

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 857**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012 E 12781111 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2776518**

54 Título: **Aditivo de baño de estucado de papel que comprende monómero de ácido, monómero asociativo y monómero no iónico**

30 Prioridad:

10.11.2011 US 201161557936 P
10.11.2011 EP 11188542

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.09.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

SEYFFER, HERMANN;
CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
SONG, ANJA;
STEINMACHER, THOMAS;
CLAUSSEN, JÖRG;
ZACHARIAS, PHILIPP;
RAMAN, VIJAY IMMANUEL y
SCHÖCKER, PETRA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 545 857 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

Aditivo de baño de estucado de papel que comprende monómero de ácido, monómero asociativo y monómero no iónico.

5 La presente invención se refiere a un aditivo de baño de estucado de papel que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres, a su preparación y a su uso en composiciones de estucado de papel. El aditivo se forma a partir de (a) determinados monómeros de ácido, (b) determinados monómeros asociativos y (c) monómeros copolimerizables no iónicos distintos de (a) y (b), y tiene un peso molecular promedio en peso relativamente bajo debido al uso de terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena.

10 Frecuentemente, tratan de mejorarse la imprimibilidad y el aspecto visual de papel y cartón mediante estucado superficial del papel y cartón, respectivamente, con composiciones de estucado de papel. Las composiciones de estucado de papel, además de agua, comprenden generalmente pigmentos, aglutinantes y agentes auxiliares para establecer las propiedades reológicas requeridas, espesantes por ejemplo. Las composiciones de estucado de papel dotan al papel sin estucar de las propiedades mecánicas y ópticas deseadas. El aglutinante está ahí para fijar los pigmentos al papel y garantizar la coherencia en el estucado obtenido. Los papeles estucados con composiciones de estucado de papel podrán imprimirse en particular de forma eficaz. Las composiciones de estucado de papel pueden aplicarse a una banda de papel en movimiento mediante rodillos adecuados, en cuyo caso puede retirarse mediante rascado la composición de estucado en exceso y recircularse a un recipiente de depósito de material para la composición de estucado. La reología de la composición acuosa de estucado de papel debe ser correcta si el procesamiento ha de ser sencillo y avanzar sin problemas. La viscosidad debe ser muy alta en la aplicación, que es una etapa de bajo cizallamiento, y muy baja en la operación de alto cizallamiento de retirada mediante rascado. Además, en el difícil entorno de procedimiento de aplicación continua con recirculación de material retirado mediante rascado, la reología debe permanecer constante durante tanto tiempo como sea posible. El efecto de absorción del papel retira agua de manera continua de la composición de estucado y esto puede conducir a aumentos no deseados de la viscosidad. Por tanto, se desea que las composiciones de estucado presenten una retención de agua muy buena. Debido a las altas presiones que ejercen los costes, los productores de papel intentan hacer funcionar sus plantas tan rápido como sea posible para lograr una alta producción por unidad de tiempo. Al mismo tiempo, un alto contenido en sólidos es ventajoso para los costes globales, puesto que ha de secarse menos cantidad de agua. Ambas medidas imponen requisitos más estrictos sobre el perfil de rendimiento de un baño de estucado, particularmente con respecto a la reología.

30 Los baños de estucado que tienen un alto contenido en sólidos tienen inherentemente una alta viscosidad. Para ajustarlos a la viscosidad objetivo deseada con un espesante polimérico sólo es necesario añadir cantidades muy bajas del mismo. Como resultado, existe una cantidad demasiado pequeña de polímero en el baño de estucado que puede unir agua. Como resultado, el baño de estucado se drena de agua con la aplicación a papel tan rápidamente que se forma una torta de filtración firme sobre la superficie, se desarrolla una presión bajo la cuchilla y conduce a un estucado en tiras. Los baños de estucado que tienen un alto contenido en sólidos requieren por tanto un aditivo que se espese sólo de forma mínima, si lo hace, pero que se une enormemente a agua en el baño de estucado para que pueda retardarse una absorción excesivamente rápida en el papel. La retención de agua puede verse afectada adversamente por la interacción con los demás constituyentes de una composición de papel. Se hace referencia en este caso a factores complejos, cuyos efectos son difíciles de prever. El uso de espesantes asociativos para establecer las propiedades reológicas de composiciones de estucado de papel se conoce a partir de los documentos WO 2004/076743, WO 2011/095444 y las referencias citadas en esos documentos. El efecto de espesamiento de los espesantes descritos en esos documentos es excesivo para los fines mencionados anteriormente.

45 El problema abordado por la presente invención era el de proporcionar aditivos para usos en composiciones de estucado de papel que tuvieran buenas propiedades de rendimiento reológico, un aumento muy bajo de la viscosidad y una retención de agua muy buena.

La presente invención proporciona un aditivo de baño de estucado de papel formado mediante polimerización por radicales libres de

a) al menos un monómero de ácido seleccionado de ácidos carboxílicos C3 a C8 etilénicamente insaturados;

b) al menos un monómero asociativo de fórmula general

50
$$H_2C=CR^1-COO-(OE)_n-(OP)_m-R^2$$

en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es al menos dos, m es desde cero hasta 50, OE es un grupo óxido de etileno, OP es un grupo óxido de propileno y R² es un grupo alquilo C8-C30 o un grupo alcarilo C8-C30,

c) monómeros copolimerizables no iónicos distintos de a) y b);

en el que dicho aditivo tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 200.000 y preferiblemente no superior a 150.000, en el que se usa terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena.

5 Los monómeros asociativos son monómeros útiles para preparar polímeros hidrófilos, solubles en agua o hinchables en agua que tienen grupos laterales o terminales hidrófobos. Los grupos laterales o terminales hidrófobos son insolubles en agua. La estructura de tales polímeros es similar a la de sustancias tensioactivas. La interacción entre grupos laterales o terminales hidrófobos da como resultado una alta viscosidad a bajo cizallamiento.

