tiempo de conservación prolongado y pueden redispersarse en agua para el uso en la formulación de revestimiento o aglutinación de papel.

5 La dispersión acuosa de polímero puede mezclarse con el agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato y opcionalmente otros componentes tales como aglutinantes poliméricos, espesantes, cargas, pigmentos, tintes y otros aditivos. El orden de mezcladura no es crítico aunque necesita estar presente en la formulación suficiente agua para la adición de componentes sólidos tales como ciertas cargas.

10 La formulación de revestimiento o aglutinación puede aplicarse al papel como un revestimiento. Si la formulación se proporciona como un revestimiento, puede aplicarse usando cualquier método conocido en la técnica tal como revestimiento con rodillos, revestimiento con cuchilla o una prensa de tamaño medido. La formulación puede proporcionarse en una cantidad de 7-20 g/m<sup>2</sup> por 150 g/m<sup>2</sup> de papel. En algunas realizaciones, la formulación puede aplicarse en una cantidad de menos de 15% en peso o de 4 a 12% en peso basado en el peso del papel revestido.

15 El papel resultante, tal como hojas de papel, cartulina y cartón, comprende una matriz fibrosa y una composición aglutinante que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato y un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato. El aglutinante puede proporcionarse como una capa de revestimiento sobre un sustrato de papel. El sustrato de papel que se reviste con la formulación puede ser cualquier sustrato de papel incluyendo, pero no limitado a, papel, cartulina y cartón. La formulación puede usarse con cualquier tipo de procedimiento de revestimiento de papel tal como huecograbado, ófset por hoja, ófset a bobina y procedimiento flexográficos.

20 En esta solicitud, los datos de peso molecular medio en peso para el compuesto derivado de carbohidrato, a menos que se indique expresamente otra cosa, se determinan usando cromatografía de penetración en gel (GPC), llevada a cabo bajo las siguientes condiciones:

Columnas: 3 unidades de acero que miden 7,5 X 600 mm, rellenas con gel de TSK G 2000 PW; G 3000 PW y G 4000 PW. Malla 5 µm

Eluyente: Agua destilada.

25 Temp.: TA (temperatura ambiente)

Detección: Refractómetro diferencial (por ejemplo ERC 7511)

Caudal: 0,8 ml/min, bomba (por ejemplo ERC 64.00)

Vol. inyección: 20 µl, válvula (por ejemplo válvula de 6 vías VICI)

Evaluación: programa Bruker Chromstar GPC

30 Calibración: La calibración se llevó a cabo en el intervalo de bajo peso molecular usando glucosa, rafinosa, maltosa y maltopentosa. Para el intervalo de peso molecular superior, se usó patrón de pululano que tenía una polidispersidad < 1,2.

Según se describe en la presente memoria, la prueba de ófset de Prufbau se efectuó como sigue:

1. Definiciones

35 1.1. Impresiones - pases a través de la máquina.

1.2. Repelado - el levantamiento de cualquier porción de un papel o superficie de revestimiento durante las impresiones tipográficas debido a veces a un apresto inadecuado y a veces a que la tinta es excesivamente pegajosa.

2. Procedimiento

40 2.1. Requisitos del Aparato/los Reactivos

2.1.1. Máquina para pruebas tipográficas polivalente (Sistema Dr. Druner - Prufbau)

2.1.2. Tinta - Novagloss 4 G 655 - K + tinta para pruebas de ófset estándar EA

- 2.1.3. Forma de Impresión - disco de aluminio de 4 cm de ancho
- 2.1.4. Presión de Impresión - 800 N
- 2.1.5. Velocidad de Impresión - 1 m/s constante
- 2.1.6. Requisitos de la Unidad de Entintado - 0,3 ml de tinta por muestra, tiempo de distribución - 30 segundos, tiempo de entintado de la forma de impresión - 30 segundos
- 5 2.1.6.1. Sólo debe usarse un disco de cada estación de entintado, que se limpia posteriormente, de modo que se use tinta fresca para cada muestra.
- 2.1.6.2. Si van a realizarse más de cuatro ensayos, el rodillo de caucho debe limpiarse.
- 2.2. Etapas del Procedimiento
- 10 2.2.1. Prepárese la muestra (papel o cartulina) dejando que se acondicione durante 24 horas bajo condiciones TAPPI estándar. El acondicionamiento debe mantenerse a lo largo de la prueba
- 15 2.2.2. Cúrtense las muestras para que midan aproximadamente 240 mm  $\pm$  2 mm por 47  $\pm$  0,5 mm. Si la muestra es demasiado ancha, puede interferir con la marcha a través del aparato. Si la muestra es demasiado estrecha, puede dar como resultado que la muestra se salga lateralmente, o sesgadamente.
- 20 2.2.3. Colóquese la muestra bajo la pinza situada en el extremo del portador de la muestra y repliéguense la muestra 180° de modo que descance plana y paralela sobre el portador con la cara que va a probarse hacia arriba. Asegúrese el extremo libre con cinta. No permitir que las huellas contaminen la porción de la muestra que va a probarse.
- 2.2.4. La muestra montada se coloca en el carril antes de la estación de impresión y se instala el disco de impresión. El portador debe tener la pinza en la parte posterior, de modo que el extremo con cinta de las muestras se imprima en primer lugar.
- 2.2.5. Imprímase la muestra.
- 25 2.2.6. Con el mismo disco de impresión, después de una pausa de 10 segundos, imprímase de nuevo. Nota: la longitud de la pausa puede ajustarse para alcanzar un repelado deseado. No limpiar el disco entre impresiones.
- 30 2.2.7. Después de otra pausa de la misma duración, imprímase la muestra de nuevo. La muestra bien se imprime un cierto número de veces o bien hasta que empieza a repelarse, en cuyo caso se apunta el número de impresiones.
- 35 2.2.8 Se anota el número de impresiones que se realiza cuando se produce el repelado. Si no se produce repelado durante la última impresión, se anota el símbolo > y el número de la última impresión. Nota: A través del secado progresivo tanto sobre el papel como sobre el disco de impresión, la tinta se hace más pegajosa. A continuación el papel se somete a una fuerza creciente de impresión a impresión. Cuanto más apretado esté el revestimiento contra la porción fluida de la tinta, (menor es el aumento en la viscosidad de la tinta), son posibles más pases antes de que comience el repelado.

