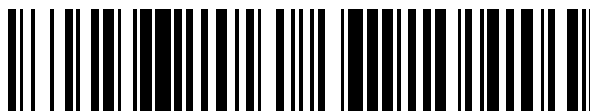


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 658**

51 Int. Cl.:

**C08F 218/08** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/10** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

**C08F 220/14** (2006.01)

**C08F 230/08** (2006.01)

**C09D 183/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/US2015/022923**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15148888**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15721902 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3122791**

54 Título: **Aglutinante para composiciones de recubrimiento de papel**

30 Prioridad:

**27.03.2014 US 201461971257 P**

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

**03.07.2018**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMICAL CORPORATION (100.0%)  
3301 Sutton Road  
Adrian, MI 49221, US**

72 Inventor/es:

**DANIELS, CHRISTIAN LEONARD;  
BOYLAN, JOHN RICHARD y  
JONES, RONALD BERNAL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 674 658 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

Aglutinante para composiciones de recubrimiento de papel

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones de recubrimiento de papel que tienen un rendimiento de arrancado mejorado.

## 10 Antecedentes de la invención

Las composiciones de recubrimiento de papel se usan en la industria papelera para proporcionar diversas propiedades físicas al papel. Generalmente, el papel se recubre con recubrimientos de papel para mejorar la imprimibilidad, y para mejorar la suavidad y el brillo de la superficie del papel, y en particular para mejorar la blancura. Tales recubrimientos de papel comprenden generalmente una dispersión polimérica acuosa, uno o más pigmentos y otros aditivos usados normalmente en formulaciones de recubrimiento de papel. Además de copolímeros de estireno y butadieno y copolímeros de estireno y éster de ácido acrílico, las composiciones de recubrimiento de papel con copolímeros de acetato de vinilo y etileno (VAE) se han vuelto importantes.

20 Durante el proceso de impresión offset sobre papel recubierto, la capa de recubrimiento experimenta altos niveles de tensión. Esto es el resultado de la fuerza de pegado creciente desarrollada por la capa de tinta a medida que pierde su vehículo a base de aceite al interior de la estructura de poros del recubrimiento. Cuando la fuerza de pegado se desarrolla demasiado rápidamente, o la resistencia del recubrimiento es inadecuada, se observa el fenómeno de "arrancado en seco", en el que fragmentos de recubrimiento se retiran mediante la tinta. Adicionalmente, en zonas  
25 no de imagen de la impresión, en la que se ha aplicado una solución humectante acuosa, el recubrimiento se debilita y la posterior impresión con tinta puede provocar la retirada de fragmentos del recubrimiento, un fenómeno conocido como "arrancado en húmedo".

30 En consecuencia, además de las cualidades básicas mencionadas anteriormente requeridas en los recubrimientos de papel, el recubrimiento de papel tiene que tener una alta resistencia al arrancado, para permitir la posterior impresión sobre el papel recubierto sin "arrancado". En particular, el recubrimiento de papel tiene que tener una resistencia al arrancado en húmedo suficiente. Los aglutinantes conocidos a base de copolímeros de acetato de vinilo-etileno no muestran la resistencia al arrancado en húmedo deseada.

35 El documento US 3.337.482 da a conocer una composición de recubrimiento de papel que comprende un copolímero de acetato de vinilo-etileno con del 2 al 30% de etileno y del 0 al 5% de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado. Según esta patente, el arrancado en seco se vuelve demasiado grande si está copolimerizado más del 30% de etileno.

40 El documento US 3.642.680 da a conocer una composición de recubrimiento de papel con resistencia al arrancado mejorada, que se obtiene polimerizando etileno y acetato de vinilo en presencia de una simiente acrílica.

45 El documento US 3.404.112 describe una composición de recubrimiento de papel con buenas características de arrancado en seco. Una dispersión acuosa de un terpolímero de acetato de vinilo-etileno-cianurato de triilo reticulado se usa como aglutinante.

50 En el documento US 3.812.072 se usan dispersiones de copolímero de acetato de vinilo-etileno en composiciones de recubrimiento de papel. Se añaden copolímeros de injerto de éster vinílico sobre poli(óxidos de alquileo) a las composiciones de recubrimiento de papel para mejorar la compatibilidad del copolímero de acetato de vinilo-etileno con ingredientes adicionales de la composición de recubrimiento de papel. Las composiciones de recubrimiento que comprenden tales copolímeros de injerto tenían una mejor resistencia al arrancado en seco.

55 En el documento US 4.395.499 se dan a conocer aglutinantes de pigmentos de alta resistencia para recubrimientos de papel. El aglutinante de látex comprende un polímero de éster vinílico, un comonomero polietilénicamente insaturado, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y opcionalmente un acrilato de alquilo. En esta patente no se habla del arrancado.

60 En el documento US 4.503.185 se consigue una mejora de la resistencia al arrancado en seco de una composición de recubrimiento de papel copolimerizando acetato de vinilo y etileno con acrilato de dicitlopentadienilo. La resistencia al arrancado en seco se mejora drásticamente debido a la actividad de reticulación de los grupos dicitlopentadienilo, pero la resistencia al arrancado en húmedo permanece inalterada.

65 En el documento EP 0140227 A2 se da a conocer una composición de recubrimiento de papel pigmentada, que comprende una dispersión polimérica acuosa de copolímeros de acetato de vinilo-etileno con comonomeros silano-funcionales copolimerizados y al menos un comonomero seleccionado de comonomeros carboxilo-funcionales,

comonómeros amida-funcionales y comonómeros polietilénicamente insaturados. Estos copolímeros confieren una resistencia al arrancado en seco mejorada.

5 El objeto del documento JP 06-220134 A2 es un agente de tratamiento de papel/fibra con una estabilidad en almacenamiento excelente y un retardo de llama, obtenido copolimerizando etileno, cloruro de vinilo y acetato de vinilo en presencia de coloide protector y una mezcla de emulsionantes aniónicos y no iónicos.

