

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 302**

51 Int. Cl.:

**D21H 19/58** (2006.01)

**D21H 19/54** (2006.01)

**D21H 21/18** (2006.01)

**D21H 21/52** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2009 PCT/FI2009/051012**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO10070205**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2009 E 09796405 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2370631**

54 Título: **Composición de color de recubrimiento y papel o cartón recubierto con ella**

30 Prioridad:

**18.12.2008 FI 20086213**

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

**19.02.2018**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)  
Porkkalankatu 3  
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**AHLGREN, JONNI;  
MATULA, ANTTI y  
TURKKI, TARJA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 655 302 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

Composición de color de recubrimiento y papel o cartón recubierto con ella

La presente invención se refiere a una composición de color de recubrimiento y al papel o cartón según los preámbulos de las reivindicaciones incluidas. La invención se refiere también a un uso del copolímero de acrilato de estireno.

El papel y el cartón se recubren con diferentes colores de recubrimiento para mejorar, entre otras cosas, su resistencia, capacidad de impresión y apariencia, por ejemplo, tersura y brillo. Las composiciones de recubrimiento convencionales comprenden principalmente pigmento y aglutinante, y otros posibles aditivos, tales como co-aglutinantes, conservantes, agentes de dispersión, agentes desespumantes, lubricantes, endurecedores y abrillantadores ópticos.

El papel del aglutinante en la composición de recubrimiento es unir las partículas de pigmento las unas a las otras y al papel base. El aglutinante puede tener también un efecto en las propiedades reológicas de la composición de recubrimiento. Los aglutinantes sintéticos típicos son polímeros basados en monómeros de butadieno, estireno, acetato de vinilo, acrilato de butilo y ácido acrílico. Dichas dispersiones poliméricas se denominan convencionalmente aglutinantes de látex, y tienen un tamaño de partícula de alrededor de 0,1 – 0,2  $\mu\text{m}$ . Como los aglutinantes de látex son compuestos sintéticos su precio sería relativamente alto. Por lo tanto sería ventajoso minimizar la cantidad de aglutinante en la composición de recubrimiento sin afectar a las propiedades de la composición y el papel recubierto resultante.

Se conocen los copolímeros de estireno/acrilato como agentes de encolado de superficie. Por ejemplo, el documento US 6.426.381 describe copolímeros de estireno/(met)acrilato que pueden usarse para el encolado de superficie.

El documento JP 58/115196 describe un agente que aumenta la resistencia del papel soluble en agua que se prepara copolimerizando por injerto estireno y acrilato en presencia de almidón. Se dice que el agente mejora la resistencia y el grado de encolado del papel.

El documento US 2008/0097019 describe látex de recubrimiento de papel multicapa que tiene una propiedad de alto hinchado y contracción y un recubrimiento de papel que lo contiene. El látex de recubrimiento de papel tiene una estructura de núcleo-carcasa. La composición de recubrimiento que comprende el látex descrito tiene un efecto de proporcionar un papel recubierto mate de alta calidad con excelente capacidad de impresión además de bajo brillo blanco y brillo de impresión mejorado.

El documento WO 2007/113121 describe un método para formar un recubrimiento de barrera efectivo para impedir la transmisión de vapor de agua en un sustrato celulósico. La formulación de recubrimiento necesita al menos dos polímeros sintéticos diferentes y partículas de filosilicato.

El documento DE 102004045172 describe una composición de recubrimiento, que puede aplicarse mediante el método de recubrimiento en cortina a un sustrato a recubrir. El aglutinante se añade a líquido de recubrimiento, seleccionándose el aglutinante del grupo que comprende aglutinantes de látex de estireno/butadieno, aglutinantes de látex de estireno/acrilato, aglutinantes de látex de estireno/butadieno/acrilonitrilo, aglutinantes de estireno/anhídrido maleico y aglutinantes de estireno/acrilato/anhídrido maleico, teniendo el aglutinante un tamaño de partícula de <130 nm.

El documento US 4.567.099 describe látex bimodales que tienen dos distribuciones de tamaño de partícula separadas y distintas. El látex bimodal tiene un alto contenido en sólidos, buena reología de alta cizalladura y buena viscosidad de baja cizalladura.