Según se describe en la presente memoria, la prueba de repelado en húmedo de Prufbau se efectuaba como sigue:

1. Procedimiento
- 40 1.1. Requisitos del Aparato/los Reactivos
- 1.1.1. Máquina para pruebas tipográficas polivalente (Prufbau con unidad de humedecimiento unida)
- 1.1.2. Tinta - Tinta de prueba

- 1.1.3. Forma de Impresión - disco de mantilla de 4 cm de ancho
- 1.1.4. Presión de Impresión - 600 N
- 1.1.5. Velocidad de Impresión - 3 m/s constante
- 1.1.6. Velocidad de la Unidad de Humedecimiento - 1 m/s constante
- 5 1.1.7. Requisitos de la Unidad de Entintado - aproximadamente 0,16 ml
- 1.1.8. Solución Mojadora - 10  $\mu$ l de una combinación 90/10 de agua y alcohol isopropílico (La cantidad de solución puede incrementarse hasta alcanzar el repelado.)
- 10 1.1.9. Temporizador de retardo de la Unidad de Humedecimiento ajustado para alcanzar el repelado. (Comiéncese en 1 segundo, a continuación ajústese el retardo sobre la muestra de control según sea necesario para observar el repelado.)
- 1.2. Etapas del Procedimiento
- 15 1.2.1. Prepárese la muestra (papel o cartulina) dejando que se acondicione durante 24 horas bajo condiciones TAPPI estándar. El acondicionamiento debe mantenerse a lo largo de la prueba. Córtense las muestras para que midan aproximadamente 240 mm  $\pm$  2 mm por 47  $\pm$  0,5 mm. Si la muestra es demasiado ancha, puede interferir con la marcha a través del aparato. Si la muestra es demasiado estrecha, puede dar como resultado que la muestra se salga lateralmente, o sesgadamente.
- 20 1.2.2. Colóquese la muestra bajo la pinza situada en el extremo del portador de la muestra y repliéguense la muestra 180° de modo que descance plana y paralela sobre el portador con la cara que va a probarse hacia arriba. Asegúrese el extremo libre con cinta. No permitir que las huellas contaminen la porción de la muestra que va a probarse.
- 25 1.2.3. Póngase en marcha la energía y la unidad de enfriamiento. Colóquese el rodillo de distribución de tinta en contacto con los rodillos conductores. Pónganse en marcha los rodillos del distribuidor y déjese que corran durante al menos 15 minutos antes de probar para permitir el equilibrio de control de la temperatura.
- 1.2.4. Colóquese el portador, con la muestra unida, en la ranura del portador frente a la unidad de humedecimiento.
- 1.2.5. Relléñese la pipeta de la unidad de humedecimiento hasta 10  $\mu$ l con solución mojadora y colóquese en la unidad de humedecimiento.
- 30 1.2.6. Deténganse los rodillos de distribución de tinta y aplíquense aproximadamente 0,16 ml (1,6 vueltas en la pipeta para tinta) de tinta a la estación de rodillos.
- 1.2.7. Arránquense los rodillos de distribución de tinta y el temporizador simultáneamente.
- 1.2.8. A los 30 segundos de tiempo transcurrido, póngase en contacto el disco de impresión con fieltro con el rodillo de tinta.
- 35 1.2.9. Libérese la solución mojadora al mismo tiempo sobre cada muestra de la serie (intervalo de 50 a 54 segundos).
- Arránquense los rodillos mojadores a la liberación de la solución.
- 1.2.10. A los 60 segundos de tiempo transcurrido, retírese el disco de impresión del rodillo de tinta y móntese sobre el núcleo de la unidad de impresión.
- 40 Arránquese el motor del núcleo.
- 1.2.11. En el momento de la alarma por mojadura, elévese la palanca sobre el chorro. Esto enviará el portador a través de las estaciones de humedecimiento e impresión.