10 El documento EP 0432391 A2 se refiere a un aglutinante de emulsión para alfombra que comprende un polímero en emulsión de éster vinílico, etileno y un comonómero que tiene una Tg de al menos 50°C. El comonómero de alta Tg mejora las propiedades de aglutinado de nudos en seco de las alfombras con refuerzo.

15 El documento EP 0381379 B1 da a conocer un proceso de impresión litográfica offset de papel, en el que el papel se recubre con una composición de recubrimiento que comprende una emulsión de un copolímero de un éster vinílico inferior, etileno y un éster vinílico de un ácido monocarboxílico ramificado en alfa tal como VeoVa 9®.

20 El documento WO 2013/074902 A1 da a conocer mezclas de una dispersión de látex de acetato de vinilo-etileno y una segunda dispersión de látex con copolímero de estireno-butadieno o copolímero de estireno-éster de ácido acrílico. Las composiciones de recubrimiento de papel que contienen mezclas de este tipo presentan una resistencia al arrancado en seco superior que cada uno de los componentes solos.

25 El documento US 2012/0021237 A1 da a conocer una emulsión de recubrimiento de papel libre de etoxilato de alquilfenol que comprende un copolímero de acetato de vinilo, etileno, ácido carboxílico insaturado y comonómero polietilénicamente insaturado.

30 El documento WO 2013/074902 enseña una mejora de la resistencia al arrancado en seco de recubrimientos de papel a base de VAE silano-funcionales copolimerizando comonómeros iónicos seleccionados de ácidos sulfónicos/sulfonatos insaturados y/o ácidos fosfónicos/fosfatos insaturados.

35 Por tanto, un objeto era proporcionar una dispersión de látex de éster vinílico-etileno mejorada que confiera una resistencia al arrancado en húmedo alta a composiciones de recubrimiento de papel.

#### Sumario de la invención

35 La invención proporciona una dispersión polimérica según las reivindicaciones 1 a 5 para composiciones de recubrimiento de papel, que puede obtenerse por medio de una polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales, en presencia de uno o más emulsionantes y opcionalmente coloides protectores, sin el uso de látex de simiente,

40 a) del 50 al 93% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido alcanico con de 1 a 12 átomos de C, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de menos de aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,

45 b) del 2 al 30% en peso de etileno,

c) del 5 al 20% en peso de al menos un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de al menos aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,

50 d) del 0,1 al 2% en peso de monómeros de silano etilénicamente insaturados,

e) del 0 al 5% en peso de monómeros etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros c) o d) que pueden copolimerizarse con acetato de vinilo y etileno,

55 basado en cada caso en el peso total de los monómeros usados para la polimerización, sumando los datos en % en peso en cada caso el 100% en peso.

60 La invención proporciona también métodos de uso de la dispersión polimérica en una composición de recubrimiento de papel según las reivindicaciones 6 y 8. Por ejemplo, la invención también proporciona una composición de recubrimiento que incluye pigmentos y la dispersión polimérica, en la que el polímero constituye desde el 1 hasta el 50% en peso de los sólidos en la composición, y el pigmento/los pigmentos constituye(n) desde el 50 hasta el 99% en peso de los sólidos en la composición.

65 La invención proporciona también un proceso según la reivindicación 7 para preparar una dispersión polimérica, que incluye la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales, sin el uso de látex de simiente, en presencia de uno o más emulsionantes y opcionalmente coloides protectores,

a) del 50 al 93% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido alcanoico con de 1 a 12 átomos de C, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de menos de aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,

b) del 2 al 30% en peso de etileno,

c) del 5 al 20% en peso de al menos un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de al menos aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,

d) del 0,1 al 2% en peso de monómeros de silano etilénicamente insaturados,

e) del 0 al 5% en peso de monómeros etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros c) o d) que pueden copolimerizarse con acetato de vinilo y etileno,

basado en cada caso en el peso total de los monómeros usados para la polimerización, sumando los datos en % en peso en cada caso el 100% en peso;

en la que al menos una parte de los emulsionantes y/o coloides protectores, y al menos una parte de los comonómeros a), b), c), d) y e) se añade inicialmente, y la mezcla de reacción se calienta y la polimerización se inicia dosificando componentes iniciadores, y la parte restante de los comonómeros se añade durante la polimerización.

Descripción detallada de la invención

#### Composición polimérica

Los polímeros en las dispersiones poliméricas de la invención incluyen unidades de ésteres vinílicos de un ácido alcanoico con de 1 a 12 átomos de C, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de menos de aproximadamente 350°K (78°C). Ejemplos no limitativos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, versatatos de vinilo, y mezclas de los mismos. Los versatatos de vinilo son ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en alfa, por ejemplo VeoVa 9® o VeoVa 10® (nombres comerciales de Momentive), que tienen 9 y 10 átomos de C respectivamente en el resto ácido carboxílico. Un monómero de éster vinílico preferido es acetato de vinilo. El monómero de éster vinílico a) se copolimeriza en general en una cantidad del 50 al 93% en peso, preferiblemente del 70 al 90% en peso, basado en cada caso en el peso total de los monómeros.

El etileno se copolimeriza en general en una cantidad del 2 al 30% en peso, preferiblemente del 5 al 15% en peso, basado en cada caso en el peso total de los monómeros.