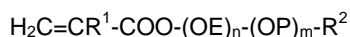
10 La cantidad de monómeros de ácido a) es preferiblemente de al menos el 25% en peso, por ejemplo desde el 25 hasta el 55 o desde el 30 hasta el 55% en peso o desde el 35 hasta el 50% en peso, más preferiblemente en el caso de ácido metacrílico de al menos el 40% en peso, por ejemplo del 40 al 55% en peso, basado en el total de todos los monómeros. Los monómeros de ácido son ácidos carboxílicos C3 a C8 etilénicamente insaturados, especialmente polimerizables por radicales libres, ácidos carboxílicos C3 a C8 etilénicamente alfa,beta-insaturados. Monómeros de ácido preferidos tienen la fórmula general



15 en la que R es H, CH₃ o COOX, y R' es H, alquilo C1-C4 o CH₂COOX cuando R es H, o es H cuando R es CH₃, o es H o CH₂COOX cuando R es COOX, en la que X es H o alquilo C1-C4.

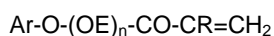
Los monómeros de ácido incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido actonítico y ácido maleico y también en el caso de ácidos policarboxílicos, sus monoésteres o ésteres parciales correspondientes. Pueden usarse los monómeros de ácido individualmente o en mezclas. Se prefieren particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla.

20 La cantidad de monómeros asociativos b) es preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 10% en peso y más preferiblemente no superior al 5% en peso o no superior al 2% en peso, por ejemplo de desde el 0,1 hasta el 5% en peso, desde el 0,2 hasta el 5% en peso, desde el 0,5 hasta el 5% en peso o desde el 0,2 hasta el 2%, basado en el total de todos los monómeros. Los monómeros asociativos son productos químicos tensioactivos polimerizables por radicales libres que tienen grupos tanto hidrófilos como hidrófobos. Los grupos hidrófobos incluyen, por ejemplo, grupos alquilo C8-C30 o grupos alcarilo C8-C30. Los grupos hidrófilos incluyen, por ejemplo, grupos poli(óxido de etileno) que tienen dos o más unidades de óxido de etileno. Los monómeros asociativos tienen la fórmula general



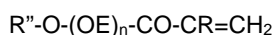
30 en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es al menos dos, preferiblemente desde 6 hasta 100 o desde 10 hasta 40, m es desde cero hasta 50 y preferiblemente desde cero hasta 20, OE es un grupo óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O-), OP es un grupo óxido de propileno (-CH₂-CH(CH₃)-O-) y R² es un grupo alquilo C8-C30 o un grupo alcarilo C8-C30, en la que n es preferiblemente no inferior a m y n+m es preferiblemente desde 6 hasta 100 o desde 10 hasta 40.

Monómeros asociativos b) son, por ejemplo, los de las fórmulas (III) a (VI) del documento EP 0011806. Son adecuados, por ejemplo, ésteres de (met)acrilato de alquifenoxipoli(etilenoxi)etilo tensioactivos de fórmula



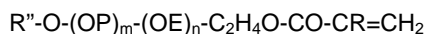
35 en la que Ar es fenilo sustituido con alquilo C8-C16, R es H o CH₃, OE es un grupo óxido de etileno -C₂H₄O- y n es desde 6 hasta 100 y preferiblemente desde 10 hasta 40.

También son adecuados, por ejemplo, ésteres de (met)acrilato de alcoxipoli(etilenoxi)etilo de fórmula



40 en la que R'' es un grupo alquilo C8-C20, R es H o CH₃, OE es un grupo óxido de etileno -C₂H₄O- y n es desde 6 hasta 50 y preferiblemente desde 10 hasta 40.

También son adecuados, por ejemplo, ésteres de (met)acrilato de alcoxipoli(alquilenoxi)etilo de fórmula



45 en la que R'' es un grupo alquilo C8-C20, R es H o CH₃, OE es un grupo óxido de etileno -C₂H₄O-, OP es un grupo óxido de propileno -CH₂-CH(CH₃)-O-, n es desde 6 hasta 50 y preferiblemente desde 10 hasta 40 y m es desde 1 hasta 40.

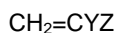
ES 2 545 857 T3

Monómeros b) particularmente preferidos tienen la fórmula general



5 en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es desde 10 hasta 40 y R² es un grupo alquilo C10 a C30. Por ejemplo, es adecuado un éster metacrílico de una mezcla de alcoholes grasos C16-C18 etoxilados con aproximadamente 25 moles de óxido de etileno y que puede obtenerse con la designación PLEX[®] 6954-O.

La cantidad de monómeros no iónicos copolimerizables c) es preferiblemente de desde el 20 hasta el 70% en peso, o desde el 25 hasta el 65% en peso o desde el 25 hasta el 60% en peso o desde el 30 hasta el 58% en peso, basado en el total de todos los monómeros. Los monómeros no iónicos c) pueden ser los de fórmula general



10 en la que Y es H, CH₃ o cloro; Z es COOR, CONH₂, CONHR, CONR₂, C₆H₄R', CN, Cl, -OCOR'' o CH=CH₂; R es alquilo C1-C8 o hidroxialquilo C2-C8; R' es H, Cl, Br o C1-C4; y R'' es alquilo C1-C8. Monómeros no iónicos preferidos son aquéllos en los que cuando Y es H, entonces Z es COOR, CONH₂, CONHR, CONR₂, C₆H₄R', CN, Cl, -OCOR'' o CH=CH₂; o cuando Y es CH₃, entonces Z es COOR, CONH₂, CONHR, CONR₂, C₆H₄R', CN o CH=CH₂; o cuando Y es Cl, entonces Z es Cl.