Un objeto de esta invención es proporcionar una composición de color de recubrimiento con la que las desventajas de la técnica anterior puede minimizarse o incluso eliminarse.

También es un objeto el proporcionar una composición de color de recubrimiento que mejore las propiedades de resistencia del papel o cartón recubierto.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar una composición de color de recubrimiento, donde la cantidad del aglutinante puede reducirse sin perjudicar las propiedades de resistencia del papel recubierto.

Estos objetos se consiguen con un método y una disposición que tiene las características presentadas a continuación en las partes características de las reivindicaciones independientes.

La composición de color de recubrimiento típica para el papel y/o cartón según la presente invención se describe en la reivindicación 1.

El papel o cartón típico según la presente invención se recubre con una composición de color de recubrimiento según la presente invención.

Actualmente se ha encontrado de forma sorprendentemente que usando un sustituto de aglutinante que comprende copolímero de estireno y acrilato, que tiene un pequeño tamaño de partícula bien definido, es posible sustituir todo o parte del aglutinante de látex convencional usado en la composición de color de recubrimiento y, al mismo tiempo, obtener papel recubierto con características de resistencia mejoradas. También es posible reducir la cantidad de aglutinante convencional sin ningún perjuicio significativo de la resistencia del papel recubierto. Cuando el sustituto de aglutinante se usa como aglutinante principal o único aglutinante en la composición de recubrimiento, es posible obtener papel recubierto con características de resistencia superficial claramente mejoradas. Por otro lado, cuando el sustituto de aglutinante se usa para sustituir una parte del aglutinante convencional se ha encontrado que la cantidad del aglutinante total puede reducirse fácilmente en 20-30% sin perjuicio para las propiedades de resistencia del papel. La reducción de la cantidad de aglutinante total disminuye de forma natural los costes asociados con él.

Es sorprendente que el pequeño tamaño de partícula del copolímero de acrilato de estireno tenga tal efecto en las propiedades de resistencia del papel recubierto resultante. Puede especularse, sin estar atados por la teoría, que el área superficial aumentada sería responsable del efecto.

El copolímero de acrilato de estireno que se usa como el sustituto de aglutinante puede obtenerse mediante copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros de estireno adecuados son estireno y estirenos sustituidos, tales como  $\alpha$ -metilestireno o viniltolueno o sus mezclas, y monómeros de acrilato adecuados son acrilatos de alquilo C1-C4, metacrilatos de alquilo C1-C4 o sus mezclas, por ejemplo, acrilato de n-butilo, isobutilo, terc-butilo o 2-butilo y los correspondientes metacrilatos de butilo; acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo o metacrilato de propilo, prefiriéndose la mezcla de al menos dos acrilatos de butilo isoméricos, prefiriéndose particularmente mezclas de acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo. Según una de las realizaciones más preferidas de la invención, las mezclas de acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo se usan en la polimerización. Para mezclas de dos monómeros la relación de mezcla puede ser 10:90 a 90:10.

El sustituto de aglutinante es un copolímero de acrilato de estireno que comprende almidón. El copolímero de acrilato de estireno puede obtenerse como se describe en el documento US 6.426.381, es decir, mediante copolimerización por emulsión de radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidón. El almidón puede ser cualquier almidón nativo adecuado, tal como almidón de patata, arroz, maíz, maíz ceroso, trigo, cebada o tapioca, prefiriéndose el almidón de patata. Los almidones que tienen un contenido de amilopectina >80%, preferiblemente >95%, son ventajosos. El almidón anionizado comprende grupos aniónicos, tales como grupos carboxilato o fosfato, mientras que el almidón cationizado comprende grupos catiónicos, tales como grupos amonio cuaternizados. El grado de sustitución (GS), que indica el número de grupos aniónicos/catiónicos en el almidón en promedio por unidad de glucosa, es típicamente 0,01-0,20. Los almidones anfóteros, que comprenden grupos tanto aniónicos como catiónicos, pueden usarse también en la preparación del copolímero de acrilato de estireno. El almidón degradado se obtiene sometiendo al almidón a degradación oxidativa, térmica, ácida o enzimática, prefiriéndose la degradación oxidativa. El hipoclorito, peroxodisulfato, peróxido de hidrógeno o sus mezclas pueden usarse como agentes oxidantes. El almidón degradado tiene típicamente un peso molecular promedio (Mn) de 500-10.000, que puede determinarse mediante métodos de cromatografía en gel conocidos. La viscosidad intrínseca es típicamente de 0,05 a 0,12 dl/g, determinada, por ejemplo, mediante métodos viscosimétricos conocidos.