Los polímeros incluyen monómero(s) c) cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de al menos aproximadamente 350°K (78°C). Ejemplos no limitativos de monómeros c) se conocen ampliamente y se dan a conocer por ejemplo en Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975). En general, estos incluyen ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, cloruro de vinilo y estireno. Ejemplos no limitativos de monómeros c) son, acrilato de isobornilo (Tg = 367°K=95°C), acrilato de 2-naftilo (Tg = 358°K=86°C), metacrilato de t-butilo (Tg = 391°K=119°C) metacrilato de 2-OH-etilo (Tg = 359°K=87°C), metacrilato de isobornilo (Tg = 383°K=111°C), metacrilato de isopropilo (Tg = 354°K=82°C), metacrilato de metilo (Tg = 378°K=106°C), metacrilato de fenilo (Tg = 383°K=111°C), pivalato de vinilo (Tg = 359°K=87°C), cloruro de vinilo (Tg = 354°K=82°C), estireno (Tg = 373°K=101°C) y metacrilato de 2-norbornilo (Tg = 416°K=144°C). Monómeros c) preferidos son acrilato de isobornilo y metacrilato de metilo. El monómero "duro" c) se copolimeriza en general en una cantidad del 5 al 20% en peso, preferiblemente del 5 al 15% en peso, basado en cada caso en el peso total de los monómeros. En algunas realizaciones, pueden excluirse el cloruro de vinilo y/o el estireno como comonómeros para preparar el copolímero.

Ejemplos de monómeros de silano etilénicamente insaturados d) son monómeros de fórmula general  $R^1SiR_{0-2}(OR^2)_{1-3}$ , en la que R es un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, radical alcoxilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> o halógeno (por ejemplo, Cl o Br), R<sup>1</sup> es CH<sub>2</sub>=CR<sup>3</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub> o CH<sub>2</sub>=CR<sup>3</sup>CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>, R<sup>2</sup> es un radical alquilo radical acilo no ramificado o ramificado, opcionalmente sustituido, que tiene de 1 a 12 átomos de C, que pueden estar interrumpidos opcionalmente por un grupo éter, y R<sup>3</sup> es H o CH<sub>3</sub>. Se prefieren 3-acriiloil- y 3-metacrililoiloxipropiltri(alcoxi)silanos, vinilalquildialcoxisilanos y viniltrialcoxisilanos, en los que los grupos alcoxilo comprenden grupos alcoxilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y los radicales alquilo son radicales C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>. Los ejemplos de grupos alcoxilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> adecuados incluyen radicales metoxi, etoxi, CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, metoxipropilenglicol éter y/o etoxipropilenglicol éter.

Monómeros de silano etilénicamente insaturados particularmente preferidos son viniltrimetoxisilano, viniltriétoxilisilano, viniltripropoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, viniltriacetoxisilano, 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloiloxipropiltriétoxilisilano, viniltriclorosilano, vinilmetildiclorosilano, vinilmetildiclorosilano, viniltris(2-metoxietoxisilano) y trisacetoxivinilsilano. Los más preferidos son viniltrimetoxisilano, viniltriétoxilisilano, 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano y 3-metacriloiloxipropiltriétoxilisilano.

La fracción de monómeros de silano etilénicamente insaturados es preferiblemente del 0,05% al 5% en peso, más preferiblemente del 0,1% al 1% en peso, basado en cada caso en el peso total de los monómeros.

En algunas realizaciones, del 0,05% al 5% en peso de comonómeros auxiliares e) pueden estar opcionalmente copolimerizados, basado en el peso total de los comonómeros. Ejemplos de comonómeros auxiliares son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; carboxamidas y carbonitrilos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; monoésteres y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, por ejemplo, los ésteres dietílico y diisopropílico, y también anhídrido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y/o sales de los mismos, preferiblemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acilamido-2-metilpropanosulfónico.

Para ajustar ciertas propiedades de polímero, por ejemplo reticulación, pueden copolimerizarse otros ciertos comonómeros auxiliares e). Estos pueden incluir comonómeros de pre-reticulación, por ejemplo comonómeros polietilénicamente insaturados. Los ejemplos específicos incluyen monómeros con dos unidades etilénicamente insaturadas, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo y ftalato de dialilo, o tres unidades etilénicamente insaturadas, por ejemplo, cianurato de trialilo. También pueden incluirse o incluirse en su lugar comonómeros de post-reticulación. Los ejemplos incluyen ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metilacrilamidoglicólico (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), carbamato de N-metilolalilo, y alquil éteres (por ejemplo, el isobutoxiéter) o ésteres de N-metilolacrilamida o de N-metilolmetacrilamida o de carbamato de N-metilolalilo.

Otros ejemplos de comonómeros auxiliares e) son compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupos epóxido. Los ejemplos incluyen metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, vinil glicidil éter, óxido de vinilciclohexano, óxido de limoneno, óxido de mirceno, óxido de cariofileno y estirenos, viniltoluenos y/o benzoatos de vinilo que tienen cada uno un sustituyente de radical glicidilo en el resto aromático.

En algunas realizaciones, pueden excluirse uno o más de los monómeros auxiliares mencionados anteriormente como comonómeros. En una realización preferida, el polímero no contiene unidades monoméricas del grupo que consiste en comonómeros de pre-reticulación, comonómeros de post-reticulación y comonómeros que contienen grupos epóxido. En algunas realizaciones, no se copolimeriza ningún monómero que contiene sustituyentes N-metilol. En algunas realizaciones, no se copolimeriza ningún monómero que contiene grupos dicitopentadienilo. En algunas realizaciones, no se copolimeriza butadieno.

La selección de monómeros y la selección de las fracciones en peso de los comonómeros son preferiblemente tales que el polímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 0°C a 30°C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros puede determinarse mediante métodos conocidos usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ejemplo según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg. La Tg también puede calcularse aproximadamente por adelantado usando la ecuación de Fox. Según Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3 página 123 1956) el caso es el siguiente:  $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , donde  $x_n$  representa la fracción en masa (% en peso/100) del monómero n, y  $T_{gn}$  es la temperatura de transición vítrea, en kelvins, del homopolímero del monómero n. En Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975) se enumeran valores de Tg para homopolímeros.

#### 50 Preparar el polímero

Los copolímeros de éster vinílico-etileno se producen por medio de una polimerización en emulsión iniciada por radicales, acuosa, usando un procedimiento de polimerización en emulsión convencional. Un procedimiento de este tipo se describe desde hace tiempo y es conocido para el experto en la técnica, por ejemplo en Encyclopedía of Polymer Science and Engineering, vol. 8 (1987), John Wiley & Sons, páginas 659 a 677 o por ejemplo en el documento EP 1916275 A1. En general, la polimerización tiene lugar en reactores de presión a una temperatura de 50°C a 120°C a una presión de 10 a 90 bares absolutos.

