

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 925**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C09D 155/00 (2006.01)

D21H 17/34 (2006.01)

D21H 19/56 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2011** **E 11751936 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2606078**

54 Título: **Uso, en colores de revestimiento de papel, de polímeros (met)acrílicos con forma de peine anfifílicos y no solubles en agua**

30 Prioridad:

19.08.2010 FR 1056659

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.09.2014

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S (100.0%)
35 rue Ampère, Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**SUAU, JEAN-MARC;
GUILLOT, MURIELLE y
DUPONT, FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 498 925 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

Uso, en colores de revestimiento de papel, de polímeros (met)acrílicos con forma de peine anfílicos y no solubles en agua

La presente invención se refiere al campo del papel y, más particularmente, se refiere a determinados aditivos conocidos por medio de las expresiones "modificadores de reología" y "agentes de retención de agua". Estos aditivos se ven implicados en la formulación de colores para revestimiento de papel, que son formulaciones acuosas destinadas a la aplicación sobre la superficie de la hoja de papel.

Más específicamente, la invención se refiere a la puesta en práctica de determinados aditivos poliméricos que tienen la propiedad de aumentar las viscosidades de los revestimientos a una gradiente de cizalladura bajo y de disminuirlas a un gradiente elevado, al tiempo que mejoran la retención de agua de dichos revestimientos. Este compromiso corresponde a la obtención de un revestimiento:

- que es apto para procesado (aumenta la viscosidad a gradiente bajo),
- se puede usar en aplicaciones de alta velocidad o alto contenido de sólidos (reducir la viscosidad a gradiente elevado, con el fin de compensar el aumento de la presión de la cuchillas),
- cuyo agua y sustancias solubles en agua penetran poco en el interior de la hoja de papel (de esta forma, el cambio reológico en el revestimiento que queda sin usar y se recicla durante el proceso de aplicación es limitado).

Estos aditivos son polímeros no solubles en agua y ramificados con forma de peine, con un esqueleto (met)acrílico, sobre los cuales se injertan cadenas laterales que contienen al menos un monómero hidrófobo de estireno o de tipo éster (met)acrílico C1-C4 y al menos un monómero de hidroxil- o metoxi-polialquilenglicol. Los contenidos de monómero son tales que dicho polímero es anfífilico, ya que es rico en monómeros hidrófobos y en monómeros de polialquilenglicol.

Dentro del contexto de la fabricación de la hoja de papel a través del revestimiento, se deposita una composición acuosa conocida en forma de revestimiento de papel sobre la superficie del papel de sustrato, siendo su función proporcionar a dicha hoja un cierto número de propiedades, tales como opacidad, brillo, blancura, o aptitud de impresión cuando se usa en métodos de impresión offset o de heliografía.

Estas formulaciones están formadas por agua, una o más cargas minerales, uno o más aglutinantes ya sean solubles en agua o no, así como varios aditivos tales como agentes de dispersión, agentes de retención de agua, abrillantadores ópticos, modificadores de reología, etc.

Dentro de la reología del revestimiento de papel, lo primero y más importante es disponer de un producto que resulte fácil de bombear y filtrar dentro de los sistemas de suministro del método de revestimiento, y que no presente tendencia a formar espumas o salpicaduras, ni que tampoco experimente sedimentación de forma excesivamente rápida. Este requisito corresponde al aumento de la viscosidad de baja cizalladura, o viscosidad de Brookfield™ medida a 100 revoluciones/minuto y a 25 °C con el dispositivo del mismo nombre, sin la cual el revestimiento de papel es demasiado líquido.

Otra característica reológica principal es la viscosidad a tasa elevada de cizalladura, tal y como viene expresada a través del valor de viscosidad de ACAV a 25 °C, medida en un viscosímetro capilar en el que el revestimiento de papel se puede someter a tasas de cizalladura elevadas (de 10^5 a $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) del mismo orden de magnitud que el observado durante el método de revestimiento cuando se aplican cuchillas de revestimiento que retiran el exceso de revestimiento de papel depositado. La viscosidad a tasa de cizalladura elevada es un factor determinante en el que se aplica la presión de la cuchilla. Cuando mayor es la viscosidad, más elevada tiene que ser la presión de la cuchilla con el fin de controlar el peso de la capa depositada.