1.2.12. Retírese la tira de prueba del portador y déjese que la tinta se seque antes de detectar la densidad de la tinta.

1.2.13. Deténgase el motor conductor del núcleo y la unidad mojadora.

1.2.14. Repítanse las etapas 1.2.4 a 1.2.13 para cada muestra que vaya a probarse.

5 1.2.15. Con la ayuda de un densímetro, detéctese la densidad de la tinta en 10 áreas secas y en 10 áreas húmedas de cada tira. Preséntese la densidad media en el área seca. Preséntese la densidad media en el área húmeda. Preséntese el % de retención de tinta ((Media en Húmedo/Media en Seco) X 100)).

### Ejemplos

10 Un color de revestimiento de hojas libres de pasta papelera mecánica revestidas estándar se formuló utilizando 70 partes de carbonato cálcico triturado Hydrocarb® 90 y 30 partes de arcilla caolínica fina Hydralux® 91. El nivel de aglutinantes de la formulación de revestimiento se fijó en 12 partes. Los aglutinantes evaluados eran aglutinante de látex Stryonal® BN 4606 como un control comercial. Los polímeros en emulsión de estireno-butadieno carboxilados que contenían 58% de estireno, 38% de butadieno y 4% de ácido acrílico se usaron como controles de laboratorio

15 (Ejemplos Comparativos 1 y 2). Dos aglutinantes polimerizados de laboratorio separados (Ejemplos 1 y 2) se prepararon del mismo modo que en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, excepto que los copolímeros aglutinantes se derivaban usando 30 partes de un compuesto de maltodextrina por 100 partes de monómero (es decir, estireno, butadieno y ácido acrílico). El compuesto de maltodextrina tenía un DE=18 y un Mw de 11.000. Blancophor® P, un derivado tetrasulfonado de ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico, se usó como un agente blanqueador

20 fluorescente en todas las formulaciones. Formulaciones totalmente sintéticas estándar que utilizaban Sterocoll® FD como un espesante también se compararon con formulaciones que utilizaban activadores estándar para el agente blanqueador fluorescente, incluyendo polí(álcool vinílico) (PVOH) (Elvano® 51-03L24); carboximetilcelulosa (CMC) (Finnfix® 10) y un almidón insoluble en agua (Penford® Gum 280). En formulaciones en las que se usaban los activadores, el nivel de Sterocoll® FD se reducía por consideraciones de viscosidad; sin embargo, los ajustes del

25 nivel de aglutinante solo se realizaban en las condiciones en las que se usaban dos partes en peso de almidón como el activador. Calsan® 50, un estearato cálcico de BASF Corporation, se usaba como un lubricante. Se prepararon once formulaciones de revestimiento según se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Hydrocarb 90	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Alphalux 91	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Stryonal BN 4606	12										
Ejemplo Comparativo 1		12				12		11		12	
Ejemplo Comparativo 2			12								
Ejemplo 1				12			12		11		12
Ejemplo 2					12						

(continuación)

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Blancophor P</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Sterocoll FD</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2		
<b>Penford 280</b>								2	2		
<b>PVOH</b>							0,5	0,5			
<b>Finnfix 10</b>										0,8	0,8
<b>Calsan 50</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Sólidos</b>	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5	67,5	67,5	67,7	67,7
<b>Visc. Brookfield a 100 RPM</b>	2624	3068	3256	3040	3100	1980	1920	3324	3272	2508	2260
<b>Viscosidad con Alta Cizalladura Hercules</b>	61,0	63,5	71,4	66,3	74,5	46,2	58,5	68,0	68,6	41,3	42,2