La polimerización se inicia en general usando una de las combinaciones de iniciadores redox usadas habitualmente para la polimerización en emulsión. Ejemplos de iniciadores de oxidación adecuados son las sales de sodio, potasio, y amonio de ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, monohidroperóxido de isopropilbenceno. Se prefieren las sales de sodio, potasio y amonio de ácido peroxodisulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los iniciadores mencionados se usan en general en una cantidad del 0,01% al 2,0% en peso, basado en el peso total de los monómeros. Los agentes oxidantes excluidos, por ejemplo sales de ácido peroxodisulfúrico, también pueden usarse por sí solos como iniciadores térmicos.

Agentes reductores adecuados son los sulfitos o bisulfitos de amonio o metal alcalino, por ejemplo sulfito de sodio; derivados de ácido sulfoxilico, por ejemplo, sulfoxilatos de cinc o sulfoxilatos de formaldehído de metal alcalino, por ejemplo hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit); y ácido (iso)ascórbico. En algunas realizaciones se prefiere usar hidroximetanosulfonato de sodio o sulfito de sodio. En otras realizaciones se usa un miembro de la familia ascórbica o eritórbica, tal como eritorbato de sodio. La cantidad de agente reductor es preferiblemente del 0,015% al 3% en peso, basado en el peso total de los monómeros.

Pueden usarse reguladores del peso molecular durante la polimerización. Si se usan, se emplean normalmente en cantidades de entre el 0,01% y el 5,0% en peso, basado en el peso total de los monómeros que deben polimerizarse, y se dosifican por separado o como premezcla con los componentes de reacción. Los ejemplos de reguladores del peso molecular incluyen mercaptano de n-dodecilo, mercaptano de tert-dodecilo, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, isopropanol y acetaldehído. Se prefiere no usar ninguna sustancia reguladora.

Pueden usarse emulsionantes no iónicos y/o emulsionantes aniónicos para estabilizar la emulsión durante y después de la polimerización. Opcionalmente pueden incluirse coloides protectores junto con los emulsionantes. Normalmente, no se incluye ningún emulsionante catiónico, ningún coloide protector catiónico y/o ningún etoxilato de alquilfenol antes, durante o después de la polimerización. En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento hechas con el copolímero no contienen ningún emulsionante catiónico, protector coloidal catiónico y/o etoxilato de alquilfenol.

Los ejemplos de emulsionantes no iónicos adecuados incluyen etoxilatos de acilo, alquilo, oleílo y alquilarilo. Estos productos están disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre Genapol(R) o Lutensol(R). Incluyen mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados, que tienen preferiblemente un grado de etoxilación de 3 a 50 unidades de óxido de etileno y radicales alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y también alcoholes grasos etoxilados, que tienen preferiblemente un grado de etoxilación de 3 a 80 unidades de óxido de etileno y radicales alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>. Emulsionantes no iónicos adecuados son también etoxilatos de alcohol de proceso oxo C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> que tienen un grado de etoxilación de 3 a 30 unidades de óxido de etileno, etoxilatos de alcoholes grasos C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> que tienen un grado de etoxilación de 11 a 80 unidades de óxido de etileno, etoxilatos de alcohol de proceso oxo C<sub>10</sub> que tienen un grado de etoxilación de 3 a 11 unidades de óxido de etileno, etoxilatos de alcohol de proceso oxo C<sub>13</sub> que tienen un grado de etoxilación de 3 a 20 unidades de óxido de etileno, monooleato de polioxietilenosorbitano que tiene 20 grupos óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo de al menos el 10% en peso de óxido de etileno, éteres de poli(óxido de etileno) de alcohol oleílico, que tienen un grado de etoxilación de 4 a 20 unidades de óxido de etileno, y también los éteres de poli(óxido de etileno) de nonilfenol que tienen un grado de etoxilación de 4 a 20 unidades de óxido de etileno.

Se prefieren particularmente etoxilatos de alcohol graso C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> que tienen un grado de etoxilación de 3 a 20 unidades de óxido de etileno.

Los ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados incluyen sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena recta que tienen de 12 a 20 átomos de C; hidroxiocetadecanosulfonato de sodio; sales de sodio, potasio y amonio de ácidos hidroxigrasos que tienen de 12 a 20 átomos de C y los productos de sulfonación y/o acetilación de los mismos; sales de sodio, potasio, amonio y trietanolamina de sulfato de alquilo, y sales de sodio, potasio y amonio de alquilsulfonatos que tienen en cada caso de 10 a 20 átomos de C y de alquilarilsulfonatos que tienen de 12 a 20 átomos de C; sales de sodio, potasio y amonio de ésteres sulfosuccínicos con alcoholes monohidroxisaturados alifáticos que tienen de 4 a 16 átomos de C, y 4-ésteres sulfosuccínicos con polietilenglicol éteres de alcoholes alifáticos monohidroxisaturados que tienen de 10 a 12 átomos de C, más particularmente sus sales de disodio, y de 4-éster sulfosuccínico con nonilfenil éter de polietilenglicol, más particularmente sus sal de disodio, y de sulfosuccinato de bisisoclohexilo, más particularmente su sal de sodio; ácido ligninosulfónico y también sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio; ácidos resinosos y también ácidos resínicos hidrogenados o deshidrogenados y sus sales de metal alcalino.

Los emulsionantes aniónicos más preferidos son las sales de sodio, potasio y amonio de sulfatos de alquilo y de alquilsulfonatos que tienen en cada caso de 10 a 20 átomos de C, y de alquilarilsulfonatos que tienen de 12 a 20 átomos de C, y de ésteres sulfosuccínicos con alcoholes monohidroxisaturados alifáticos que tienen de 4 a 16 átomos de C.