El aumento del contenido de sólidos secos de los revestimientos de papel y de las velocidades de revestimiento es una tendencia que se ha observado en los últimos años, ya que genera ventajas de tipo económico y/o cualitativo. No obstante, este aumento del contenido de sólidos secos conduce a un aumento de la viscosidad de cizalladura y, por consiguiente, a un aumento de las presiones de cuchilla necesarias. Las velocidades de revestimiento elevadas, al mismo tiempo, provocan un aumento de la fuerza hidráulica sobre la cuchilla, y por tanto sobre la presión que es preciso ejercer, lo que puede conducir a sobre-flujos del revestimiento de papel, conocidos por los términos "sangrado" o "formación de perlas". Esta cuestión se comenta en el documento WO 84/04491.

Este requisito doble se une a la necesidad de reducir el fenómeno de la migración de agua y especies solubles en agua a través del papel. Se pretende reducir esta migración tanto como resulte posible, con el fin de evitar un cambio reológico en el revestimiento de papel que queda sin usar y se recicla durante el método de aplicación. Esto se denomina fenómeno de "retención de agua", que se pretende mejorar, es decir, aumentar.

En términos de modificadores de reología y agentes de retención de agua, en los últimos años se ha usado una clase particular de polímeros ramificados con forma de peine que tienen un esqueleto (met)acrílico con cadenas laterales de hidroxí- o metoxi-polialquilenglicol que contienen potencialmente un monómero hidrófobo tal como acrilato de etilo o butilo. Estas son disoluciones acuosas de polímeros solubles en agua, en particular tal como los desarrollados por la compañía COATEX™ a través de la gama de productos Rheocarb™ en el campo de papel.

Actualmente, varias patentes describen las propiedades de aplicación de estas estructuras en un revestimiento de papel: los documentos WO 01/96007 A1, WO 04/044022 A1, WO 04/041883 A1, WO 07/069037 A1 y WO 08/149226. Estos polímeros se pueden introducir en el revestimiento de papel por medio de la suspensión de materiales minerales cuya reología mejoran (documento WO 01/96007 A1). Además de su capacidad para aumentar la viscosidad de Brookfield™ de los revestimientos de papel, hacen posible la mejora de su brillo óptico (documento WO 04/044022 A1) y brillo (documento WO 04/041883 A1). También son conocidos por aumentar no solo la retención de agua del revestimiento de papel (documento WO 07/069037 A1), sino también su viscosidad a gradiente de cizalladura elevado (documento WO 08/149226 A1).

El solicitante resalta que, estos documentos:

- el monómero de acrilato de etilo o estireno hidrófobo es siempre opcional (en particular como viene indicado en los documentos WO 01/96007 A1, WO 04/044022 A1, WO 04/041883 y WO 07/069037 A1);
- siempre que esté presente, su concentración en peso es siempre menor de un 20 % del peso total de los monómeros implicados (un 5 % en peso del acrilato de etilo en el ensayo N° 13 del documento WO 04/044022 y de un 4,5 % a un 19,5 % en peso de acrilato de etilo en los ensayos N° 4 a 7 del documento WO 01/96007 A1);
- no se hace mención alguna del posible papel desempeñado por dicho monómero; de manera adicional, no se podría prestar atención al mismo, ya que los 5 productos mencionados anteriormente aparecen de manera anecdótica entre los 225 ensayos de dichos documentos tomados de manera conjunta;
- el polímero que es el objeto de las correspondientes invenciones se describe siempre como soluble en agua;
- los ejemplos del documento WO 08/149226 A1 muestran un aumento de la viscosidad ACAV de los revestimientos de papel, que se asume convierten a los polímeros correspondientes en inapropiados para el revestimiento de papel con un elevado contenido de sólidos y/o velocidad de peso de revestimiento.