Es posible usar, en vez de almidón cualquier otro polisacárido, que contenga un grupo hidroxilo libre, tal como amilosa, amilopectina, carragenano, celulosa, quitosano, quitina, dextrinas, goma guar (guarano) y otros galactomananos, goma arábiga, componentes de hemicelulosa, y pululano, para obtener copolímero de acrilato de estireno. Se prefiere más la dextrina de los polisacáridos enumerados, es decir, el copolímero de acrilato de estireno comprende dextrina.

El sustituto de aglutinante puede usarse en forma de una dispersión polimérica acuosa que tiene un contenido en sólidos de 10-50%, preferiblemente 20-50%, más preferiblemente 21-29%, lo más preferiblemente 35-40%. El alto contenido en sólidos es ventajoso ya que la cantidad de agua en la composición de recubrimiento puede minimizarse.

Según una realización el tamaño de partícula medio del sustituyente de aglutinante como una dispersión acuosa es al menos 20 nm, preferiblemente al menos 25 nm, más preferiblemente 30 nm, aún más preferiblemente 35 nm, lo más preferiblemente al menos 40 nm, y menos que 90 nm, preferiblemente menos que 80 nm, más preferiblemente menos que 70 nm, aún más preferiblemente menos que 60, lo más preferiblemente menos que 50 nm. Normalmente el tamaño de partícula medio del sustituto de aglutinante es <100 nm. Según una realización el tamaño de partícula medio del sustituto de aglutinante como una dispersión acuosa está en el intervalo de 20-100, preferiblemente 30-80 nm, más preferiblemente 40-70 nm, lo más preferiblemente 60-70. El tamaño de partícula medio del sustituyente de aglutinante puede determinarse mediante espectroscopia de correlación de fotones usando por ejemplo un equipo Malvern Zetamaster.

Según una realización de la invención la composición de recubrimiento comprende, además del sustituto de aglutinante, también un aglutinante de látex. Los aglutinantes de látex sintéticos típicos que pueden usarse en la presente invención son látex conocidos en la técnica, tales como látex de estireno butadieno (SB), látex de acrilato

de estireno (SA) o látex de acetato de polivinilo (PVAc). Preferiblemente el aglutinante de látex es látex de estireno butadieno (SB). El aglutinante de látex puede considerarse como un aglutinante principal de la composición de recubrimiento, cantidad de la que se reduce mediante uso el sustituto de aglutinante según la presente invención.

5 Según una realización de la invención la composición de recubrimiento puede comprender también además del sustituto de aglutinante y posible aglutinante principal también aglutinante de almidón, cuyo almidón puede ser aniónico o catiónico.

10 Los pigmentos típicos que pueden usarse en la presente invención son carbonato de calcio, caolín, caolín calcinado, talco, dióxido de titanio, yeso, tiza, blanco satinado, sulfato de bario, silicato de sodio y aluminio, hidróxido de aluminio o cualquiera de sus mezclas. El carbonato de calcio puede ser carbonato de calcio molido (CCM) o carbonato de calcio precipitado (CCP) o su mezcla. Preferiblemente el pigmento es carbonato de calcio. El tamaño de partícula  $D_{50}$  de los pigmentos usados en composiciones de recubrimiento está típicamente en el intervalo de  $<5 \mu\text{m}$ .

15 En esta solicitud la composición de la mezcla de color de recubrimiento se da, como es convencional en la técnica, dando a la cantidad total de pigmentos el valor 100, y calculando las cantidades de los demás componentes respecto a la cantidad del pigmento total (ppc). Las proporciones de todos los componentes se dan como sustancias activas.

20 Según una realización de la invención el sustituto de aglutinante puede usarse junto con co-aglutinantes convencionales, tales como carboximetilcelulosa (CMC), alcohol de polivinilo (PVOH), almidón, caseína y proteína. La cantidad de co-aglutinantes en la composición de recubrimiento es normalmente 0,05-3 partes. En el caso del almidón, la cantidad puede ser 0,05-12 partes, preferiblemente 0,1-10 partes.