La cantidad de emulsionante(s) en total es normalmente del 3% al 12,5% en peso, preferiblemente del 3% al 7% en peso, basado en cada caso en el peso total de los monómeros.

Los coloides protectores adecuados incluyen poli(alcoholes vinílicos); polivinilacetales; polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma soluble en agua, por ejemplo, almidones (amilasa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo; proteínas, por ejemplo, caseína o caseinato, proteína de la soja, gelatina; lignosulfonatos; polímeros sintéticos, por ejemplo, poli(met)ácido acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades comonoméricas carboxilo-funcional, poli(met)acrilamida, poli(ácidos vinilsulfónicos) y los copolímeros

solubles en agua de la misma, sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftaleno-formaldehidosulfonatos, copolímeros de estireno-ácido maleico y copolímeros de vinil éter-ácido maleico.

5 Se prefiere el uso de poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados o completamente hidrolizados, más preferiblemente aquellos del grupo de los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis del 80 al 95% en moles y una viscosidad de Höppler, en una disolución acuosa a una concentración del 4%, de 1 a 30 mPas (método de Höppler a 20°C, norma DIN 53015).

10 En una realización preferida se usan coloides protectores en una cantidad del 0,1 al 1% en peso, basado en el peso total de monómeros. Lo más preferido es usar solo emulsionantes y no el coloide protector.

15 La polimerización puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua, sin el uso de látex de simiente, con introducción inicial de todos los constituyentes o constituyentes individuales de la mezcla de reacción, o con introducción inicial de una parte y posterior dosificación de los constituyentes o constituyentes individuales de la mezcla de reacción, o mediante el método de dosificación sin una mezcla inicial. Todas las dosificaciones se llevan a cabo preferiblemente a la velocidad de consumo del componente particular.

20 Por ejemplo, al menos una parte de los tensioactivos y se añade inicialmente al menos una parte de los comonómeros a), b), c), d) y e). La mezcla de reacción se calienta y la polimerización se inicia dosificando los componentes iniciadores. La parte restante de los comonómeros puede añadirse durante la polimerización. Alternativamente, pueden añadirse comonómeros c) en forma de un látex de simiente que comprende al menos una parte de los comonómeros c). Una alternativa adicional es polimerizar monómeros c) tras la finalización de la polimerización de los comonómeros, opcionalmente en un segundo reactor. Con ambas alternativas se obtiene una fase de copolímero con una alta concentración de unidades monoméricas c)

25 Tras la finalización de la polimerización, puede llevarse a cabo una post-polimerización según métodos conocidos para eliminar monómeros residuales, en general mediante iniciadores de post-polimerización que usan un catalizador redox. También pueden eliminarse los monómeros residuales volátiles por medio de destilación, preferiblemente a presión reducida, y, si es apropiado, hacer pasar gases de arrastre inertes tales como aire, nitrógeno o vapor a través o sobre la mezcla de reacción.

30 Las dispersiones copoliméricas acuosas obtenidas de esta manera tienen un contenido en sólidos de desde el 30 hasta el 75% en peso, preferiblemente desde el 50 hasta el 60% en peso.

35 Las partículas de la dispersión copolimérica tienen una distribución de tamaño de partícula pequeña/estrecha que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 1 µm, normalmente en un intervalo de 0,1 a 0,3 µm. Este tamaño de partícula proporciona una buena reología de recubrimiento de papel y un área superficial elevada para una resistencia a la unión pigmento-a-pigmento y una resistencia de aglutinamiento pigmento-a-papel.

#### 40 Formulación de composición de recubrimiento

Los recubrimientos de papel usando los aglutinantes dados a conocer en el presente documento pueden prepararse según los principios de formulación conocidos generalmente en la técnica. A menos que se indique lo contrario, la proporción de componentes de formulación en los recubrimientos de papel descritos en el presente documento se expresa en relación con 100 partes de pigmento. Los pigmentos adecuados incluyen pigmentos poliméricos, aluminosilicatos (por ejemplo arcilla o caolín), carbonato de calcio, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, óxido de cinc, trihidrato de aluminio, sílice amorfa y silicatos. Preferiblemente caolín y/o carbonato de calcio. El aglutinante polimérico constituye desde el 1 hasta el 50% en peso de los sólidos en la composición, más normalmente del 3 al 22% en peso. El pigmento/Los pigmentos constituye(n) desde el 50 hasta el 99% en peso de los sólidos en la composición, más normalmente del 78 al 97% en peso.

55 Otros componentes de la formulación pueden incluir dispersantes, por ejemplo, poliacrilatos de sodio; lubricantes, por ejemplo, sales de ácidos grasos (por ejemplo, estearatos); blanqueantes ópticos, por ejemplo, derivados de ácido diaminoestilbenodisulfónico; coaglutinantes; antiespumantes; conservantes y agua.

En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento pueden excluir polímeros de poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno) que se han injertado con ésteres vinílicos.

60 Para preparar las composiciones de recubrimiento de papel, el pigmento se añade como suspensión de pigmento acuosa y se mezcla con la dispersión de aglutinante, los otros aditivos y agua.

65 El contenido en sólidos totales de la composición de recubrimiento de papel es normalmente al menos el 45% en peso, al menos el 50% en peso, al menos el 55% en peso o al menos el 60% en peso. Es normalmente como máximo el 75% en peso, o como máximo el 73% en peso, o como máximo el 71% en peso, como máximo el 69% en peso o como máximo el 67% en peso. La viscosidad Brookfield RV a 23°C y 20 rpm, husillo nº 4, es normalmente de al menos 500 cPs, o al menos 1000 cPs, o al menos 1500 cPs, o al menos 2000 cPs. Es normalmente como

máximo de 5000 cPs, o como máximo de 4500 cPs, o como máximo de 4000 cPs, o como máximo de 3500 cPs, o como máximo de 3000 cPs.

