



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 764 439

(51) Int. CI.:

C09D 101/10 (2006.01) **C09D 133/08** (2006.01) C09D 101/26 (2006.01) **C09D 133/26** (2006.01) D21H 19/56 (2006.01) **C09D 163/00** (2006.01)

D21H 19/84 (2006.01) D21H 21/22 D21H 27/30 C09D 103/00 (2006.01) C09D 125/08 (2006.01) C09D 131/04 (2006.01) C09D 129/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

19.05.2011 PCT/EP2011/002497 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 01.12.2011 WO11147549

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 19.05.2011 E 11720399 (2)

30.10.2019 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2576906

(54) Título: Composición de recubrimiento de papel, papel recubierto con esta y método para producir papel recubierto

(30) Prioridad:

25.05.2010 EP 10305553

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 03.06.2020

(73) Titular/es:

ARCHROMA IP GMBH (100.0%) Neuhofstrasse 11 4153 Reinach, CH

(72) Inventor/es:

ANQUETIL, JEAN-YVES y **CORPET, DAMIEN**

(74) Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento de papel, papel recubierto con esta y método para producir papel recubierto

5 La presente invención proporciona modalidades de composiciones de recubrimiento de papel, papel y/o cartón recubierto, y métodos para formar papel y/o cartón recubierto con las composiciones de recubrimiento de papel.

Una fuerza impulsora importante en el desarrollo de la tecnología del papel es la reducción del costo de producción del papel. Un costo material fundamental en el proceso de producción de papel es la fibra de madera, cuyo costo aumenta rápidamente. Reducir el uso de la fibra es difícil, ya que las propiedades del papel se unen estrechamente a la cantidad de fibra. Los avances en el diseño de formulación de recubrimientos han comenzado a mostrar cómo los recubrimientos pueden diseñarse para el reemplazo de fibras sin sacrificar las propiedades del papel. Tanto el pigmento como el aglutinante influyen en las propiedades mecánicas del recubrimiento. Las formas y tamaños de los pigmentos, y los tipos y cantidades de aglutinantes son todas variables relevantes.

Las tendencias recientes en la fabricación de papel muestran que los papeles, tanto recubiertos como no recubiertos, se han vuelto más brillantes, más azules y más livianos en peso base.

Las composiciones de recubrimiento de papel que contienen niveles elevados de pigmentos poliméricos huecos para mejorar las características ópticas y mecánicas del papel recubierto se han descrito, por ejemplo, en el documento WO 2008/156519. Además, el documento WO 2004/025026 se refiere a un papel de tres capas, en donde el núcleo central se ha hecho con celulosa y se ha rellenado con un agente de aumento de volumen, tal como una sal de diamida.

Se espera que esta tendencia a mejorar las características de los papeles continúe en el futuro previsible; ya que los costos de la fibra han aumentado significativamente y los fabricantes de papel luchan por mejorar la calidad a la vez que se mantienen los costos. Un área interesante de trabajo en desarrollo es la reducción de fibra a la vez que se mantienen las mismas propiedades ópticas y superficiales. Típicamente, el reemplazo de la fibra en el papel no recubierto se logra con pigmentos ya sea como rellenos o en formulaciones de encolado pigmentadas. Sin embargo, cuando se añaden pigmentos al papel a expensas de la fibra, casi siempre existe una penalización en términos de rigidez del papel.

Los productos a base de papel, tales como el papel y el cartón, se recubren típicamente para mejorar sus propiedades superficiales. El recubrimiento de papel a menudo requiere un equipamiento complejo y costoso y se realiza típicamente fuera de línea de un proceso de fabricación de papel. Como resultado, la etapa de recubrimiento añade un costo significativo al proceso de producción de papel. Típicamente, se requieren pesos de recubrimiento de aproximadamente 20 - 40 g/m² para mejorar sustancialmente las propiedades superficiales del papel. Tal alto nivel de peso del recubrimiento se requiere generalmente porque los pesos de recubrimiento más bajos no son típicamente lo suficientemente uniformes como para proporcionar la mejora deseada en las propiedades superficiales. Este peso de recubrimiento relativamente alto no solo aumenta sustancialmente el costo de producción del papel, sino que también eleva el peso base del papel y, por lo tanto, el costo de envío del papel.