25 Es posible añadir a la composición de color de recubrimiento según la presente invención también una pequeña cantidad de aditivos convencionales para mejorar las propiedades o manejo de la composición o para proveerla con la deseada funcionalidad. Son posibles aditivos, por ejemplo, conservantes, agentes de dispersión, agentes desespumantes, lubricantes, endurecedores y abrillantadores ópticos. La cantidad de otros aditivos son normalmente 0-3 partes.

Según una realización de la invención la composición de color de recubrimiento comprende

- 100 partes de pigmento,
- 0-12 partes de aglutinante, preferiblemente aglutinante de látex,
- 1,5-9 partes de sustituto de aglutinante, y

30 - 0-3 partes de aditivos conocidos,

con la condición de que la cantidad total de aglutinante y sustituto de aglutinante sea al menos 5 partes.

Según otra realización de la presente invención la composición de color de recubrimiento comprende

- 100 partes de pigmento,
- 4-12 partes de almidón,
- 35 - 3-6 partes de aglutinante, preferiblemente aglutinante de látex,
- 2-4 partes de sustituto de aglutinante, y
- 0-3 partes de aditivos conocidos.

Según aún otra realización de la invención el color de recubrimiento comprende

- 100 partes de pigmento,
- 40 - 4-5 partes de aglutinante,
- 2-3 partes de sustituto de aglutinante, y
- 0-3 partes de aditivos conocidos.

45 El color de recubrimiento según la presente invención puede prepararse de forma convencional, es decir, la lechada de pigmento se mezcla con el sustituto de aglutinante en forma de dispersión y otros posibles aditivos como se añaden como es habitual. Si se usa un aglutinante convencional además del sustituto de aglutinante también se añade a la composición de color de recubrimiento como es habitual. Como pueden usarse equipo y procedimientos

existentes cuando se usa el sustituto de aglutinante según la presente invención, no se necesita una gran modificación del equipo.

5 Típicamente el color de recubrimiento según la presente invención tiene un contenido en sólidos de 60-74%, preferiblemente 63-72%, más preferiblemente 65-71% y viscosidad <2500, típicamente 1000-2000 mPas. Las viscosidades se miden usando un viscosímetro Brookfield, tipo DV-II, con velocidad de 100 rpm y usando un huso 3 o 4.

10 Según una realización de la invención la composición de color de recubrimiento se aplica en la superficie de papel o cartón en capas de recubrimiento sencilla o múltiple. Los métodos de recubrimiento aplicados incluyen por ejemplo recubrimiento con cuchilla, barra, transferencia de película o pistola de pintar. Los pesos de la cobertura aplicada están típicamente en el intervalo de 5-30 g/m<sup>2</sup>/lado. En una capa de recubrimiento aplicada el peso de la cobertura es generalmente 5-16 g/m<sup>2</sup>/lado, más típicamente 6-14 g/m<sup>2</sup>/lado, y lo más típicamente 8-12 g/m<sup>2</sup>/lado.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran algunas realizaciones de la presente invención.

15 Preparación del sustituto de aglutinante que comprende copolímero de acrilato de estireno en presencia de almidón aniónico (descripción general).

Se dispersa almidón de patata degradado de forma oxidativa (Perfectamyl® A 4692) en cantidad de 67 g en 536 g de agua desmineralizada bajo constante agitación en un matraz de tres cuellos de 2 l que tiene un condensador de reflujo. El almidón se disuelve calentando a una temperatura de 85°C, por lo cual se añaden en sucesión 20,0 g de disolución acuosa al 1% de FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (0,72 mmoles) y 4,0 g de peróxido de hidrógeno al 35%.

20 Después de 15 minutos, la degradación del almidón está completa. La disolución que comprende monómeros y la disolución iniciadora se miden de forma simultánea aunque separada en el curso de 90 min a 85°C a velocidad de alimentación constante. La disolución monomérica comprende 86,6 g de estireno, 43,3 g de acrilato de n-butilo y 43,3 g de acrilato de terc-butilo. La disolución iniciadora comprende 4,3 g de peróxido de hidrógeno (35%) y 127 g de agua. La polimerización se realiza en atmósfera de nitrógeno.