Aplicación de la composición de recubrimiento

5 La composición de recubrimiento de papel puede aplicarse al sustrato con cualquiera de los dispositivos de recubrimiento habituales, tales como recubridores de hoja, recubridores de rodillo, recubridores de chorro de aire, recubridores de varilla y raspadores. Cualquier material de soporte puede recubrirse, y los materiales de soporte adecuados típicos incluyen papel y cartón.

10 Las composiciones de recubrimiento de papel de la invención pueden usarse para cubrir uno o ambos lados de un sustrato o bien parcialmente o bien en su totalidad. Normalmente uno o ambos lados se cubren en su totalidad. Las composiciones pueden incluir además dispersiones poliméricas distintas de los copolímeros de éster vinílico-etileno descritos anteriormente, por ejemplo homopolímeros vinilacrilícos, de estireno-butadieno, acrílicos, de acetato de vinilo, y similares. En algunas realizaciones, sin embargo, uno cualquiera o más de estos pueden excluirse de la composición de recubrimiento.

15 Las formulaciones de recubrimiento de papel hechas con las dispersiones poliméricas de la presente invención muestran una arrancado en húmedo considerablemente mejorado. El arrancado en húmedo IGT es normalmente < 15%, preferiblemente del 0 - 10%, más preferiblemente menos del 1,0%, todavía más preferiblemente menos del 0,1%, y lo más preferiblemente del 0%.

**EJEMPLOS**

25 Dispersión 1:

Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de metacrilato de metilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano y el 0,5% en peso de unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®, disponible de Lubrizol).

30 Se cargó el autoclave con 845 g de agua, 8,4 g de Aerosol MA-80I (sulfosuccinato de dihexilo suministrado por Cytec), 0,5 g de acetato de sodio, 5,0 g de una disolución al 1% de sulfato de amonio ferroso. Se ajustó el pH de la carga a 4,2 con 1,1 g de ácido acético. Se inició la agitación y se cargaron 215 g de acetato de vinilo.

35 Tras la carga inicial, se purgó el reactor con nitrógeno seguido de una purga con etileno y se calentó con agitación hasta 55°C, entonces se cargaron 175 g de etileno. Para iniciar la polimerización se alimentó una disolución del 4,5% en peso de persulfato de sodio y se alimentó el 1,3% en peso de bicarbonato de sodio a 0,5 g/min y se alimentó también una disolución al 2,7% de eritorbato de sodio a 0,5 g/min. Tras la evidencia de una reacción exotérmica, se iniciaron dos alimentaciones adicionales: se añadieron 1233 g de acetato de vinilo mezclados con 192 g de metacrilato de metilo a lo largo de 120 minutos y se alimentó uniformemente una alimentación acuosa que consistía en 234,5 g de agua, 25,1 g de Pluronic L-64 (copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno suministrado por BASF), 16,8 g de Rhodafac RS-610 (suministrado por Solvay) 16,8 g de Lubrizol 2403 (disolución al 50% de la sal de sodio de ácido acrilamidometilpropanosulfónico suministrada por Lubrizol, AMPS), 12,6 g de ácido acrílico, 5,0 g de hidróxido de sodio al 50% y 12,6 g de Geniosil XL10 (viniltrimetoxisilano suministrado por Wacker) a lo largo de 120 minutos. Cuando se iniciaron las alimentaciones de monómero, se aumentó gradualmente la temperatura desde 55°C hasta 85°C a lo largo de 30 minutos y entonces se mantuvo a 85°C durante el resto de la reacción.

40 Las velocidades de adición de las disoluciones de persulfato de sodio y de eritorbato de sodio se ajustaron a lo largo del tiempo en un esfuerzo por obtener un perfil de conversión uniforme. Ambas de estas adiciones se terminaron 160 minutos después de observar la exoterma inicial, cuando se habían añadido 320 g de cada disolución.

45 Entonces se enfriaron los contenidos hasta 35°C, entonces se transfirieron a un autoclave de 3 galones, en el que se usó vacío para eliminar cualquier etileno sin reaccionar. En este punto se añadieron 2 g de Rhodaline™ 670 (una composición antiespumante propietaria suministrada por Solvay) para reducir la espumación, seguido de 2 g de eritorbato de sodio en 20 g de agua, entonces 2 g de hidroperóxido de t-butilo (al 70% en agua) en 10 g de agua. Se permitió que los contenidos se mezclasen durante 15 minutos y entonces se eliminaron.

60 Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	49,3
Tg	15,4°C
Viscosidad	62 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,8



coágulo < 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Estas y todas las demás series de Brookfield LVF en el presente documento a 60 rpm y 23°C usaron un husillo n.º 3.

Dispersión 2:

5 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 74% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 15% en peso de unidades de acrilato de isobornilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano.

10 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: La cantidad de acetato de vinilo de adición retardada era de 1137 g y el metacrilato de metilo se reemplazó por 288 g de acrilato de isobornilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 253 g de cada.

15 Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	50,9
Tg	19,2°C
Viscosidad	149 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,8
coágulo	< 0,04% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión 3:

20 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de acrilato de isobornilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano.

25 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 192 g de acrilato de isobornilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 242 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

30

% no volátil	51,5
Tg	18,1°C
Viscosidad	137 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,9
coágulo	< 0,04% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión comparativa 4:

35 Se usó una dispersión copolimérica de acrilato de estireno estabilizada con emulsionante disponible comercialmente con Tg = -8°C (Rhoplex P-308, dispersión para recubrimiento de papel de Dow Chemical).

Dispersión comparativa 5:

40 Se usó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante disponible comercialmente con unidades de cianurato de trialilo (Vinnapas 100 HS de Wacker Chemical Corp.).

Dispersión comparativa 6:

45 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 89% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano. No se copolimerizó monómero c).

50 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: La cantidad de acetato de vinilo de adición retardada fue de 1425 g y no se usó metacrilato de metilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 166 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	54,3
--------------	------

Tg	14,3°C
Viscosidad	151 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,9
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión comparativa 7:

5 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79,75% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de acrilato de isobornilo, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y 0,75 en peso de unidades de ácido acrílico. No se copolimerizó viniltrimetoxisilano.