No obstante, continuando su investigación hacia el desarrollo de un polímero capaz de aumentar la viscosidad de Brookfield™ de un revestimiento de papel y reducir su viscosidad ACAV al tiempo que se aumenta su retención de agua, el solicitante ha sido capaz de identificar una clase particular de polímeros (met)acrílicos no solubles en agua y ramificados con forma de peine, que son por un lado ricos en monómeros hidrófobos del tipo éster acrílico C1-C4 o estireno y por otro, ricos en monómeros de hidroxí- o metoxi-polialquilenglicol.

Por medio de la indicación de que los polímeros cuyo uso se describe en la presente invención son no solubles en agua, el solicitante pretende hacer referencia a que dichos polímeros, tal y como son, haciendo referencia a la forma ácida, son no solubles en agua (a diferencia de los polímeros que se ejemplifican en los documentos citados anteriormente, que son solubles en agua en forma ácida). Por otra parte, una vez neutralizados para dar lugar a una sal, los polímeros de la presente invención pueden convertirse en solubles en agua.

De manera inesperada, sin haber sido sugerido por medio de los documentos anteriormente mencionados, y al contrario que la instrucción del documento WO 08/149226 A1 respecto a la viscosidad ACAV, la selección particular llevada a cabo por el solicitante posibilita la mejora de las tres propiedades anteriormente mencionadas. Esta mejora corresponde incluso a un compromiso que, hasta la fecha, no ha desarrollado su potencial con polímeros y otros aditivos de la técnica anterior: no solo se trata de la viscosidad Brookfield™ que la presente custodia aumenta en el presente documento, sino que la viscosidad ACAV de los revestimientos de papel también disminuye, en comparación con el mismo revestimiento de papel que no contiene aditivo; dicho resultado no se ha logrado nunca.

En este sentido, los polímeros cuyo uso se divulga en la presente invención se comportan ventajosamente como agentes de espesado a un gradiente de cizalladura bajo, y como agentes de fluidización de reología a un gradiente de cizalladura elevado. De manera adicional, se ha comprobado que son agentes de retención de agua eficaces. Estos resultados los convierten en candidatos ideales para los métodos de revestimiento de papel con elevado contenido de sólidos y/o velocidades de peso de revestimiento. Únicamente la solicitud de patente no publicada aún (expedición N° FR 10 52605) logró dicho resultado en cuanto a las propiedades reológicas de los revestimientos de papel, pero lo hizo a dosis elevadas, y sin mantener la retención de agua.

De manera más específica, los polímeros llevados a la práctica en la presente invención aparecen en forma de

dispersiones acuosas de partículas poliméricas hidrófobas. Dicho polímero se caracteriza por sí mismo por que está formado, en % en peso del peso total de los monómeros implicados:

- a) de un 30 % a un 60 % de un primer monómero de hidroxí- y/o metoxi-polialquilenglicol,
- b) de un 20 % a un 60 % de un segundo monómero hidrófobo escogido entre estireno y ésteres (met)acrílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
- c) de un 0,1 % a un 20 % de un tercer monómero carboxílico escogido entre ácidos acrílico y metacrílico,
- d) de un 0 a un 10 % de un cuarto monómero potencial que se dice que es "asociativo",
- e) de un 0 a un 5 % en peso de quinto monómero potencial que se dice que es "reticulado",

siendo la suma de los % en peso de los monómeros a) hasta e) de un 100 %.

El % del monómero hidrófobo b) por encima de un 20 % garantiza particularmente la novedad de los polímeros llevados a la práctica de acuerdo con la presente invención, con respecto a los usados en la técnica anterior ya citada. También contribuye a la naturaleza no soluble en agua de estos aditivos. El % de monómero de hidroxí- y/o metoxi-polialquilen-glicol por encima de un 30 % garantiza particularmente la novedad del uso divulgado por la presente invención, con respecto a la puesta en práctica de determinados látex, y estabilizados a partir de dichas unidades (véase los documentos EP 1 981 920 A1 y WO 94 24202 A1). La elección de todos los % anteriormente mencionados juntos es lo que conduce a estructuras nuevas y de la invención, haciendo posible solucionar el problema técnico complejo anteriormente mencionado en el campo de los colores de revestimiento de papel.