Al producir un papel recubierto, el recubrimiento se aplica primero sobre un papel base, y después el papel base recubierto se consolida en una operación de calandrado para hacerlo más adecuado para la impresión. El calandrado afecta la superficie, así como también toda la estructura del papel, de un papel recubierto de muchas maneras. Por ejemplo, reduce la rugosidad del papel. La rugosidad del papel recubierto depende particularmente de la deformación de la red de fibras durante el calandrado. Una disminución en la rugosidad a menudo se acompaña de un aumento en el brillo. El brillo del papel, que es una propiedad del papel relacionada con la superficie, depende principalmente de la deformación de la estructura de la capa de recubrimiento en el calandrado.

50 El recubrimiento puede terminarse en el proceso de calandrado hasta obtener un acabado de alto brillo, brillo, opaco o mate (no brillante).

La presente invención aporta composiciones de recubrimiento de papel que proporcionan o mejoran la rigidez cuando se recubren sobre papel o cartón. Además, la presente invención proporciona papel y/o cartón con rigidez mejorada, que tiene una estructura de dos o tres capas que comprende una capa superior, una capa central y opcionalmente también una capa inferior, en donde la capa central es papel o cartón, y las capas superior e inferior son las capas de recubrimiento duro que cubren la superficie superior y/o inferior del papel con una mínima penetración en el papel.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento de papel para mejorar la rigidez del papel, que comprende un polímero soluble en álcali preparado por polimerización de al menos un monómero A y al menos un monómero B, en donde el monómero A se selecciona del siguiente grupo:

- alquilésteres de ácido acrílico,
- alquilésteres de ácido metacrílico
- estireno, metilestireno,
- 65 acrilonitrilo,

10

15

20

35

40

45

55

- acetato de vinilo,

acrilato de 2-hidroxialquilo,

y el monómero B se selecciona del siguiente grupo:

- 5 ácido acrílico,
 - ácido metacrílico,
 - ácido itacónico
 - (met)acrilamida
- en donde la composición de recubrimiento de papel comprende de 10 a menos de 100 % en peso del polímero soluble 10 en álcali y de 90 a más de 0 % en peso de un polímero soluble en aqua adicional, y en donde el polímero soluble en agua se selecciona de almidón, éter de celulosa o carboxi metilcelulosa o alcohol polivinílico.

En una modalidad preferida, el polímero soluble en álcali comprende, además, unidades de un monómero C.

15

La composición de recubrimiento de papel comprende de 10 a menos de 100 % en peso, preferentemente, de 20 a 80 % en peso del polímero soluble en álcali y de 90 a más de 0 % en peso, preferentemente, de 20 a 80 % en peso de un polímero soluble en aqua adicional. Este polímero soluble en aqua se selecciona del siguiente grupo: almidón o almidón modificado, éter de celulosa, carboximetilcelulosa, alcoholes polivinílicos.

20

Como se describe en la presente, la composición de recubrimiento de papel puede incluir pigmentos adicionales, en una cantidad de 0 a 10 % en peso. Dichos pigmentos suelen ser polvos minerales u orgánicos insolubles que se usan como tinte para colorear el papel y como aditivo para impartir propiedades específicas, tales como volumen, porosidad y opacidad a la lámina. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen arcilla de caolín, talco, arcilla calcinada, arcilla estructurada, carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio, blanco satinado, sílice, óxido de zinc, sulfato de bario y sus mezclas.

25

30

Pueden añadirse ingredientes adicionales a la composición de recubrimiento de papel de esta invención, lo que incluye dispersantes tensioactivos, carboximetilcelulosa, alginatos, insolubilizantes, inhibidores de corrosión, agentes antioxidantes, agentes humectantes, biocidas, agentes de reticulación tales como glioxal y formaldehído de melamina. antiespumantes, ácidos lubricantes tales como estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de zinc, cera de polietileno, polietilenglicol y cera de bisestearamida, abrillantadores ópticos y portadores para abrillantadores ópticos. Además, pueden añadirse diversos cosolventes que son miscibles con aqua.

35

40

La reología de la composición de recubrimiento de papel puede variar ampliamente como se conoce en la técnica, en dependencia del resultado deseado. El contenido de sólidos de la composición de recubrimiento de papel está. preferentemente, en el intervalo de 5 a 30 % en peso. En particular, se prefieren niveles de sólidos de 7 a 18 % en peso, con la máxima preferencia, niveles de sólidos de 8 a 15 % en peso. Las composiciones de recubrimiento de papel con alto contenido de sólidos se prefieren generalmente para el recubrimiento de alta velocidad, ya que la velocidad de recubrimiento a menudo se limita por la capacidad de eliminar agua durante el secado del papel recubierto.

45

Las composiciones de recubrimiento de papel pueden proporcionar al papel recubierto y/o cartón una amplia variedad de características deseables, a la vez que minimizan la compactación (es decir, la deformación permanente) del papel base subyacente. Como resultado, las modalidades de la presente descripción pueden proporcionar papeles y/o cartones recubiertos con rigidez mejorada.