10 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 192 g de acrilato de isobornilo y se eliminó el Geniosil XL10. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 220 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	52,4
Tg	16,0°C
Viscosidad	311 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	5,0
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

15

Dispersión 8:

20 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de metacrilato de metilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano.

25 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: La cantidad de acetato de vinilo de adición retardada fue de 1233 g. La adición de metacrilato de metilo se hizo por separado del acetato de vinilo. Se inició una adición retardada de 192 g de metacrilato de metilo tras finalizar el retardo de acetato de vinilo y esta adición de metacrilato de metilo se realizó a lo largo de un periodo de 30 minutos. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 195 g de cada.

30 Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	53,3
Tg	19,2°C
Viscosidad	119 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,8
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión 9:

35 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de cloruro de vinilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano.

40 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: Se eliminó el metacrilato de metilo y se realizó una alimentación adicional de 192 g de cloruro de vinilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 194 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	53,6
Tg	19,1°C
Viscosidad	79 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,8
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

45

Dispersión comparativa 10:

Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de VeoVa 9®, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano. No se copolimerizó monómero c).

5 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 192 g de VeoVa 9®. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 224 g de cada.

10 Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	52,1
Tg	12,6°C
Viscosidad	42 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,9
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión comparativa 11:

15 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de acrilato de n-butilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano. No se copolimerizó monómero c).

20 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 192 g de acrilato de isobornilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 290 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

25

% no volátil	50,7
Tg	6,9°C
Viscosidad	47 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,8
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión comparativa 12:

30 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de acrilato de 2-etilhexilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano. No se copolimerizó monómero c).

35 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 192 g de acrilato de 2-etilhexilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 285 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

40

% no volátil	50,5
Tg	5,0°C
Viscosidad	78 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,9
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión comparativa 13:

45 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 79% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 10% en peso de unidades de laurato de vinilo, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano. No se copolimerizó monómero c).

50 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 192 g de laurato de vinilo. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 264 g de cada.

Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	51,0
Tg	3,7°C
Viscosidad	58 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	4,9
coágulo	< 0,01% (tamiz de 100 de malla)

Dispersión comparativa 14:

5 Se preparó una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con emulsionante con el 69% en peso de unidades de acetato de vinilo, el 9% en peso de unidades de etileno, el 20% en peso de unidades de VeoVa 10®, el 0,75% en peso de unidades de ácido acrílico, el 0,5% en peso de unidades de AMPS y el 0,75% en peso de unidades de viniltrimetoxisilano. No se copolimerizó monómero c).

10 Se siguió el procedimiento usado para la dispersión 1 pero con los siguientes cambios: El metacrilato de metilo se reemplazó por 384 g de VeoVa 10® y la adición de acetato de vinilo de retardo fue de 1041 g. La cantidad de disolución de persulfato de sodio y disolución de eritorbato de sodio usada fue de 225 g de cada.

15 Las propiedades físicas del látex resultante fueron:

% no volátil	52,6
Tg	4,7°C
Viscosidad	61 cps (viscosímetro Brookfield LVF 60 rpm, 23°C)
pH	5,0
coágulo	<0,01% (tamiz de 100 de malla)

Pruebas:

20 Las dispersiones poliméricas inventivas y las dispersiones comparativas se sometieron a prueba en la siguiente composición de recubrimiento de papel:

- 60 partes en peso de CaCO<sub>3</sub> (Hydrocarb 90 de OMYA)
- 40 partes en peso de arcilla (Hydragloss 91 de KaMin LLC)
- 25 32 partes en peso de dispersión polimérica (el 50% de sólidos)
- 0,1 partes en peso de agente dispersante (Dispex N-40 de BASF)
- 0,8 partes en peso de estearato de Ca (Suncote 455 de Sequa Chemicals)
- 0,1 partes en peso de antiespumante (Foamaster 223 de BASF)

30 Tras mezclar los ingredientes de la composición de recubrimiento de papel se ajustó el pH a pH = de 8,5 a 9,0 con la adición de NaOH. Se ajustó el contenido en sólidos de la composición de recubrimiento de papel a del 64,5 al 65,5% de sólidos. Con un espesante (Viscolex AT-90 de BASF) se ajustó la viscosidad a 2000 - 3000 cPs (viscosidad Brookfield RV a 23°C y 20 rpm, husillo n.º 4).

35 Se recubrieron las formulaciones sobre una superficie de cartón sólido blanqueado de pasta al sulfato (SBS) usando un recubridor de cortina automatizado RK-303 con un alambre n.º 0 enrollado en una barra de dosificación K (R K Print Coat Instruments Ltd) a un peso de recubrimiento de 5,0 a 6,0 lbs/3000 ft<sup>2</sup> (de 8,1 a 9,8 g/m<sup>2</sup>) y se secó en un horno durante 90 segundos a 250°F (121°C).

40 Métodos de prueba:

Se midió la resistencia al aglutinamiento del papel con un instrumento de prueba IGT, que mide la resistencia al arrancado de una superficie de papel recubierto. El método se describe en el folleto informativo de IGT W70.

45 Resistencia al arrancado en húmedo IGT:

50 Durante el proceso de impresión offset, se transfirió agua así como tinta de impresión a altas velocidades a una superficie de papel/cartulina recubierta. La interacción del agua y la tinta sobre la superficie recubierta puede afectar a la resistencia del recubrimiento. Por ejemplo, puede penetrar agua en la superficie recubierta y debilitar el recubrimiento antes de la transferencia de tinta, de modo que las partículas de recubrimiento pueden retirarse de la superficie recubierta debido a las fuerzas de pegado de la tinta. Este fenómeno se conoce como arrancado en húmedo.