- 5 Las formulaciones de revestimiento se aplicaron sobre material base para hojas libres de pasta papelera mecánica estándar usando una revestidora de mesa Modem Metal Kraft. La hoja base no incluía agentes blanqueadores fluorescentes. El objetivo del peso del revestimiento era 12,5 g. Todos los papeles se calandraron usando un supercalandria con una línea de contacto y 89,3 kg por cm lineal (500 libras por pulgada lineal).
- 10 Los papeles se probaron con respecto al brillo CIE y TAPPI según se muestra en las Figuras 1-3. El brillo CIE se probó con y sin la luz ultravioleta filtrada. La "diferencia" entre el brillo con luz UV incluida y la luz UV filtrada (o excluida) se consideraba una indicación de los diversos portadores que activaban el agente blanqueador fluorescente y se muestra en la Figura 2. La Prueba TAPPI T452 se usó para determinar el brillo TAPPI.
- 15 Como puede observarse a partir de las Figuras 1-3, el aglutinante que contiene maltodextrina de los Ejemplos 1 y 2 mejora el brillo del revestimiento. Esto es particularmente evidente al comparar la formulación de látex Styronal® BN 4606 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 directamente con los Ejemplos 1 y 2. La activación con abrillantador óptico mejorada del copolímero aglutinante derivado de maltodextrina era evidente incluso en formulaciones que no contenían activadores.
- 20 También se realizó la prueba de repelado sobre los papeles de prueba. En particular, la prueba de ófset de Prufbau, la prueba de repelado en seco IGT y las pruebas de repelado en húmedo de Prufbau se realizaron todas sobre el papel que incluía las formulaciones de prueba. La Figura 4 es una gráfica que muestra el Ófset de Prufbau para papel usando las composiciones probadas y esta prueba se efectuó según se describió anteriormente. La Figura 5 es una gráfica que muestra el Repelado en Seco IGT en pies/min para papel usando las composiciones probadas y estas pruebas se llevaron a cabo usando la Prueba TAPPI 499. La Figura 6 es una gráfica que muestra el repelado en húmedo de Prufbau de papel usando las composiciones probadas y esta prueba también se efectuó según se describió anteriormente.
- 25 Como puede observarse en la Figura 4, los copolímeros aglutinantes derivados de maltodextrina (Ejemplos 1 y 2) presentaban resultados de la prueba de ófset mejorados. Esta mejora se observaba claramente en las formulaciones en las que no se usaban activadores. En las formulaciones que usaban un activador tal como un almidón insoluble en agua, PVOH o CMC, no se observaban diferencias apreciables en los pases hasta el fallo.
- 30 Los resultados de repelado en seco IGT se proporcionan en la Figura 5. El IGT medio de la muestra de látex Styronal® BN 4606, el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 donde no se utilizaba activador era 183 pies/min mientras que el IGT medio de los Ejemplos 1 y 2 (que usaban los copolímeros aglutinantes derivados de maltodextrina) sin activadores era 207 pies/min. Sin embargo, cuando se utilizaba PVOH o CMC como el activador, el Styronal® BN 4606 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 indicaban una resistencia ligeramente superior pero

comparable en comparación con el copolímero aglutinante derivado de maltodextrina (Ejemplos 1 y 2).

Las pruebas de repelado en húmedo de Prufbau se proporcionan en la Figura 6. Estos resultados muestran que el copolímero aglutinante derivado de maltodextrina proporcionaba una resistencia al repelado en húmedo inferior frente al ejemplo de Styronal® BN 4606 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2. Sin embargo, debe apuntarse que los

5 ejemplos no incluían agentes de reticulación y estos se incluyen típicamente in calidades libres de madera totalmente sintéticas, que habrían incrementado la resistencia al repelado en húmedo de los copolímeros aglutinantes derivados de maltodextrina. Por ejemplo, un reticulador de tipo gioxal podría incluirse en las formulaciones basadas en los Ejemplos 1 y 2 para el uso en formulaciones para ófset por hojas.

10 Se preparó una formulación (Ejemplo Comparativo 3) que incluía 60 partes en peso de carbonato cálcico (HC 90 Omya), 40 partes en peso de arcilla (Hydragloss 90 Huber), 14 partes en peso de látex estirénico-acrílico Acronal® S728 como un aglutinante (disponible de BASF Corporation), 0,2 partes en peso de dispersante (Colloids 226), 0,8 partes en peso de lubricante de estearato cálcico (Calsan® 50), 0,3 partes en peso de espesante Sterocoll® FS, 2,3 partes en peso de agente blanqueador fluorescente tetrasulfonado (Leucophor® T-100 de Clariant Paper Chemicals) y 3,3 partes en peso de polí(alcohol vinílico) como un activador. La formulación resultante para el Ejemplo 15 Comparativo 3 tenía 65% de sólidos y se ajustó hasta un pH de 8,5 usando sosa caustica.

En los Ejemplos 3 y 4, la formulación del Ejemplo Comparativo 3 se modificó al modificar el látex Acronal® S728 para incluir 24 partes en peso de maltodextrina (por 100 partes de peso de monómero). Además, la cantidad de activador de polí(alcohol vinílico) era 0,5 partes en peso en el Ejemplo 3 y 1,0 partes en peso en el Ejemplo 4, respectivamente.

20 La Figura 7 es una gráfica que muestra el brillo TAPPI de cartulina que usa el Ejemplo Comparativo 3, el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4. Según se muestra en esta figura, los valores del brillo para los Ejemplos 3 y 4 con significativamente menos activador eran comparables al valor del brillo para el Ejemplo Comparativo 3.

25 El Ejemplo Comparativo 4 se preparó usando la misma formulación que el Ejemplo Comparativo 3 pero incluyendo látex de estireno-butadieno Styronal® BN 4606X como el aglutinante. El Ejemplo 5 se preparó como el Ejemplo Comparativo 4 excepto que el látex de estireno-butadieno Styronal® BN 4606X se modificó para incluir 22 partes en peso de maltodextrina (por 100 partes de monómero). Además, el Ejemplo 5 no incluía activador de polí(alcohol vinílico).