15 Pueden seleccionarse más particularmente monómeros no iónicos c) de (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono, haluros de vinilo, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, monómeros que comprenden grupos éter, especialmente vinil éteres de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono y monómeros que tienen al menos un átomo de nitrógeno
20 en la molécula, o mezclas de los mismos. Los monómeros con nitrógeno incluyen, por ejemplo, vinilcarboxamidas, (met)acrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, vinilimidazol. Los monómeros no iónicos c) típicos incluyen, por ejemplo, ésteres de alquilo C1-C8 y ésteres de hidroxialquilo C2-C8 de ácido acrílico o de ácido metacrílico, siendo ejemplos acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, metacrilato de
25 butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo; estireno, viniltolueno, t-butilestireno, isopropilestireno, p-cloroestireno; acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y similares. Se seleccionan monómeros no iónicos c) preferidos del grupo que consiste en ésteres acrílicos de alcoholes monohidroxilados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y ésteres metacrílicos de alcoholes monohidroxilados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

30 Para obtener el bajo peso molecular deseado, se usan agentes de transferencia de cadena para preparar los aditivos de la presente invención. terc-Dodecilmercaptano es al menos uno de los agentes de transferencia de cadena. Se usa en tales cantidades que el peso molecular promedio en peso M_w de los aditivos es inferior a 200.000 y preferiblemente inferior a 150.000. Los niveles de uso típicos oscilan, por ejemplo, entre 0,15 y 2 partes en peso o entre 0,3 y 1 parte en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Pueden
35 usarse opcionalmente otros agentes de transferencia de cadena además, siendo ejemplos compuestos que tienen un grupo tiol tal como terc-butilmercaptano, tioglicolato de etilacrililo, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano. También es posible opcionalmente usar agentes de transferencia de cadena sin un grupo tiol, por ejemplo, terpinoleno. En una realización preferida, el aditivo se ha preparado sin el uso de agentes de transferencia de cadena adicionales.

40 En una realización preferida, el aditivo de la presente invención se forma mediante polimerización por radicales libres de

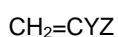
a) el 25 al 55% en peso de al menos un monómero de ácido seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla;

b) el 0,1 al 5% en peso de al menos un monómero asociativo de fórmula general

45
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{OE})_n-\text{R}^2$$

en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es desde 10 hasta 40 y R² es un grupo alquilo C10 a C30,

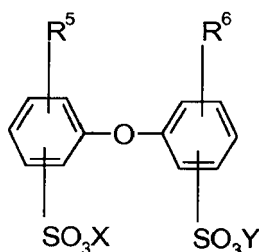
c) el 20 al 70% en peso de monómeros copolimerizables no iónicos distintos de a) y b) y seleccionados de los de fórmula general



en la que Y es H, CH₃ o cloro; Z es COOR, CONH₂, CONHR, CONR₂, C₆H₄R', CN, Cl, -OCOR'' o CH=CH₂; R es alquilo C1-C8 o hidroxialquilo C2-C8; R' es H, Cl, Br o C1-C4; y R'' es alquilo C1-C8,

en el que se usa terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena en una cantidad de 0,15 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros.

- 5 Los aditivos de la presente invención pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres, en particular mediante polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión, como norma, se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos para fomentar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. Los emulsionantes son preferiblemente emulsionantes aniónicos o no iónicos. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos C8 a C36 o C12 a C18 etoxilados que tienen un grado de etoxilación de desde 3 hasta 50 o desde 4 hasta 30, mono-, di- y tri-alkilfenoles C4 a C12 o C4 a C9 etoxilados que tienen un grado de etoxilación de desde 3 hasta 50, sales de metales alcalinos de ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y amonio de (alquil C8 a C12)-sulfatos, sales de metales alcalinos y amonio de ácidos (alquil C12 a C18)sulfónicos y sales de metales alcalinos y amonio de ácidos (alquilaril C9 a C18)sulfónicos. Emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo C8-C22. Emulsionantes adecuados adicionales son compuestos de fórmula general



- en la que R⁵ y R⁶ son hidrógeno o alquilo C4 a C14 y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. Preferiblemente, R⁵, R⁶ son radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 6 a 18 átomos de carbono o hidrógeno y en particular que tienen 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo R⁵ y R⁶ simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferiblemente iones de sodio, potasio o amonio, prefiriéndose particularmente los de sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos II en los que X e Y son sodio, R⁵ es un radical alquilo ramificado que tiene 12 átomos de carbono y R⁶ es hidrógeno o R⁵. Se usan frecuentemente mezclas industriales que tienen una proporción de desde el 50 hasta el 90% en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax[®] 2A1 (marca comercial de Dow Chemical Company). También se describen emulsionantes adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Nombres comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax[®] 2 A1, Emulan[®] NP 50, Dextrol[®] OC 50, emulsionante 825, emulsionante 825 S, Emulan[®] OG, Texapon[®] NSO, Nekaniil[®] 904 S, Lumiten[®] I-RA, Lumiten[®] E 3065, Disponil[®] FES 77, Lutensol[®] AT 18, Steinapol[®] VSL, Emulphor[®] NPS 25. También son adecuados emulsionantes copolimerizables que comprenden un doble enlace etilénicamente insaturado que puede producir polimerización por radicales libres, por ejemplo emulsionantes aniónicos reactivos, tales como Adeka[®] Resoap SR-10.

- La polimerización en emulsión se efectúa, como norma, a desde 30 hasta 130, preferiblemente desde 50 hasta 90°C. El medio de polimerización puede consistir sólo en agua así como en mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, tales como metanol. Preferiblemente, sólo se usa agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo tanto como un procedimiento discontinuo como en forma de un procedimiento con alimentación, incluyendo procedimiento gradual o en gradiente. Se prefiere el procedimiento con alimentación en el que se toma inicialmente parte del lote de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización y se prepolimeriza y luego se alimenta el resto del lote de polimerización de manera continua o gradual, habitualmente a lo largo de una pluralidad de alimentaciones independientes espacialmente, de las que una o más comprenden los monómeros en forma pura o en forma emulsionada.