55 El arrancado en húmedo se evalúa con el uso de un dispositivo de prueba de arrancado IGT fabricado por IGT/Reprotest de Ámsterdam, Países Bajos. El procedimiento para realizar la evaluación se documenta en el folleto informativo de IGT W32. La prueba de arrancado en húmedo de IGT aplica una película delgada de agua a una

parte una superficie de papel/cartulina recubierta por medio de un disco giratorio seguido inmediatamente por la aplicación de una película delgada de una tinta convencional a las zonas humidificadas y no humidificadas de la misma muestra de papel/cartulina recubierta. Si se produce arrancado en húmedo, las partículas de recubrimiento se arrancan de la parte humidificada con agua de la muestra de papel/cartulina recubierta y se transfieren a la parte del disco de impresión de tinta. Entonces se imprime una segunda muestra del mismo papel/cartulina recubierta con un disco que tiene las partículas de recubrimiento arrancadas. Tras la impresión de la segunda muestra, se toman mediciones de densidad de tinta sobre la zona impresa sin la partícula de recubrimiento arrancada y también sobre la zona impresa que tiene las partículas recubrimiento arrancadas. El arrancado en húmedo se determina como una diferencia en porcentaje en la densidad de tinta entre las dos zonas impresas.

Un valor en porcentaje de arrancado en húmedo IGT más alto indica una mayor alteración de la superficie de papel/cartulina recubierta debido al agua, lo que indica un recubrimiento más débil.

En este trabajo, el instrumento de arrancado en húmedo IGT se hizo funcionar a una velocidad constante de 2 metros/segundo y una presión de fuerza de impresión de 625 Newtons.

Los resultados de prueba se muestran en la tabla 1.

Los resultados demuestran que solo los copolímeros que incluyen ambas unidades comonoméricas c) y d) proporcionaban una resistencia al arrancado en húmedo adecuada. Sin unidades comonoméricas d) (dispersión comparativa 7) o sin unidades comonoméricas c) (dispersiones comparativas 6 y 10-14), la resistencia al arrancado en húmedo era insuficiente.

Tabla 1:

Dispersión o dispersión comparativa	Arrancado en húmedo IGT [%]
Dispersión 1	0,0
Dispersión 2	0,0
Dispersión 3	0,0
Dispersión comparativa 4	0,0
Dispersión comparativa 5	61,2
Dispersión comparativa 6	51,2
Dispersión comparativa 7	56,7
Dispersión 8	0,0
Dispersión 9	0,8
Dispersión comparativa 10	16,8
Dispersión comparativa 11	30,3
Dispersión comparativa 12	22,6
Dispersión comparativa 13	21,9
Dispersión comparativa 14	41,0

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una dispersión polimérica para composiciones de recubrimiento de papel, que puede obtenerse por medio de una polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales, en presencia de uno o más emulsionantes y opcionalmente coloides protectores, sin el uso de látex de simiente,
- 10 a) del 50 al 93% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido alcanico con de 1 a 12 átomos de C, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de menos de aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,
- b) del 2 al 30% en peso de etileno,
- 15 c) del 5 al 20% en peso de al menos un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de al menos aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,
- d) del 0,1 al 2% en peso de monómeros de silano etilénicamente insaturados,
- 20 e) del 0 al 5% en peso de monómeros etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros c) o d) que pueden copolimerizarse con acetato de vinilo y etileno,
- basado en cada caso en el peso total de los monómeros usados para la polimerización, sumando los datos en % en peso en cada caso el 100% en peso.
- 25 2.- La dispersión polimérica según la reivindicación 1, en la que a) comprende uno o más ésteres vinílicos seleccionados del grupo que consiste en propionato de vinilo, valerato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo y versatatos de vinilo.
- 30 3.- La dispersión polimérica según la reivindicación 1 o 2, en la que a) comprende acetato de vinilo.
- 4.- La dispersión polimérica según cualquier reivindicación anterior, en la que c) comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, cloruro de vinilo y estireno.
- 35 5.- La dispersión polimérica según cualquier reivindicación anterior, en la que d) comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en 3-acrilolil- y 3-metacriloliloxipropiltri-(alcoxi)silanos, vinilalquildialcoxisilanos y viniltrialcoxisilanos, en la que los grupos alcoxi comprenden grupos alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y los radicales alquilo son radicales alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>.
- 40 6.- Una composición de recubrimiento de papel que comprende pigmentos y la dispersión polimérica según cualquier reivindicación anterior, en la que el polímero constituye desde el 1 hasta el 50% en peso de los sólidos en la composición, y el pigmento/los pigmentos constituye(n) desde el 50 hasta el 99% en peso de los sólidos en la composición.
- 45 7.- Un proceso para preparar una dispersión polimérica, que comprende la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales, sin el uso de látex de simiente, en presencia de uno o más emulsionantes y opcionalmente coloides protectores,
- 50 a) del 50 al 93% en peso de al menos un éster vinílico de un ácido alcanico con de 1 a 12 átomos de C, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de menos de aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,
- 55 b) del 2 al 30% en peso de etileno,
- c) del 5 al 20% en peso de al menos un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg de al menos aproximadamente 350°K (78°C), según la norma ASTM D3418-82 a una velocidad de calentamiento de 10°K (10°C) por minuto, tomando la temperatura de punto medio como Tg,
- 60 d) del 0,1 al 2% en peso de monómeros de silano etilénicamente insaturados,
- e) del 0 al 5% en peso de monómeros etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros c) o d) que pueden copolimerizarse con acetato de vinilo y etileno,
- 65

## ES 2 674 658 T3

basado en cada caso en el peso total de los monómeros usados para la polimerización, sumando los datos en % en peso en cada caso el 100% en peso;

- 5 en la que al menos una parte de los emulsionantes y/o coloides protectores, y al menos una parte de los comonómeros a), b), c), d) y e) se añade inicialmente, y la mezcla de reacción se calienta y la polimerización se inicia dosificando componentes iniciadores, y la parte restante de los comonómeros se añade durante la polimerización.
- 10 8.- Uso de la dispersión polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en una composición de recubrimiento de papel.