25 10 minutos después del final de la medición, se añaden 0,7 g adicionales de hidroperóxido de terc-butilo para la posterior activación y se lleva a cabo la agitación durante unos 60 min adicionales. A partir de ahí, se efectúa el enfriamiento a temperatura ambiente, y se realiza la filtración a través de un filtro de 100 µm. El pH se ajusta a 6 con disolución de hidróxido sódico al 20%.

30 Se obtiene una dispersión polimérica que tiene un contenido en sólidos de 24,9% y un valor de turbidez de A=0,380 (diluido a 1:10, 660 nm). El tamaño de partícula medio, medido por Malvern Zetamaster, es 61,3 nm.

### Experimentos de recubrimiento

Experimento comparativo

35 Se probaron látex de estireno butadieno y acrilato de estireno comerciales usando composiciones de color de recubrimiento en la tabla 1. Los colores de recubrimiento se preparan y diluyen a contenido en sólidos del 50% para usarse en el recubrimiento en laboratorio. Las muestras de papel están recubiertas con muestras de colores. La resistencia superficial se mide con el dispositivo IGT (IGT Testing Systems). Los resultados se resumen en la tabla 2.

Tabla 1. Composición de color de recubrimiento usada

Componente de color de recubrimiento	Partes
Carbonato de calcio molido en grado de recubrimiento	100
Aglutinante	9
Modificadores de la reología	0,7

40 Tabla 2. Propiedades de color de recubrimiento y resultados de resistencia superficial usando aceite de viscosidad normal.

Aglutinante	Látex SB	Látex SA
Sólidos (%)	50,2	50,2
T (°C)	23	26
pH	9,0	9,0

Aglutinante	Látex SB	Látex SA
Br <sub>100</sub> (mPas)	89	88
Br <sub>50</sub> (mPas)	115	119
Peso de la cobertura (g/m <sup>2</sup> )	7,9	7,8
Resistencia superficial de IGT promedio (m/s):	0,70	0,73

Los dos látex comerciales dan resultados de resistencia superficial similares.

#### Experimento 1

5 El experimento se realiza a escala de laboratorio. El sustituto de aglutinante 1 comprende copolímero de acrilato de estireno polimerizado en presencia de almidón aniónico y sustituto de aglutinante 2 comprende copolímero de acrilato de estireno polimerizado en presencia de almidón catiónico. El sustituto de aglutinante 1 se prepara según la descripción general anterior. El sustituto de aglutinante 1 y el sustituto de aglutinante 2 tienen contenidos en sólidos de 24 y 25%, respectivamente. El estireno butadieno comercial se usa en la composición de recubrimiento como aglutinante principal. El tipo del sustituto de aglutinante es la única variable en las composiciones de color de recubrimiento. Las composiciones de color de recubrimiento se preparan usando disolvente de laboratorio Diaf y se diluyen al 50% de contenido en sólidos. Las composiciones de color de recubrimiento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de color de recubrimiento usada

Componente de color de recubrimiento	Partes
Carbonato de calcio molido en grado de recubrimiento	100
Aglutinante total (= aglutinante principal + sustituto de aglutinante)	6-9
Modificadores de reología	0,7

15 Se usa la mezcla de látex SB y un sustituto de aglutinante (4,5 + 3 partes). Todas las composiciones de color de recubrimiento probadas tienen contenido en sólido de 67% y viscosidad de Brookfield 100 de alrededor de 2000 mPas o menos. Los valores de retención de agua estática se mide usando el modelo 4 del instrumento AA-GWR (fabricante: DT-paper science) usando 30 segundos de tiempo y 0,3 bar de presión. Los valores de retención de agua estática son similares con la referencia.