- En la polimerización en emulsión, pueden usarse adyuvantes habituales y conocidos, tales como, por ejemplo, agentes de transferencia de cadena e iniciadores solubles en agua. Se usan habitualmente iniciadores que forman radicales libres en las condiciones de reacción en la polimerización en emulsión. La cantidad de iniciadores es en general de desde el 0,1 hasta el 10% en peso o desde el 0,5 hasta el 5% en peso, basado en los monómeros que van a polimerizarse. Los iniciadores se usan preferiblemente en cantidades de hasta el 2% en peso, y preferiblemente de al menos el 0,9% en peso, por ejemplo desde el 1,0 hasta el 1,5% en peso, basado en los monómeros que van a polimerizarse. Iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio o potasio, catalizadores redox y compuestos azoicos, tales como 2,2-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2-azobis(2-amidinopropano). Ejemplos de iniciadores adecuados adicionales son peróxido de dibenzoilo, perpivalato

de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina). Los iniciadores se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en los peroxodisulfatos, peroxosulfatos, iniciadores azoicos, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno. También son adecuados los denominados sistemas de iniciadores de reducción-oxidación (redox). Los sistemas de iniciadores redox consisten en al menos un agente reductor generalmente inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. El componente oxidante son, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes reductores son, por ejemplo, sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso, tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales de metales alcalinos del ácido disulfuroso, tal como disulfito de sodio, aductos de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona, o agentes reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sales del mismo, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores redox pueden usarse con el uso concomitante de compuestos de metal solubles cuyo componente metálico puede aparecer en una pluralidad de estados de valencia. Los sistemas de iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de sodio o hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo, el componente reductor, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Dicho compuestos se usan generalmente en forma de disoluciones acuosas, estando determinada la menor concentración por la cantidad de agua aceptable en la dispersión y la mayor concentración por la solubilidad del compuesto relevante en agua. Se usan de manera particularmente preferible iniciadores solubles en agua, por ejemplo, persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y/o peroxodisulfato de amonio. La polimerización también puede iniciarse con la ayuda de haces de alta energía, tales como haces de electrones o mediante irradiación con luz UV. Una pluralidad de diferentes iniciadores también pueden usarse en la polimerización en emulsión.

En una realización preferida de los aditivos según la presente invención, el producto de reacción tal como se forma a partir de la polimerización real se somete a un tratamiento posterior y se hace reaccionar con iniciadores que forman radicales libres no iónicos. Los radicales libres no iónicos son preferiblemente radicales libres hidroxilo, formados por ejemplo a partir de peróxido de hidrógeno o a partir de hidroperóxidos orgánicos, o son radicales libres alcoxilo formados a partir de peróxidos de alquilo orgánicos, por ejemplo. Los ejemplos de iniciadores para el tratamiento posterior incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(o-toluilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo. Se da preferencia al uso de compuestos de peróxido seleccionados de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos.

Se prefiere particularmente que se use un sistema de iniciadores redox para el tratamiento posterior, siendo el componente oxidante usado al menos un compuesto de peróxido seleccionado de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos y siendo el componente reductor usado un agente reductor inorgánico u orgánico. Los componentes reductores son, por ejemplo, sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso, tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso, tales como disulfito de sodio, aductos de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona, o agentes reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sales del mismo, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores redox para el tratamiento posterior pueden usarse con el uso concomitante de compuestos de metal solubles cuyo componente metálico puede aparecer en una pluralidad de estados de valencia. Los sistemas de iniciadores redox son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de sodio o hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo, el componente reductor, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Se prefieren particularmente peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico e hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico para el tratamiento posterior.

Las cantidades de iniciador que se usan para el tratamiento posterior son preferiblemente de desde 0,001 hasta 0,1 partes en peso, de manera particularmente preferible desde 0,002 hasta 0,05 partes en peso, basado en 100 partes en peso de monómeros.

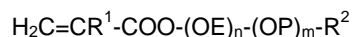
La adición de los iniciadores para el tratamiento posterior se efectúa después de que haya tenido lugar la polimerización principal de los monómeros, es decir después de que se haya añadido preferiblemente más del 50% en peso, en particular al menos el 70% en peso o al menos el 90% en peso o de manera particularmente preferible el 100% en peso de todos los monómeros y preferiblemente más del 50% en peso, en particular al menos el 70% en peso o al menos el 90% en peso de todos los monómeros haya experimentado polimerización.

El tratamiento posterior con iniciadores que forman los radicales libres no iónicos se efectúa preferiblemente a temperaturas de al menos 60°C, de manera particularmente preferible de al menos 70°C, por ejemplo a 60-130°C o 70-90°C.

5 La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar el aditivo de baño de estucado de papel descrito anteriormente, procedimiento que comprende una mezcla de monómeros de

a) al menos un monómero de ácido seleccionado de ácidos carboxílicos C3 a C8 etilénicamente insaturados;

b) al menos un monómero asociativo de fórmula general



10 en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es al menos dos, m es desde cero hasta 50, OE es un grupo óxido de etileno, OP es un grupo óxido de propileno y R² es un grupo alquilo C8-C30 o un grupo alcarilo C8-C30, y

c) monómeros copolimerizables no iónicos distintos de a) y b); polimerizándose por radicales libres y usándose tercdodecilmcaptano como agente de transferencia de cadena en una cantidad tal que el aditivo tenga un peso molecular promedio en peso inferior a 200.000 y preferiblemente no superior a 150.000.

15 Los aditivos de estucado de papel de la presente invención se usan para producir estucados de papel. Por consiguiente, la presente invención también proporciona una composición de estucado de papel que comprende al menos un aditivo de baño de estucado de papel de la presente invención, pigmentos inorgánicos, al menos un aglutinante y agua y también opcionalmente otros agentes de adición.