De esta forma, un primer objetivo de la presente invención se basa en el uso, en un color de revestimiento para papel, como agente de aumento de la viscosidad de Brookfield™, que reduce la viscosidad ACAV, y como agente de retención de agua, de un polímero no soluble en agua formado por, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) de un 30 % a un 60 % de al menos un monómero de hidroxí- y/o metoxi-polialquilenglicol, con la fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa la función metacrilato o metacriluretano,
 - R' designa un grupo hidroxí o metoxí,
- b) de un 20 % a un 60 % de al menos un monómero hidrófobo escogido entre estireno y ésteres (met)acrílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
- c) de un 0,1 a un 10 % de al menos un monómero, que es ácido acrílico y/o metacrílico,
- d) de un 0 a un 5 % de un monómero asociativo, cuya fórmula es $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa la función metacrilato o metacriluretano,
 - R' designa un grupo alquilo o arilo o alquilarilo que tiene de 8 a 32 átomos de carbono lineales o ramificados,
- e) de un 0 a un 5 % en peso de un monómero que tiene dos insaturaciones de etileno,

siendo la suma de % de a), b), c), d) y e) igual a un 100 %.

Se obtiene la estructura por medio de métodos de polimerización convencionales, llevando a cabo sistemas catalíticos conocidos como se describe no solo en el documento EP 1 981 920 A1 anteriormente mencionado sino también en el documento EP 0 819 704 A1.

Este uso se caracteriza más por que dicho polímero exhibe una masa molar media en peso de entre 1.000.000 y 6.000.000 g/mol, tal y como viene determinado por medio de GPC. En particular, se puede hacer referencia a la

técnica de medición descrita en el documento WO 07/069037 A1.

Dicho polímero se obtiene por medio de métodos conocidos de copolimerización por radicales convencional en disolución, emulsión directa o inversa, suspensión o precipitación en disolventes apropiados, en presencia de sistemas catalíticos y agentes de transferencia conocidos, o por medio de métodos de polimerización con mediación de radicales tales como el método conocidos como Transferencia de Fragmentación con Adición Reversible (RAFT), el método conocido como Polimerización por Radicales con Transferencia de Átomos (ATRP), el método conocido como Polimerización con Mediación de Nitróxido (NMP) o el método conocido como Polimerización de Radicales Libres con Mediación de Cobaloxima. Se obtiene en forma ácida y potencialmente se destila. También puede neutralizarse forma parcial o completa por medio de uno o más agentes de neutralización, preferentemente escogidos entre hidróxidos de sodio e hidróxidos de potasio, y sus mezclas.

Un segundo objetivo de la presente invención consiste en un revestimiento de papel que contiene:

- 1) de 3 partes a 20 partes, más preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso de aglutinante, por cada 100 partes en peso seco de material mineral,
- 2) de 0,1 partes a 2 partes, más preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso seco de polímero, por cada 100 partes de peso seco de material mineral,
- 3) agua en una cantidad en peso de entre un 30 % y un 80 %, en comparación con el peso total de revestimiento de papel,

caracterizado por que dicho polímero es un polímero no soluble en agua formado, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) de un 30 % a un 60 % de al menos un monómero de hidroxi- y/o metoxi-polialquilenglicol, con la fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa la función metacrilato o metacriluretano,
 - R' designa un grupo hidroxi o metoxi,
 - b) de un 20 % a un 60 % de al menos un monómero hidrófobo escogido entre estireno y ésteres (met)acrílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
 - c) de un 0,1 % a un 10 % de al menos un monómero, que es ácido acrílico y/o metacrílico,
 - d) de un 0 a un 5 % de un monómero asociativo, cuya fórmula es $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa la función metacrilato o metacriluretano,
 - R' designa un grupo alquilo o arilo o alquilarilo que tiene de 8 a 32 átomos de carbono lineales o ramificados,
 - e) de un 0 a un 5 % en peso de un monómero que tiene dos insaturaciones de etileno,
- siendo la suma de % de a), b), c), d) y e) igual a un 100 %.

El solicitante indica que la persona experta en la técnica puede posteriormente añadir otros aditivos encontrados en la composición normal de un revestimiento de papel, tales como biocidas, agentes anti-formación de espuma, abrillantadores ópticos, y medios de abrillantador óptico, sin que el presente listado sea exclusivo.