20 El uso de sustitutos de aglutinante da a las composiciones de color de recubrimiento una viscosidad de alta cizalladura similar a la referencia. Las muestras de papel se recubren con muestras de colores. La resistencia superficial de las muestras de papel recubiertas se mide con el dispositivo IGT AIC2-5, según el procedimiento estándar SCAN-P 63:90. Los resultados de resistencia superficial se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de resistencia superficial

Aglutinante/propiedad de la composición	Composición de referencia	Composición 1	Composición 2
Látex SB (partes)	9	4,5	4,5
Sustituto de aglutinante 1 (partes)	-	3	-
Sustituto de aglutinante 2 (partes)	-	-	3
Contenido en sólidos (%)	49,6	50,0	50,0
Peso de la cobertura (g/m <sup>2</sup> )	10,8	11,0	10,1
Resistencia superficial con IGT (m/s):	0,86	0,84	0,80

Puede verse a partir de la Tabla 2 usando 3 partes de sustituto de aglutinante que la cantidad de látex SB puede reducirse en el 50% y todavía las muestras de papel recubiertas muestran las mismas propiedades de resistencia superficial.

#### 25 Experimento 2

El experimento se lleva a cabo usando el recubridor OptiBlade con sustituto de aglutinante 1. El papel base se pre-recubre, y el peso de la cobertura aplicado es 11 g/m<sup>2</sup>. Las diferentes composiciones de aglutinante se muestran en la tabla 3. Todas las composiciones de color de recubrimiento contienen las mismas cantidades de aditivos de color de recubrimiento normales no enumerados aquí.

Tabla 3. Composiciones de ensayo con el sustituto de aglutinante 1

Composición/ propiedad de la composición	Comp. 3	Comp. 4	Comp.5	Comp. 6	Composición de referencia
Recubrimiento de CCM (partes)	100	100	100	100	100
Látex SB (partes)	5	5	4	4	9
Sustituto de aglutinante 1 (partes)	3	2	3	2	-
Contenido en sólidos (%)	69	69	69	69	69
pH	9	9	9	9	9

Todas las composiciones se realizan sin ningún problema con el aparato de recubrimiento. Las presiones de la cuchilla están al mismo nivel en todas las composiciones. La composición de referencia tiene la viscosidad de Brookfield más baja.

- 5 Las muestras de papel recubiertas con las composiciones de ensayo se satinan en Optiload Twinline. La velocidad de satinado es 800 m/min y la temperatura del rodillo es 120°C.

Después las muestras de papel recubiertas se imprimen usando impresión de 5 colores (B, C, M, B, C) con densidad constante y velocidad de 8000 hojas/h en una prensa de impresión Man Roland 300. En la Tabla 4 se dan los resultados de una evaluación visual de las muestras de papel impresas, con la siguiente clasificación: 1 = muy buena, 2 = buena, 3 = media, 4 = mala, 5 = muy mala.

10

Tabla 4. Evaluación visual de las muestras impresas

Nombre de la muestra	Evaluación
Muestra de referencia	2
Comp. 3	3
Comp. 4	2
Comp. 5	1,5
Comp. 6	3,5

El apilado y la recogida de las muestras de papel se analizaron también y los resultados se muestran en la tabla 5. La clasificación es la siguiente: 0 = buena; 1-3 = cómoda; 4 = mala; 5 = muy mala. Todas las muestras de papel recubiertas tiene buena resistencia de apilado y propiedades de recogida cómodas. El comportamiento del papel también fue bueno con todas las muestras.

15

Tabla 5. Resultados del apilado y la recogida a 20°C

Nombre de la muestra	Núm. de hojas impresas	Apilado 0-5					Recogida 0-5	Comportamiento del papel	
		Unidad						Alimentador	Reparto
		1	2	3	4	5		0-5	0-5
Referencia	2000	0	0	0	0	0	1	0	0
Comp. 3	1900	0	0	0	0	0	2	0	0
Comp. 4	2000	0	1	0	0	0	1	0	0
Comp. 5	2000	0	1	0	0	0	2	0	0
Comp. 6	2000	0	0	0	0	0	3	0	0

Las muestras de papel impresas se analizan y los resultados promedio a partir de la impresión piloto se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Resumen de las pruebas de impresión

Propiedad	Diferencia entre la referencia y las composiciones				Diferencia significativa
	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	
Brillo, impresión (%)	0,0	-0,2	0,0	-1,0	4
Brillo, papel (%)	-1,7	0,4	-0,2	-0,2	4
Tersura, papel [ $\mu\text{m}$ ]	0,08	0,03	0,07	0,03	-0,3
Repinte, 30 s	1,06	-0,06	-2,38	-3,93	-3
Borrado, 1 h	0,21	0,01	0,17	0,57	4
Manchado, 2.C50%/3.M50%	11	10	-2	13	-20
Manchado, 2.C100%	9	-3	5	-1	-50

5 Los resultados muestran que en el brillo de impresión y de papel, tersura, borrado y manchado en C50%, M50% y C100% las diferencias entre la muestra de referencia y las muestras que comprenden el sustituto de aglutinante 1 no son significativas. La muestra con el menor contenido de aglutinante total que comprende 4 partes de látex SB y 2 partes de sustituyente de aglutinante 1 es significativamente más rápida que la muestra de referencia en la prueba de repinte.