20 Las composiciones de estucado de papel además de agua comprenden generalmente pigmentos, aglutinantes y adyuvantes para establecer las propiedades reológicas requeridas, por ejemplo, espesantes. Los pigmentos se dispersan habitualmente en agua. La composición de estucado de papel comprende pigmentos en una cantidad de, preferiblemente, al menos el 80% en peso, por ejemplo, desde el 80 hasta el 95% en peso o desde el 80 hasta el 90% en peso, basado en el contenido en sólidos totales. Los pigmentos blancos son particularmente adecuados. Pigmentos adecuados son, por ejemplo, pigmentos de sales metálicas, tales como, por ejemplo, sulfato de calcio, 25 aluminato-sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio y carbonato de calcio, de los que se prefieren pigmentos de carbonato, en particular carbonato de calcio. El carbonato de calcio puede ser carbonato de calcio triturado (GCC, *ground calcium carbonate*) natural, carbonato de calcio precipitado (PCC, *precipitated calcium carbonate*), cal o creta. Están disponibles pigmentos carbonato de calcio adecuados, por ejemplo, como Covercarb[®] 60, Hydrocarb[®] 60 o Hydrocarb[®] 90 ME. Otros pigmentos adecuados son, por ejemplo, sílices, alúminas, aluminio 30 hidratado, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, caolín, alúmina, talco o dióxido de silicio. Están disponibles otros pigmentos adecuados, por ejemplo, como Capim[®] MP 50 (arcilla), Hydragloss[®] 90 (arcilla) o Talcum C10.

Los aditivos de la presente invención se usan en composiciones de estucado de papel de la presente invención para establecer la reología y retención de agua deseadas. Los niveles de uso son preferiblemente de desde 0,05 hasta 5 o desde 0,1 hasta 2 partes en peso, basado en 100 partes en peso de pigmentos.

35 La composición de estucado de papel comprende al menos un aglutinante. Las funciones más importantes de los aglutinantes en composiciones de estucado de papel son unir los pigmentos al papel y los pigmentos entre sí y llenar parcialmente las cavidades entre las partículas de pigmento. Por ejemplo, se usan desde 1 hasta 50 partes en peso, preferiblemente desde 1 hasta 25 partes en peso o desde 5 hasta 20 partes en peso de un aglutinante orgánico (sólido, es decir sin agua u otros disolventes líquidos a 21°C, 1 bar) por 100 partes en peso de los pigmentos.

40 Los aglutinantes adecuados incluyen aglutinantes naturales, en particular aglutinantes basados en almidón, y aglutinantes sintéticos, en particular polímeros en emulsión que pueden prepararse mediante polimerización en emulsión. En este contexto, ha de entenderse que aglutinantes basados en almidón significa cualquier almidón nativo, modificado o degradado. Los almidones nativos pueden consistir en amilosa, amilopectina o mezclas de las mismas. Los almidones modificados pueden ser almidón oxidado, ésteres de almidón o éteres de almidón. El peso 45 molecular del almidón puede reducirse mediante hidrólisis (almidón degradado). Productos de degradación adecuados son oligosacáridos o dextrinas. Almidones preferidos son almidón de cereales, maíz y patata. El almidón de cereales y maíz se prefieren particularmente y el almidón de cereales se prefiere muy particularmente. En el caso del uso de aglutinantes sintéticos, también pueden usarse de manera concomitante aglutinantes naturales, tales como almidón, pero no son esenciales en absoluto.

50 Los aglutinantes sintéticos comprenden preferiblemente al menos el 40% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, de manera particularmente preferible al menos el 80% en peso, de los denominados monómeros

principales. Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Por ejemplo, pueden mencionarse (met)acrilatos de alquilo que tienen un radical alquilo C1-C10, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular, también son adecuadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo. Compuestos vinilaromáticos adecuados son viniltolueno, α - y p-metilestireno, α -butil-estireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Por ejemplo, pueden mencionarse vinil metil éter o vinil isobutil éter como vinil éteres. Se prefieren vinil éteres de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono. Pueden mencionarse etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno como hidrocarburos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos.

Monómeros principales preferidos son (met)acrilatos de alquilo C1-C10 y mezclas de (met)acrilatos de alquilo con compuestos vinilaromáticos, en particular, estireno, o hidrocarburos que tienen 2 dobles enlaces, en particular, butadieno, o mezclas de tales hidrocarburos con compuestos vinilaromáticos, en particular, estireno. En el caso de mezclas de hidrocarburos alifáticos (en particular, butadieno) con compuestos vinilaromáticos (en particular, estireno), la razón puede ser, por ejemplo, de desde 10:90 hasta 90:10, en particular desde 20:80 hasta 80:20. Monómeros principales particularmente preferidos son butadieno y las mezclas de butadieno y estireno mencionadas anteriormente.

Además de los monómeros principales, el polímero en emulsión adecuado como aglutinante puede comprender otros monómeros, por ejemplo, monómeros que tienen grupos carboxilo, sulfo o ácido fosfónico. Se prefieren los grupos carboxilo. Por ejemplo, pueden mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. El contenido de ácidos etilénicamente insaturados en el polímero en emulsión es en general inferior al 10% en peso, preferiblemente inferior al 8% en peso y al menos el 0,1% en peso o al menos el 1% en peso. Otros monómeros son también, por ejemplo, monómeros que comprenden grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, o amidas tales como (met)acrilamida.

Las composiciones de estucado de papel de la presente invención pueden comprender adicionalmente otros agentes de adición y auxiliares, por ejemplo cargas, coaglutinantes y espesantes para optimizar adicionalmente la viscosidad y retención de agua, blanqueadores ópticos, dispersantes, surfactantes, lubricantes (por ejemplo, estearato de calcio y ceras), agentes de neutralización (por ejemplo, NaOH o hidróxido de amonio) para el ajuste del pH, antiespumantes, agentes de desaireación, conservantes (por ejemplo, biocidas), agentes de nivelación, colorantes (en particular, colorantes solubles), etc. Espesantes adicionales adecuados además de polímeros sintéticos (por ejemplo, poliácido reticulado, espesantes asociativos) son en particular celulosas, preferiblemente carboximetilcelulosa. Los blanqueadores ópticos son, por ejemplo, colorantes fluorescentes o fosforescentes, en particular estilbenos.