El presente revestimiento de papel se caracteriza además por que contiene un material mineral escogido entre carbonato de calcio natural o sintético, caolín, talco y mezclas de estas cargas.

El presente revestimiento de papel se caracteriza por que el aglutinante se escoge entre aglutinantes solubles en agua, y en particular almidón, o entre aglutinantes poliméricos de látex sintético tales como estireno-acrílico y

estireno-butadieno o sus mezclas, o mezclas de estos aglutinantes.

El presente revestimiento de papel se caracteriza además por que contiene de un 20 % a un 35 % en peso de agua.

5 EJEMPLOS

Para cada uno de estos ensayos, el revestimiento de papel estaba formado por:

- 10 - 100 partes en peso seco de carbonato de calcio comercializado por la compañía OMYATM con el nombre de SetacarbTM HG (78 % de contenido de sólidos),
- 15 - 8 partes de peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio) de un butadieno-estireno de látex comercializado por DowTM Chemical Company con el nombre DL 966 (una disolución con un contenido de sólidos de un 50 %).
- 20 - 0,5 partes en peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio) de un poli(alcohol vinílico) comercializado por la compañía CLARIANTTM con el nombre MowiolTM 4-98 (una disolución con un 25,2 % de contenido de sólidos)
- 20 - 0,5 partes de peso seco (en relación con el peso seco de carbonato de calcio), de un abrillantador óptico comercializado por la compañía BAYERTM con el nombre de BlacophorTM (sólido).

El contenido de sólidos de dicho revestimiento de papel se establece en un 72 % de su peso total.

25 Su pH se ajusta a 8,6 por medio de la adición de hidróxido de sodio.

Para cada revestimiento de papel, se determinan los siguientes:

- 30 - su viscosidad de BrookfieldTM a 100 revoluciones por minuto a 25 °C,
- su viscosidad ACAV bajo un gradiente de cizalladura igual a 106 s-1 y a 25 °C,
- su retención de agua, con un dispositivo AAGWR comercializado por la compañía GRADEKTM, de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente francesa N° 05 12797 ya citada en el presente documento.

35 Ensayo N° 1

Este ensayo es una referencia, y no pone en práctica ningún aditivo.

40 Ensayo N° 2

Este ensayo ilustra la técnica anterior, de acuerdo con los polímeros descritos en el documento WO 2007/069037.

Pone en práctica 0,15 partes de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 45 - un 6 % de ácido acrílico y un 1,8 % de ácido metacrílico,
- un 92,2 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo, en la que $m = 113$ y $n = 0$.

50 siendo su peso molecular igual a 250.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 3

55 Este ensayo ilustra la técnica anterior, de acuerdo con los polímeros descritos en el documento WO 2007/069037.

Pone en práctica 0,15 partes de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 60 - un 15 % de ácido acrílico y un 5 % de ácido metacrílico,
- un 80 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo, en la que $m = 113$ y $n = 0$.

siendo su peso molecular igual a 970.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

65 Ensayo N° 4

ES 2 498 925 T3

Este ensayo ilustra la técnica anterior, de acuerdo con los polímeros descritos en el documento WO 2007/069037.

Pone en práctica 0,15 partes de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 5
- un 30 % de ácido acrílico y un 5 % de ácido metacrílico,
 - un 65 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo, en la que $m = 113$ y $n = 0$.

10

siendo su peso molecular igual a 1.850.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 5

Este ensayo ilustra la técnica anterior, de acuerdo con los polímeros descritos en el documento WO 2007/069037.

15

Pone en práctica 1 parte de peso seco del copolímero puesto en práctica en el ensayo N° 4.

Ensayo N° 6

20

Este ensayo ilustra la invención.

Pone en práctica 1 parte de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 25
- a) un 34 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa el radical metilo, en la que $m = 113$ y $n = 0$,
 - b) un 58 % de acrilato de etilo,
 - c) un 8 % de ácido acrílico,

30

siendo su peso molecular igual a 38.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 7

Este ensayo ilustra la invención.