30 La Figura 8 es una gráfica que muestra el brillo CIE con UV incluida menos el brillo CIE con UV excluida del Ejemplo 5 y el Ejemplo Comparativo 4 cuando se aplica a vidrio con reverso de papel. Según se muestra en esta figura, la presencia de la maltodextrina en el Ejemplo 5 mejora significativamente la diferencia de brillo CIE de la composición, aun cuando no se incluya activador.

35 Se ha descrito un número de realizaciones de la invención. No obstante, debe entenderse que pueden hacerse diversas modificaciones sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención. Además, aunque solo se describen específicamente ciertas combinaciones representativas de las formulaciones, los métodos o los productos divulgados en la presente memoria, otras combinaciones de las etapas del método o combinaciones de elementos de una composición o producto están destinadas a caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Así, una combinación de etapas, elementos o componentes puede mencionarse explícitamente en la presente memoria; sin embargo, se incluyen todas las otras combinaciones de etapas, elementos y componentes, aun cuando no se indiquen explícitamente.

## REIVINDICACIONES

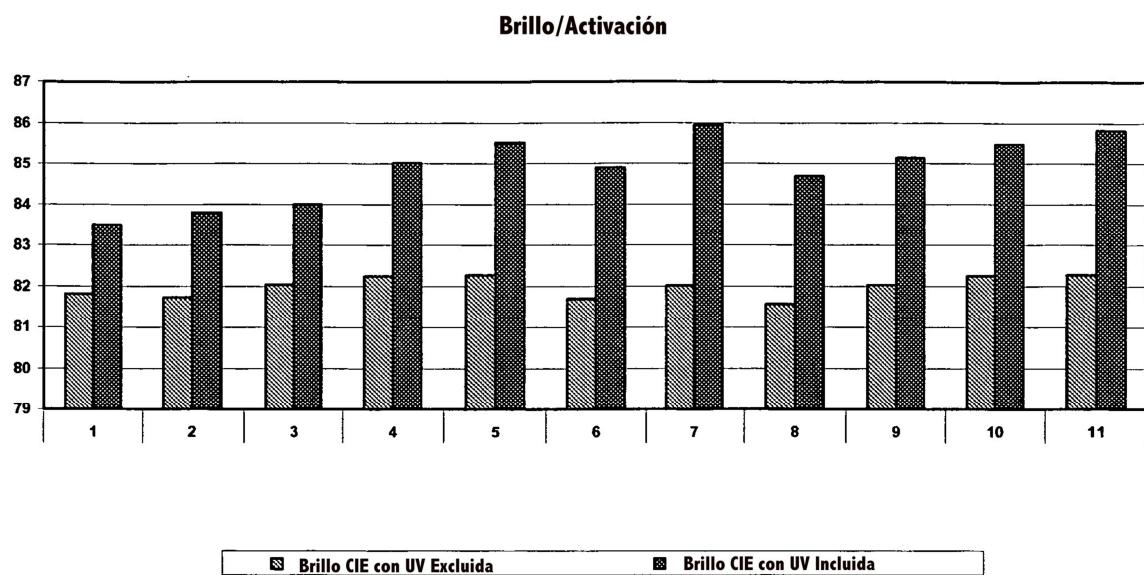
1. Una formulación de revestimiento o aglutinación de papel, que comprende:
  - una dispersión acuosa de polímero que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de 5 10 a 35; y
    - un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato.
  2. La formulación según la reivindicación 1, en la que el compuesto derivado de carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en dextrinas, maltodextrinas y sus mezclas.
  3. La formulación según la reivindicación 1 o 2, en la que el DE del compuesto derivado de carbohidrato es de 12,5 a 10 25, preferiblemente de 15 a 20.
  4. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el peso molecular del compuesto derivado de carbohidrato es de 3000 a 20.000, preferiblemente de 5000 a 17000.
  5. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el compuesto derivado de carbohidrato es soluble en agua a temperatura ambiente en una cantidad de más de 40% en peso.
  - 15 6. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el copolímero se selecciona del grupo que consiste en copolímeros acrílicos puros, copolímeros estirénicos-acrílicos, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros vinílicos-acrílicos.
  7. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el copolímero se selecciona del grupo que consiste en copolímeros estirénicos-acrílicos.
  - 20 8. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el monómero insaturado incluye un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo y sus mezclas.
  9. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el copolímero se deriva de 5 a 45, preferiblemente de 8 a 40 por ciento en peso del compuesto derivado de carbohidrato basado en el peso total de 25 monómeros.
  10. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la dispersión acuosa de polímero comprende una fase dispersa y una fase acuosa y el compuesto derivado de carbohidrato proporcionado en el copolímero está presente en la fase dispersa.
  - 30 11. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que dicho agente blanqueador fluorescente no está activado.
  12. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que la formulación está libre de poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y almidones insolubles en agua.
  13. La formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que la dispersión acuosa de polímero comprende además un agente blanqueador fluorescente basado en hexasulfonato.
  - 35 14. Un método para preparar una formulación de revestimiento o aglutinación de papel, que comprende:
    - polimerizar una mezcla de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de 10 a 35, en un medio acuoso para producir un copolímero en una dispersión acuosa de polímero; y
      - mezclar la dispersión acuosa de polímero con un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato.
  - 40 15. Un método para mejorar las propiedades de blanqueamiento de papel; que comprende:
    - proporcionar una dispersión acuosa de polímero que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un

equivalente de dextrosa (DE) de 10 a 35;