Preferiblemente, se refiere a una composición acuosa de estucado de papel; comprende agua más particularmente procedente de la forma de preparación de los constituyentes (dispersiones poliméricas acuosas, suspensiones espesas acuosas de pigmentos); puede establecerse la viscosidad deseada mediante la adición de agua adicional. El contenido en sólidos habitual de composiciones de estucado de papel oscila entre el 30 y el 70% en peso. En una realización preferida, el contenido en sólidos es superior al 65% y preferiblemente no inferior al 68% o no inferior al 70%. El pH de la composición de estucado de papel se ajusta preferiblemente a valores en el intervalo de desde 6 hasta 10 y especialmente superior a 7, por ejemplo en el intervalo de desde 7 hasta 9,5 o desde 8 hasta 9.

Una realización preferida de la invención proporciona una composición de estucado de papel que comprende

- (i) de 0,05 a 2 partes en peso, basado en 100 partes en peso de pigmento, de al menos un aditivo descrito anteriormente según la invención,
- (ii) del 80 al 95% en peso, basado en el contenido en sólidos totales, de pigmentos seleccionados de sulfato de calcio, aluminato-sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sílices, alúminas, aluminio hidratado, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, caolín, tierra arcillosa, talco y dióxido de silicio,
- (iii) de 1 a 25 partes en peso y preferiblemente de 5 a 15 o de 8 a 10 partes en peso de al menos un aglutinante, y
- (iv) opcionalmente al menos un espesante.

La presente invención también proporciona papel o cartón estucado con una composición de estucado de papel de

la presente invención y un procedimiento para el estucado de papel o cartón en el que

- se prepara o se pone a disposición un aditivo según la presente invención; y

- se usan este aditivo, al menos un pigmento, al menos un aglutinante y opcionalmente agentes auxiliares adicionales para preparar una composición de estucado de papel; y la composición de estucado de papel se aplica a al menos una superficie de papel o cartón.

La composición de estucado de papel se aplica preferiblemente a papeles de base sin estucar o a cartón sin estucar. La cantidad es en general de desde 1 hasta 50 g, preferiblemente desde 5 hasta 30 g (sólidos, es decir sin agua u otros disolventes que son líquidos a 21°C, 1 bar), por metro cuadrado. El estucado puede efectuarse mediante métodos de aplicación habituales, por ejemplo por medio de una prensa de encolado, prensa de película, estucadora de palas, cepillo de aire, estucadora de cuchillas, método de estucado por cortina o estucadora por pulverización. Dependiendo del sistema de pigmentos, los aditivos según la invención pueden usarse en composiciones de estucado de papel para la capa de base y/o para la capa de acabado.

Las composiciones de estucado de papel según la invención tienen buenas características de rendimiento, en particular buenas propiedades reológicas y buenas propiedades de retención de agua. Los papeles y cartones estucados puede imprimirse fácilmente con los procedimientos de impresión habituales, tales como impresión en relieve, impresión por huecograbado, impresión offset, impresión digital, impresión por chorro de tinta, impresión flexográfica, impresión de periódicos, impresión tipográfica, impresión por sublimación, impresión láser, impresión electrofotográfica o una combinación de estos procesos de impresión.

Ejemplos

A menos que resulte evidente lo contrario a partir del contexto, los datos en porcentaje son siempre porcentajes en peso. Los datos de contenido se refieren al contenido en disolución o dispersión acuosa.

Ejemplos1-4: Preparación de dispersiones de polímero D1 a D4

Se purga un reactor con nitrógeno y entonces se carga inicialmente con 465,0 g de agua desmineralizada y 6,0 g de emulsionante Disponil SDS (concentración del 15%). Se calienta la mezcla en la carga inicial hasta 86°C. Entonces, se añaden 4,3 g de peroxodisulfato de sodio (concentración del 7%), lo que va seguido por agitación durante 5 minutos. Se dosifican la alimentación de emulsión que consiste en 300,0 g de agua desmineralizada, 22,0 g de emulsionante Disponil SDS 15 (concentración del 15%), 300,0 g de mezcla de monómeros (ácido metacrílico, monómero asociativo y acrilato de etilo según la tabla 1) y 1,65 g de agente de transferencia de cadena (según la tabla 1) en el reactor durante 2 horas. De manera concurrente a la alimentación de emulsión, se inicia la alimentación de iniciador (6,8 g de peroxodisulfato de sodio (concentración del 7%)) y se continúa de igual modo durante 2 horas. Después de finalizar la alimentación de emulsión, se polimeriza la mezcla de manera secundaria durante 30 min. Entonces se enfría el reactor hasta 70°C y se añaden 6,0 g de peróxido de hidrógeno (concentración del 5%) a lo largo de 15 min. Esto va seguido por enfriamiento hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos de las dispersiones obtenidas es de aproximadamente el 27%.

Ejemplo 5: Preparación de dispersión de polímero D5

Se purga un reactor con nitrógeno y entonces se carga inicialmente con 300,0 g de agua desmineralizada y 13,3 g de emulsionante Disponil FES 993 (concentración del 30%). Se calienta la mezcla en la carga inicial hasta 86°C. Entonces, se añaden 4,0 g de peroxodisulfato de sodio (concentración del 7%), lo que va seguido por agitación durante 5 minutos. Se dosifican la alimentación de emulsión que consiste en 250,0 g de agua desmineralizada, 40,0 g de emulsionante Disponil FES 993 (concentración del 30%), 400,0 g de mezcla de monómeros (ácido metacrílico, monómero asociativo y acrilato de etilo según la tabla 1) y 1,8 g de agente de transferencia de cadena (según la tabla 1) en el reactor a lo largo del transcurso de 2 horas. De manera concurrente a la alimentación de emulsión, se inicia la alimentación de iniciador (7,7 g de peroxodisulfato de sodio (concentración del 7%) y 16 g de agua desmineralizada) y se continúa durante 3 horas. Después de finalizar la alimentación de iniciador, se polimeriza la mezcla de manera secundaria durante 30 min. Entonces, se añaden 22,4 g de emulsionante Dowfax 2A1, lo que va seguido por enfriamiento hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos de las dispersiones obtenidas es de aproximadamente el 27%.