Los resultados de resistencia superficial por IGT en la dirección de la máquina (DM) y la dirección transversal (DT) se resumen en la tabla 7.

10

Tabla 7. Resultados de resistencia superficial usando un IGT

Resistencia superficial por IGT (m/s):	Nombre de la muestra				
	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Ref.
DM promedio	1,73	1,74	1,64	1,57	1,81
DT promedio	1,13	1,06	1,12	1,03	1,02
Promedio (DM + DT)	1,43	1,40	1,38	1,30	1,42

Puede verse a partir de los resultados que la reducción de la cantidad total del contenido de aglutinante sintético por debajo de 9 a 6 partes daba todavía resultados de impresión aceptables.

### Experimento 3

15 Se prueba la compatibilidad de los sustitutos de aglutinante con almidón. Los ensayos de laboratorio se realizan con los sustitutos de aglutinante 1 y 2, comprendiendo el sustituto de aglutinante 1 copolímero de acrilato de estireno polimerizado en presencia de almidón catiónico y comprendiendo el sustituto de aglutinante 2 copolímero de acrilato de estireno polimerizado en presencia de almidón aniónico. El sustituto de aglutinante 1 tiene un contenido en sólidos de 24%, y el sustituto de aglutinante 2 tiene un contenido en sólidos de 25%. La receta de color de recubrimiento usada se muestra en la tabla 8.

20

Tabla 8. Composición de color de recubrimiento que contiene almidón

Componente	Partes
Carbonato de calcio molido (CCM) en grado de recubrimiento	100
Co-aglutinante (almidón)	10
Agulutinante sintético total (= aglutinante principal + sustituto de aglutinante)	5-7

Los resultados del ensayo de la composición de color de recubrimiento se resumen en la Tabla 9. La composición A comprendió sustituto de aglutinante 1 y la composición B composición de aglutinante 2.

Tabla 9. Propiedades de las composiciones de color de recubrimiento que comprenden almidón y sustituto de aglutinante

	Muestra de ref.	Comp. A	Comp. B
Contenido de látex SB	7	3	3
Contenido de sustituto de aglutinante	-	2	2
Contenido de aglutinante total (ppc)	7	5	5
Contenido en sólidos del sustituto de aglutinante (%)	-	24	25
Contenido en sólidos del color de recubrimiento (%)	65,3	64,8	64,1
T (°C)	32	31	31
pH	9,0	9,0	9,0
Br <sub>100</sub> (mPas)	614	586	930
Br <sub>50</sub> (mPas)	900	820	1380
RA (g/m <sup>2</sup> )	67,7	50,3	54,5

5 El sustituto de aglutinante 1 da una viscosidad similar a la composición de color de recubrimiento que el látex SB usado como referencia. La composición de color de recubrimiento que comprende el sustituto de aglutinante 2 tiene mayor valor de viscosidad que la referencia. El color de referencia tiene la menor viscosidad de alta cizalladura. El sustituto de aglutinante 1 da menor viscosidad a la composición de color de recubrimiento que el sustituto de aglutinante 2. Todos los valores de viscosidad son buenos o aceptables para las composiciones de recubrimiento probadas.

10 También puede verse a partir de la tabla 9 que los valores de retención de agua estática (RA) son mejores para las composiciones de recubrimiento según la presente invención que para la composición de referencia.

Las muestras de papel se recubrieron con muestras de color con las composiciones de recubrimiento probadas. Se determina la resistencia superficial, y los resultados se presentan en la tabla 10.