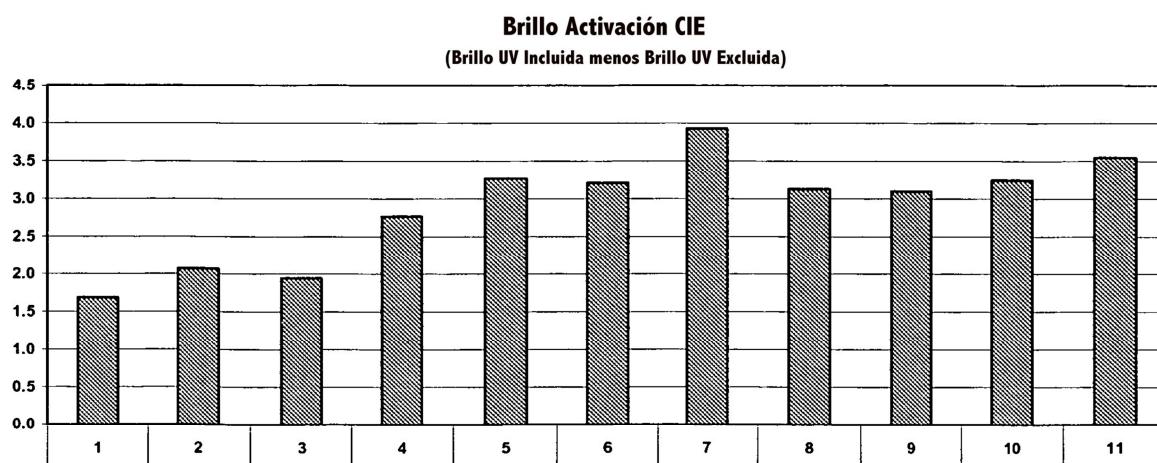
mezclar la dispersión acuosa de polímero con agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato para producir una formulación de revestimiento o aglutinación de papel; y

aplicar la formulación como un revestimiento a papel.

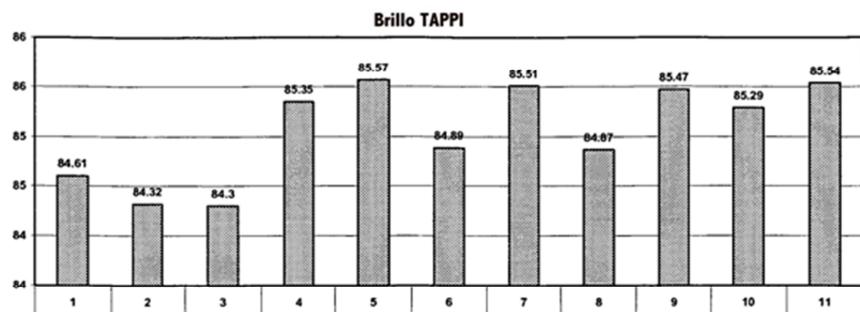
- 5 16. El método según la reivindicación 15, en el que dicha etapa de provisión comprende polimerizar una mezcla de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de 10 a 35, en un medio acuoso para producir el copolímero.
- 17. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14-16, en el que el compuesto derivado de carbohidrato es un compuesto como el definido en las reivindicaciones 2-4.
- 10 18. El método según cualquiera de las reivindicaciones 14 y 16-17, en el que dicha etapa de polimerización comprende mezclar en primer lugar a temperatura ambiente una solución acuosa de un compuesto derivado de carbohidrato que comprende más de 40% en peso del compuesto derivado de carbohidrato con el monómero insaturado y polimerizar la mezcla para formar el copolímero.
- 15 19. El método según la reivindicación 14-18, en el que el copolímero se deriva de 5 a 45 por ciento en peso del compuesto derivado de carbohidrato basado en el peso total de monómeros.
- 20 20. El método según la reivindicación 14-19, en el que dicho agente blanqueador fluorescente no está activado.
- 21. El método según la reivindicación 14-20, en el que la formulación está libre de poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y almidones insolubles en agua.
- 22. Papel que comprende una matriz fibrosa y una composición aglutinante que comprende un copolímero obtenido mediante la polimerización de un monómero insaturado y un compuesto derivado de carbohidrato según se define en las reivindicaciones 1-5 que tiene un equivalente de dextrosa (DE) de 10 a 35 y un agente blanqueador fluorescente basado en tetrasulfonato.
- 23. Papel según la reivindicación 22, en el que el copolímero se deriva de 5 a 45 por ciento en peso del compuesto derivado de carbohidrato basado en el peso seco de polímero.
- 25 24. Papel según cualquiera de las reivindicaciones 22-23, en el que el agente blanqueador fluorescente no está activado.
- 25 25. Papel según cualquiera de las reivindicaciones 22-24, en el que el aglutinante está libre de poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona y almidones insolubles en agua.
- 30 26. Papel según cualquiera de las reivindicaciones 22-25, en el que el aglutinante se proporciona como una capa de revestimiento sobre un sustrato de papel.