Monómeros asociativos usados:

Plex 6954-O = mezcla del 80% de metacrilato de etoxilato de Steareth-25 y el 20% de ácido metacrílico

DPX 3472 = alil éter de etoxilato de Steareth-10

Agentes de transferencia de cadena usados:

t-DMK = terc-dodecilmercaptano

n-DMK = n-dodecilmercaptano

Tabla 1: Composición de copolímeros

Ejemplo	Monómeros	Agente de transferencia de cadena	Peso molecular Mw
D1	9,4 g de Plex 6954-O 133,5 g de ácido metacrílico 157,1 g de acrilato de etilo	t-DMK	aproximadamente 90.000
D2	9,4 g de Plex de 6954-O 133,5 g de ácido metacrílico 157,1 g de acrilato de etilo	n-DMK	aproximadamente 100.000
D3	7,5 g de DPX 3472 135,4 g de ácido metacrílico 157,1 g de acrilato de etilo	t-DMK	aproximadamente 100.000
D4	7,5 g de DPX 3472 135,4 g de ácido metacrílico 157,1 g de acrilato de etilo	n-DMK	aproximadamente 100.000
D5	12,0 g de Plex 6954-O 158,0 g de ácido metacrílico 230,0 g de acrilato de etilo	t-DMK	aproximadamente 150.000

5

Se usan las composiciones acuosas de aditivos de los ejemplos 1-5 para preparar baños de estucado de papel. Formulación de capa de base para impresión offset:

10 La carga inicial comprende 100 partes de una suspensión espesa de carbonato de calcio dividido de forma gruesa (calculado como CaCO₃ sólido; contenido en sólidos de la suspensión espesa de aproximadamente el 77,7%, (Hydrocarb 60). Basado en el pigmento seco, se usa el 10% de aglutinante (calculado en seco; aglutinante de estireno-butadieno Styronal[®] D 628 con un contenido en sólidos de aproximadamente el 50%). Se ajusta el contenido en sólidos con agua a valores algo superior al 65% o al 70%. Entonces, se añade suficiente aditivo de reología para obtener la viscosidad objetivo (Brookfield, 100 rpm) de aproximadamente 1400 mPas. Finalmente, se añade suficiente agua para que el contenido en sólidos resultante del baño de estucado sea exactamente del 65% o 15 el 70%.

Se miden la retención de agua y el tiempo de inmovilización para cada baño de estucado de papel. En la tabla 2, se resumen los resultados.

Se mide la retención de agua según Gradek de la siguiente manera:

Se midió la retención de agua (WR, *water retention*) mediante el método de GRADEK. El método caracteriza un

5 baño de estucado con respecto a su retención de agua en una prueba de laboratorio normalizada. Una buena retención de agua es muy importante para el procesamiento de una composición de estucado de papel en plantas de estucado de papel grandes y de alta velocidad. Se deshidrata el baño de estucado que va a someterse a prueba, en condiciones definidas (presión de 1 bar, tiempo de medición de 1 minuto) sobre una membrana de policarbonato en una capa de papel de filtro. Se determina de manera gravimétrica la cantidad de agua captada por la capa de papel de filtro. Cuanto mayor es la cantidad de agua que se ha captado, peor es la retención de agua de la composición de estucado de papel. Se establece la cantidad de agua captada en g/m^2 . Puesto que pueden producirse desviaciones en los resultados de la medición con el uso de diferentes lotes de filtros de membrana, se lleva a cabo una comparación de diferentes baños de estucado en cada caso usando filtros de membrana del mismo lote.

10 Dispositivos y materiales usados:

dispositivo de filtración a presión para la retención de agua gravimétrica de Abo Akademi,

balanza, con la que es posible medir con una exactitud de 0,1 mg,

filtro de membrana de policarbonato, de Piper, tamaño de poro de $5 \mu\text{m}$, diámetro de 47 mm,

15 papel de filtro Schwarzband, Schleicher & Schüll, diámetro de 9 cm,

cronómetro

Se mide el tiempo de inmovilización de la siguiente manera:

20 El tiempo de inmovilización es el tiempo en segundos en el que un baño de estucado se vuelve inmóvil sobre un papel, es decir en el que se forma una torta de filtración firme. El método de prueba caracteriza la retención de agua de un baño de estucado de papel en condiciones de cizallamiento y drenaje definidas. Se drena una muestra del baño de estucado a través de dos papeles con un husillo rotatorio usando vacío. Se sitúa el baño de estucado en un viscosímetro rotatorio, sobre un tamiz con papel debajo. Se aplica vacío desde abajo. El husillo está a una distancia definida del papel ($100 \mu\text{m}$ en general) y se mueve a una tensión de cizallamiento constante (300 Pa en general). Tan pronto como se drena el baño de estucado, la viscosidad se eleva bruscamente. Una vez que la viscosidad del baño de estucado se ha elevado tanto, como resultado del drenaje, que el husillo gira a menos de 0,05 rpm a la tensión de cizallamiento dada, se ha alcanzado el denominado punto de inmovilización. Se mide el tiempo desde el inicio del drenaje hasta el punto de inmovilización. Es mejor que el tiempo de inmovilización sea lo más largo posible.