15 Tabla 10. Resistencia superficial con IGT de las composiciones de color de recubrimiento que comprenden almidón y sustituto de aglutinante medida con aceite de viscosidad media

	Ref.	Comp. A	Comp. B
Contenido de aglutinante total (partes)	7	5 (3+2)	5 (3+2)
Contenido en sólidos (%)	50,0	50,0	50,0
Peso de cobertura (g/m <sup>2</sup> )	11,5	11,1	11,1
Resistencia superficial (m/s):	1,09	0,97	1,17

Las composiciones de color de recubrimiento probadas muestran resistencias superficiales similares.

20 Incluso si la invención se describiera con referencia a lo que en la actualidad parece ser las realizaciones más prácticas y preferidas, se aprecia que la invención no estará limitada a las realizaciones descritas anteriormente, sino que la invención pretende cubrir también las diferentes modificaciones y las soluciones técnicas equivalentes en el alcance de las reivindicaciones incluidas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de color de recubrimiento para mejorar las propiedades de resistencia del papel y/o cartón recubierto que comprende
- un pigmento, y
- 5 - un sustituto de aglutinante, que es un copolímero de acrilato de estireno que comprende almidón, obtenido por copolimerización en emulsión de radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidón y que tiene un tamaño de partícula medio menor que 80 nm.
2. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada en que el tamaño de partícula medio del sustituto de aglutinante es 40-70 nm.
- 10 3. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizada en que comprende además un aglutinante de látex.
4. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 3, caracterizada en que el aglutinante de látex es látex de estireno butadieno, látex de acrilato de estireno o látex de acetato de polivinilo.
- 15 5. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada en que el sustituto de aglutinante es un copolímero de
- a) monómero de estireno o monómero de estireno sustituido, tal como  $\alpha$ -metilestireno o viniltolueno o sus mezclas, y
  - b) monómero de acrilato seleccionado del grupo de acrilatos de alquilo C1-C4 o metacrilatos de alquilo C1-C4.
- 20 6. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 5, caracterizada en que el monómero de acrilato se selecciona del grupo de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo o metacrilato de propilo.
7. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada en que comprende
- 100 partes de pigmento,
  - 0-12 partes de aglutinante,
  - 1,5-9 partes de sustituto de aglutinante, y
- 25 - 0-3 partes de aditivos seleccionados del grupo que consiste en conservantes, agentes de dispersión, agentes desespumantes, lubricantes, endurecedores y abrillantadores ópticos,
- con la condición de que la cantidad total de aglutinante y sustituto de aglutinante sea al menos de 5 partes.
8. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada en que comprende
- 100 partes de pigmento,
- 30 - 4-12 partes de almidón,
- 3-6 partes de aglutinante, preferiblemente aglutinante de látex,
  - 2-4 partes de sustituto de aglutinante, y
  - 0-3 partes de aditivos seleccionados del grupo que consiste en conservantes, agentes de dispersión, agentes desespumantes, lubricantes, endurecedores y abrillantadores ópticos.
- 35 9. La composición de color de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada en que comprende
- 100 partes de pigmento,
  - 4-5 partes de aglutinante,
  - 2-3 partes de sustituto de aglutinante, y
- 40 - 0-3 partes de aditivos seleccionados del grupo que consiste en conservantes, agentes de dispersión, agentes desespumantes, lubricantes, endurecedores y abrillantadores ópticos.
10. La composición de color de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada en que el pigmento es carbonato de calcio, caolín, caolín calcinado, talco, dióxido de titanio, yeso, tiza, blanco satinado, sulfato de bario, silicato de sodio y aluminio, hidróxido de aluminio o cualquiera de sus mezclas.

11. El papel o cartón recubierto con una composición de color de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
12. El papel o cartón según la reivindicación 11, caracterizado en que el peso de cobertura del recubrimiento aplicado en el papel está en el intervalo de 5-30 g/m<sup>2</sup>/lado de papel.
- 5 13. El uso de copolímero de acrilato de estireno que comprende almidón, obtenido por copolimerización en emulsión de radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de almidón y que tiene un tamaño de partícula medio menor que 80 nm como un sustituto de aglutinante en las composiciones de recubrimiento para mejorar las propiedades de resistencia del papel o cartón recubierto.
- 10 14. El uso según la reivindicación 13, caracterizado en que el copolímero se usa en forma de dispersión acuosa que tiene un contenido en sólidos de 10-50%.