**Figura 1**

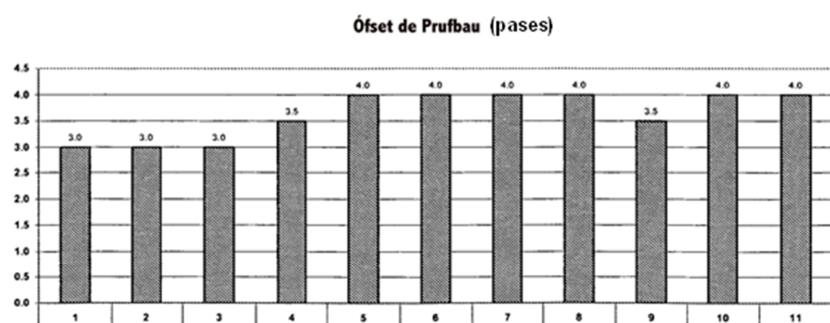


**Figura 2**



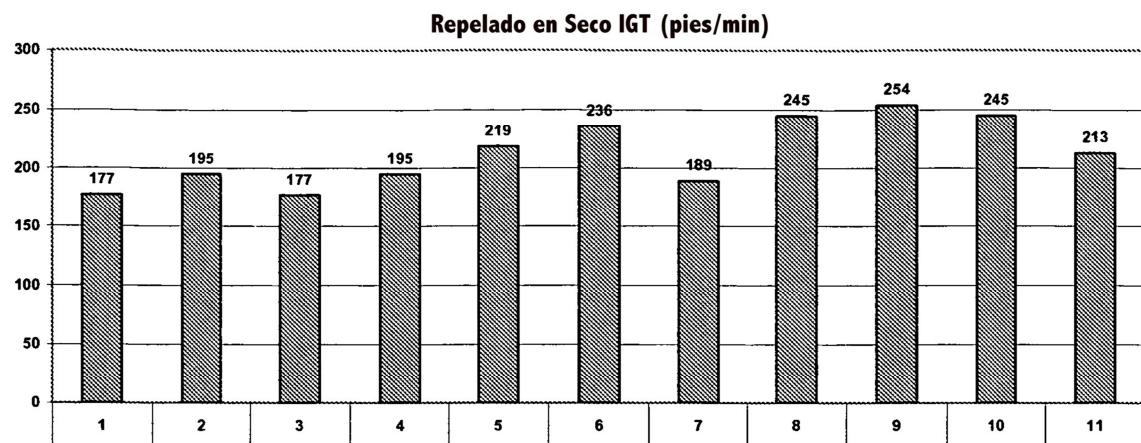
Brillo TAPPI

**Figura 3**

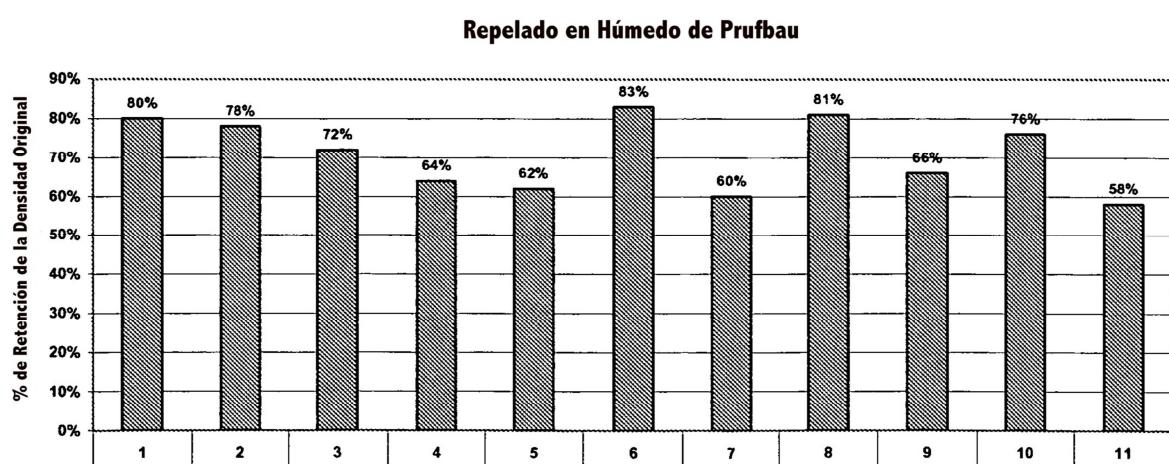


Ófset de Prufbau (pases)