35

Pone en práctica 1 parte de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 40
- a) un 38 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa hidrógeno, en la que $m = 70$ y $n = 30$,
 - b) un 54 % de acrilato de etilo,
 - c) un 8 % de ácido acrílico,

45

siendo su peso molecular igual a 45.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 8

Este ensayo ilustra la invención.

50

Pone en práctica 1 parte de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 55
- a) un 40 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa hidrógeno, en la que $m = 70$ y $n = 30$,
 - b) un 55 % de acrilato de etilo,
 - c) un 5 % de ácido acrílico,

siendo su peso molecular igual a 39.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 9

Este ensayo ilustra la invención.

60

Pone en práctica 1 parte de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 65
- a) un 44 % de un monómero con fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que R representa el grupo metacrilato,

- R' representa hidrógeno, en la que m = 70 y n = 30,
- b) un 48 % de acrilato de etilo,
- c) un 8 % de ácido acrílico,

5 siendo su peso molecular igual a 51.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 10

10 Este ensayo ilustra la invención.

Pone en práctica 1 parte de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 15 a) un 43 % de un monómero con fórmula R-(EO)m-(PO)n-R', en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa hidrógeno, en la que m = 50 y n = 50,
- b) un 48 % de acrilato de etilo,
- c) un 9 % de ácido acrílico,

20 siendo su peso molecular igual a 54.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Ensayo N° 11

25 Este ensayo ilustra la invención.

Pone en práctica 1 parte de peso seco de un copolímero formado, en % en peso de cada monómero, por:

- 30 a) un 40 % de un monómero con fórmula R-(EO)m-(PO)n-R', en la que R representa el grupo metacrilato, R' representa hidrógeno, en la que m = 70 y n = 30,
- b) un 51 % de estireno,
- c) un 9 % de ácido acrílico,

35 siendo su peso molecular igual a 60.000 g/mol, como viene determinado de acuerdo con el método descrito en el documento WO 2007/069037.

Los resultados correspondientes aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	REF	PA	PA	PA	PA	IN	IN	IN	IN	IN	IN
Bk100 (mPa.s)	515	1100	1200	1260	8900	1150	1100	1190	1230	1210	1200
ACAV 10 ⁰ s ⁻¹ (mPa.s)	253	270	280	300	450	200	180	198	205	200	200
retención (g/m2)	146	98	90	88	55	101	94	95	85	90	95

40 La presente tabla demuestra que los polímeros de acuerdo con la técnica anterior, puestos en práctica a una dosis comparable a la descrita en la técnica anterior (n° de ensayo 1 a 4), posibilitan el aumento de la viscosidad de Brookfield™ y mejoran la retención de agua, pero conducen a una viscosidad de ACAV mucho más elevada que la de la referencia.

45 Si la cantidad de polímero de acuerdo con la técnica anterior se sobre-dosifica (ensayo n° 5 que pone en práctica 1 parte de producto, en comparación con los ensayos N° 2 a 4 que ponen en práctica 0,15 partes de producto), se observa un aumento muy grande de las viscosidades; no obstante, como ya se ha indicado, el objetivo es compensar este aumento a un gradiente de cizalladura elevado (viscosidad ACAV).

Como para los polímeros de la invención (ensayos N° 6 a 11), posibilitan el aumento de la viscosidad de Brookfield™ y mejoran la retención de agua a un nivel comparable al de la técnica anterior (ensayos N° 2 a 4).

- 5 De manera bastante marcada, este resultado se logra no solo limitando el aumento de la viscosidad de ACAV, sino también reduciéndola a un nivel por debajo del nivel de referencia.

Por tanto, se pretenden dichos copolímeros para revestimientos de papel de alta velocidad y/o con elevado contenido de sólidos del revestimiento de papel.