Tabla 2: Retención de agua y tiempo de inmovilización de baños de estucado de papel

Ejemplo	Aditivo	Agente de transferencia de cadena	Monómero asociativo	Retención de agua [g/m^2]	Tiempo de inmovilización
1	D1	t-DMK	Plex 6954-O	46	760
2	D2	n-DMK	Plex 6954-O	51	680
3	D3	t-DMK	DPX 3472	52	660
4	D4	n-DMK	DPX 3472	49	720
5	D5	t-DMK	Plex 6954-O	48	740

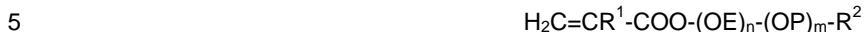
30 Los ejemplos 1 y 5 según la presente invención presentan los mejores valores de retención de agua y tiempo de inmovilización.

REIVINDICACIONES

1. Aditivo de baño de estucado de papel formado mediante polimerización por radicales libres de

a) al menos un monómero de ácido seleccionado de ácidos carboxílicos C3 a C8 etilénicamente insaturados;

b) al menos un monómero asociativo de fórmula general



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es al menos dos, m es desde cero hasta 50, OE es un grupo óxido de etileno, OP es un grupo óxido de propileno y R² es un grupo alquilo C8-C30 o un grupo alcarilo C8-C30,

c) monómeros copolimerizables no iónicos distintos de a) y b);

10 en el que dicho aditivo tiene un peso molecular promedio en peso inferior a 200.000 y preferiblemente no superior a 150.000,

en el que se usa terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena.

2. Aditivo según la reivindicación anterior, en el que la cantidad de monómero de ácido a) es de al menos el 25% en peso y preferiblemente del 30 al 55% en peso basado en el total de todos los monómeros.

15 3. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad de monómero asociativo b) es de desde el 0,1 hasta el 10% en peso y preferiblemente desde el 0,5 hasta el 5% en peso basado en el total de todos los monómeros.

4. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad de monómeros copolimerizables c) es de desde el 20 hasta el 70% en peso y preferiblemente desde el 25 hasta el 65% en peso basado en el total de todos los monómeros.

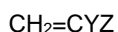
20 5. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que el al menos un monómero de ácido se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla.

6. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que el al menos un monómero asociativo se selecciona de los de fórmula general



25 en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es desde 10 hasta 40 y R² es un grupo alquilo C10 a C30.

7. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho monómeros copolimerizables no iónicos c) se seleccionan de los de fórmula general



30 en la que Y es H, CH₃ o cloro; Z es COOR, CONH₂, CONHR, CONR₂, C₆H₄R', CN, Cl, -OCOR" o CH=CH₂; R es alquilo C1-C8 o hidroxialquilo C2-C8; R' es H, Cl, Br o C1-C4; y R" es alquilo C1-C8.

8. Aditivo según la reivindicación anterior, en el que se hizo reaccionar el producto de reacción después de la polimerización con iniciadores que forman radicales libres no iónicos, en el que dichos iniciadores forman preferiblemente radicales libres hidroxilo o radicales libres alcoxilo.

35 9. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que la temperatura a la que se hizo reaccionar el producto de reacción con iniciadores que forman radicales libres no iónicos después de la polimerización es de al menos 60°C.

10. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, en el que se usa el agente de transferencia de cadena terc-dodecilmercaptano en una cantidad de 0,15 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros.

11. Aditivo según cualquier reivindicación anterior, formado mediante polimerización por radicales libres de

a) el 25 al 55% en peso de al menos un monómero de ácido seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico y su

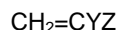
mezcla;

b) el 0,1 al 5% en peso de al menos un monómero asociativo de fórmula general



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es desde 10 hasta 40 y R² es un grupo alquilo C10 a C30,

5 c) el 20 al 70% en peso de monómeros copolimerizables no iónicos distintos de a) y b) y seleccionados de los de fórmula general



en la que Y es H, CH₃ o cloro; Z es COOR, CONH₂, CONHR, CONR₂, C₆H₄R', CN, Cl, -OCOR'' o CH=CH₂;

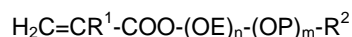
R es alquilo C1-C8 o hidroxialquilo C2-C8; R' es H, Cl, Br o C1-C4; y R'' es alquilo C1-C8,

10 en el que se usa terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena en una cantidad de 0,15 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros.

12. Procedimiento para preparar un aditivo de baño de estucado de papel según cualquier reivindicación anterior, procedimiento que comprende una mezcla de monómeros de

a) al menos un monómero de ácido seleccionado de ácidos carboxílicos C3 a C8 etilénicamente insaturados;

15 b) al menos un monómero asociativo de fórmula general



en la que R¹ es hidrógeno o metilo, n es al menos dos, m es desde cero hasta 50, OE es un grupo óxido de etileno, OP es un grupo óxido de propileno y R² es un grupo alquilo C8-C30 o un grupo alcarilo C8-C30, y

20 c) monómeros copolimerizables no iónicos distintos de a) y b); polimerizándose por radicales libres y usándose terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena en una cantidad tal que el aditivo tenga un peso molecular promedio en peso inferior a 200.000 y preferiblemente no superior a 150.000.

13. Composición de estucado de papel que comprende al menos un aditivo de baño de estucado de papel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, pigmentos inorgánicos, al menos un aglutinante y agua.

25 14. Composición de estucado de papel según la reivindicación anterior, en la que el contenido en sólidos es mayor del 65% y preferiblemente mayor del 68% y el pH es mayor de 7.

15. Composición de estucado de papel según cualquier reivindicación anterior, que comprende

(i) de 0,05 a 2 partes en peso, basado en 100 partes en peso de pigmentos, de al menos un aditivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,

30 (ii) del 80 al 95% en peso, basado en el contenido en sólidos totales, de pigmentos seleccionados de sulfato de calcio, aluminato-sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sílices, alúminas, aluminio hidratado, silicatos, dióxido de titanio, óxido de zinc, caolín, tierra arcillosa, talco y dióxido de silicio,

(iii) de 1 a 25 partes en peso de al menos un aglutinante y opcionalmente al menos un espesante.

16. Papel o cartón estucado con una composición de estucado de papel según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15.