50

Como se usa en la presente, "papel y/o cartón" se refiere a un papel base de una amalgama de fibras que puede incluir, al menos en parte, fibras vegetales y/o de madera, tales como celulosa, hemicelulosas, lignina y/o fibras sintéticas. Como se aprecia, pueden incluirse otros componentes en la composición de papel base del papel y/o cartón. El papel y/o cartón, como se usa en la presente, difieren en su grosor, resistencia y/o peso, pero ambos se destinan a modificarse por las modalidades de las composiciones de recubrimiento de papel y los métodos proporcionados en la presente descripción para formar el papel y/o cartón recubiertos. Para mejorar la legibilidad, la frase "papel y/o cartón" se reemplaza en la presente descripción con el término "papel", con el reconocimiento de que "papel" abarca tanto el papel como el cartón, a menos que dicha construcción claramente no sea la intención, como quedará claro en el contexto en el que se usa este término.

55

60

Las modalidades de la presente descripción incluyen un papel recubierto que tiene un papel base (capa central) y un recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento de papel de la presente descripción (capa superior y/o inferior).

La composición de recubrimiento de papel de la presente invención se aplica sobre al menos una de las superficies primera y/o segunda del papel base, para formar un recubrimiento de capa superior y/o inferior.

La composición de recubrimiento de la presente invención proporciona un papel recubierto con una rigidez mejorada del papel base subyacente. La rigidez del papel o cartón recubierto con la presente composición de recubrimiento mejora en al menos 18 %, preferentemente, al menos 20 % en comparación con el papel no recubierto.

- Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención comprenden polímeros con una alta Tg, que se sintetizan por polimerización en emulsión y que son solubles en agua cuando se aumenta el pH del producto. Dichos productos se conocen con el nombre de emulsiones solubles en álcali (ASE) y se han usado generalmente como espesantes.
- Las ASE son copolímeros con funcionalidad carboxilo producidos por polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados. Los copolímeros son sustancialmente insolubles en agua a pH bajo, pero muestran un espesamiento en las propiedades de hinchamiento o disolución en medios acuosos a mayores grados de ionización.
- Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que, mediante la modificación de la cadena principal de este tipo de polímero, se puede aumentar la T_g y esos polímeros exhiben la propiedad de aumentar significativamente la rigidez del papel cuando se recubren sobre el mismo.
- La composición de recubrimiento de papel de acuerdo con la presente invención comprende un copolímero soluble en álcali que comprende 40 80 % en peso de unidades de un primer monómero A seleccionado de ésteres C₂-C₁₀ de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, estireno o metilestireno, acetato de vinilo o acetato de 2-hidroxialquilo, y que comprende 20 60 % en peso de unidades de un segundo monómero B seleccionado del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida o metacrilamida, y que comprende opcionalmente 0,1 5 % en peso de unidades de un tercer monómero C seleccionado del grupo que comprende

25

30

35

- metacrilato de glicidilo,
- N-hidroxietil (met)acrilamida,
- monómeros de dimetacrilato como dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de di-etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de 4-metil-1,4-pentanodiol,
- divinilbenceno o trivinilbenceno,

en donde el copolímero es un polímero en emulsión y tiene una temperatura de transición final $T_g > 80$ °C, preferentemente, ≥ 100 °C, particularmente preferido en el intervalo de 100 - 170 °C, particularmente preferido en el intervalo de 120 - 150 °C.

Como se usa en la presente, el término "(met)acrilato" denota tanto "acrilato" como "metacrilato" y el término "(met)acrílico" denota tanto "acrílico" como "metacrílico".

40 En una modalidad preferida, el monómero A se selecciona de metilo, etilo, butilo, isobutilo, propilo, octilo, decilo, 2-etilhexil ésteres de ácido acrílico y/o metilo, etilo, butilo, isobutilo, propilo, octilo, decilo, 2-etilhexil ésteres de ácido metacrílico.

En una modalidad particular preferida adicional de la invención, los monómeros A y B se seleccionan de metacrilato de metilo o estireno para A y ácido (met)acrílico para B.

En una modalidad preferida adicional, la composición de recubrimiento de papel comprendía 45 a 75 % en peso de unidades de al menos un monómero A, 25-55 % en peso de unidades de monómero B y 0-5 % en peso de unidades de monómero C.