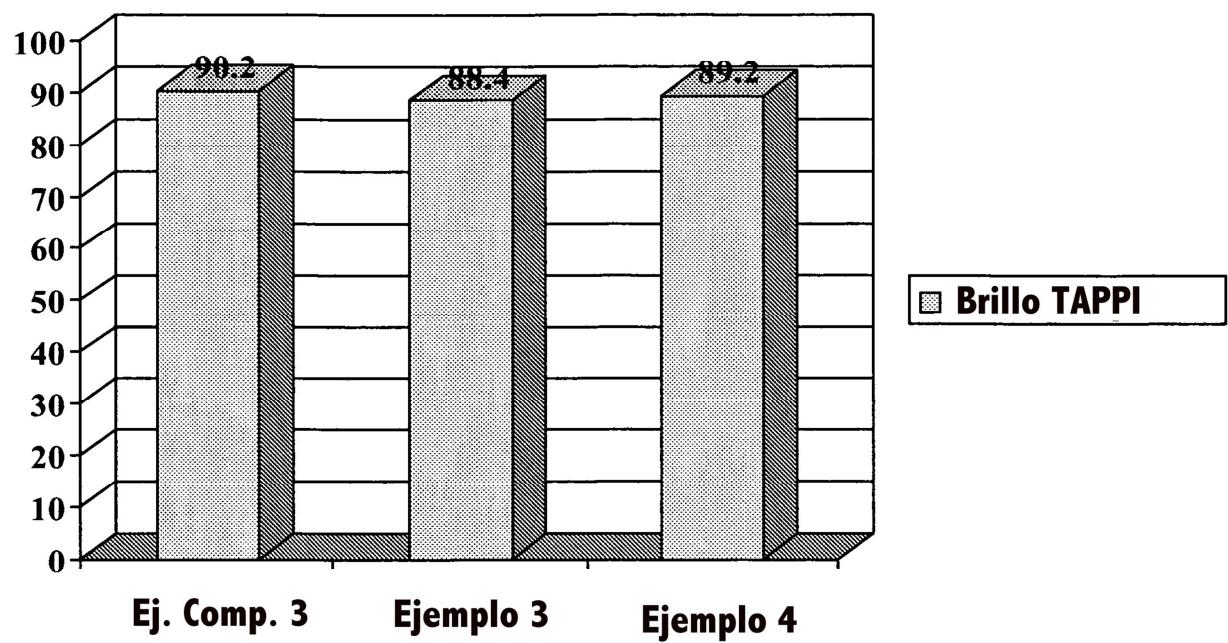
**Figura 4**



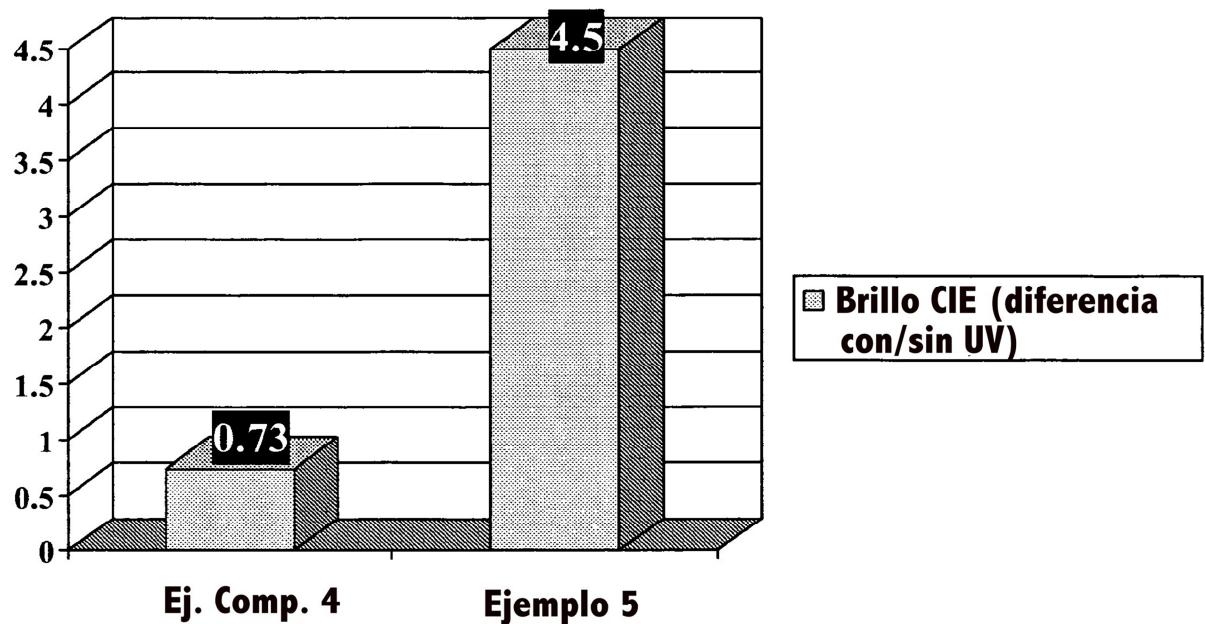
**Figura 5**



**Figura 6**



**Figura 7**



**Figura 8**