10

REIVINDICACIONES

1. Uso, en un color de revestimiento de papel, como un agente de aumento de la viscosidad de Brookfield™, que reduce la viscosidad ACAV, y como agente de retención de agua, de un polímero no soluble en agua formado, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros, por:
- 5 a) de un 30 % a un 60 % de al menos un monómero de hidroxí- y/o metoxi-polialquilenglicol, con la fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
- 10 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa el grupo metacrilato o metacriluretano,
 - R' designa un grupo hidroxí o metoxí,
- 15 b) de un 20 % a un 60 % de al menos un monómero hidrófobo escogido entre estireno y ésteres (met)acrílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
 c) de un 0,1 a un 10 % de al menos un monómero, que es ácido acrílico y/o metacrílico,
 d) de un 0 a un 5 % de un monómero asociativo, cuya fórmula es $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
- 20 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
 - EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
 - R designa el grupo metacrilato o metacriluretano,
 - R' designa un grupo alquilo o arilo o alquilarilo que tiene de 8 a 32 átomos de carbono lineales o ramificados,
- 25 e) de un 0 a un 5 % en peso de un monómero que tiene dos insaturaciones de etileno,
- 30 siendo la suma de % de a), b), c), d) y e) igual a un 100 %.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho polímero exhibe una masa molecular media en peso de entre 1.000.000 y 6.000.000 g/mol, determinada por medio de GPC.
- 35 3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicho polímero se obtiene por métodos conocidos de copolimerización por radicales convencional en una disolución, emulsión directa o inversa, suspensión o precipitación, o por medio de métodos de polimerización con mediación de radicales tal como el método conocido de Transferencia de Fragmentación con Adición Reversible (RAFT), el método conocido como Polimerización por Radicales con Transferencia de Átomos (ATRP), el método conocido como Polimerización con Mediación de Nitróxido (NMP) o el método conocido como Polimerización de Radicales Libres con Mediación de Cobaloxima.
- 40 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho polímero se obtiene en forma ácida, y se destila de forma potencial.
- 45 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho polímero se neutraliza parcial o completamente por medio de uno o más agentes de neutralización, preferentemente escogidos entre hidróxidos de sodio y potasio y sus mezclas.
- 50 6. Color de revestimiento de papel que comprende:
- 1) de 3 partes a 20 partes, más preferentemente de 5 partes a 15 partes en peso seco de aglutinante, por cada 100 partes en peso seco de material mineral,
 2) de 0,1 partes a 2 partes, más preferentemente de 0,1 partes a 1,5 partes en peso seco del polímero, por cada 100 partes en peso seco del material mineral,
 3) agua en una cantidad en peso de entre 20 % y 80 %, en comparación con el peso total del color de revestimiento de papel,
- 55 caracterizado por que dicho polímero es un polímero no soluble en agua formado, expresado en % en peso de cada uno de los componentes, por:
- 60 a) de un 30 % a un 60 % de al menos un monómero de hidroxí- y/o metoxi-polialquilenglicol, con la fórmula $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:
- 65 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,

- EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
- R designa el grupo metacrilato o metacriluretano,
- R' designa un grupo hidroxilo o metoxi,

- 5 b) de un 20 % a un 60 % de al menos un monómero hidrófobo escogido entre estireno y ésteres (met)acrílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
c) de un 0,1 a un 10 % de al menos un monómero, que es ácido acrílico y/o metacrílico,
d) de un 0 a un 5 % de un monómero asociativo, cuya fórmula es $R-(EO)_m-(PO)_n-R'$, en la que:

- 10 - m y n designan números enteros menores o iguales que 150, al menos uno de los cuales no es cero,
- EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
- R designa la función metacrilato o metacriluretano,
15 - R' designa un grupo alquilo o arilo o alquilarilo que tiene de 8 a 32 átomos de carbono lineales o ramificados,

e) de un 0 a un 5 % en peso de un monómero que tiene dos insaturaciones de etileno,

siendo la suma de % de a), b), c), d) y e) igual a un 100 %.

- 20 7. Revestimiento de papel de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que contiene un material mineral escogido entre carbonato de calcio natural o sintético, caolín, talco y mezclas de estas cargas.
- 25 8. Revestimiento de papel de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que el aglutinante se escoge entre aglutinantes solubles en agua, y en particular almidón, o entre aglutinantes poliméricos de látex sintético tales como estireno-acrílico y estireno-butadieno o sus mezclas, o mezclas de estos aglutinantes.
9. Revestimiento de papel de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que contiene de un 20 % a un 35 % en peso de agua.