50

45

La presente invención se refiere, además, a un método para producir un papel o cartón recubierto que comprende: recubrir al menos un lado de un papel base con una composición de recubrimiento que comprende un polímero soluble en álcali preparado por polimerización de al menos un monómero A y al menos un monómero B, en donde el monómero A se selecciona del siguiente grupo:

55

60

- alquilésteres de ácido acrílico,
- alquilésteres de ácido metacrílico
- estireno, metilestireno,
- acrilonitrilo,
- acetato de vinilo,
 - acrilato de 2-hidroxialquilo,

y el monómero B se selecciona del siguiente grupo:

- 65 ácido acrílico,
 - ácido metacrílico,

- ácido itacónico
- (met)acrilamida

- y opcionalmente, un monómero adicional C, para producir una capa con un peso de 1 a 30 g/m², preferentemente, de 2 a 20 g/m², especialmente preferido de 3 a 10 g/m², en donde el recubrimiento tiene un espesor en el intervalo de 0,1 a 30 μm, preferentemente, de 1 a 10 μm.
- El polímero soluble en álcali puede prepararse mediante diversos procesos conocidos en la técnica, lo que incluye polimerización en solución, suspensión y emulsión. Un proceso preferido es la polimerización en emulsión acuosa que puede requerir el uso de uno o más tensioactivos para emulsionar los monómeros y para mantener el polímero obtenido en una condición estable y dispersa. Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos y mezclas de estos, mediante el uso de 0,1 a 10 % en peso de tensioactivo basado en el peso de los monómeros totales.
- Los agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, sulfatos de alcoholes grasos alcalinos, tales como laurilsulfato de sodio; sultanatos de arilalquilo, tales como sultanato de isopropilbenceno de potasio; alquil sulfosuccinatos alcalinos, tales como octil sulfosuccinato de sodio; y sulfatos o sultanatos de arilalquilpolietoxietanol alcalino, tales como t-octilfenoxipolietoxietil sulfato de sodio, que tiene de 1 a 30 unidades de oxietileno.
- Los agentes dispersantes no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, alquil fenoxipolietoxietanoles, que tienen grupos alquilo de 7 a 18 átomos de carbono y de 6 a 60 unidades de oxietileno tales como, por ejemplo, heptil fenoxipolietoxietanoles; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico o mezclas de ácidos tales como los que se encuentran en aceites altos que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes de octilo, decilo, laurilo o cetilo que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga o ramificada tales como dodecilamina, hexadecilamina y octadecilamina, que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; y copolímeros de bloques de secciones de óxido de etileno combinados con una o más secciones de óxido de propileno hidrófobas.
- 30 Los polímeros de alto peso molecular tales como almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico, pueden usarse como estabilizadores de emulsión y coloides protectores.
 - Para las modalidades de la presente descripción, la composición de recubrimiento de papel se aplica sobre al menos una de una primera y/o segunda superficie principal de un papel base antes de un eventual proceso de calandrado. El papel base puede ser una amalgama seca de fibras que pueden incluir, al menos en parte, fibras vegetales y/o de madera, tales como celulosa, hemicelulosas, lignina y/o fibras sintéticas. Como se aprecia, pueden incluirse otros componentes en la composición de papel base del papel y/o cartón.
- La composición de recubrimiento de papel puede aplicarse al papel base mediante el uso de varias técnicas de recubrimiento diferentes. Los ejemplos de estas técnicas incluyen varilla, varilla ranurada, recubrimiento de cortina, cuchilla rígida, rodillo aplicador, fuente, chorro, permanencia corta, troquel ranurado, cuchilla doblada, cuchilla de bisel, cuchilla de aire, barra, fotograbado, prensa de encolado (convencional o dosificadora), técnicas de aplicación por pulverización. Además, son posibles otras técnicas de recubrimiento.
- En una modalidad, se aplican una o más capas de la composición de recubrimiento de papel en al menos un lado del papel base. En una modalidad, se aplican una o más capas de la composición de recubrimiento de papel mediante el uso de una prensa de película, o una técnica de recubrimiento de varilla y/o cuchilla rígida. El peso total del recubrimiento seco aplicado es de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 g/m², y en una modalidad adicional de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 g/m², especialmente preferido de 3 a 10 g/m².
 - En una modalidad, el recubrimiento puede aplicarse a ambos lados del papel base para asegurar que las imágenes impresas en ambos lados de la hoja de impresión tengan una calidad comparable. En una modalidad, la composición de recubrimiento de papel puede aplicarse como una sola capa al papel base.
- El recubrimiento tiene un espesor en el intervalo de 0,1 a 30 μ m, en particular de 1 a 10 μ m.
 - La(s) capa(s) de la composición de recubrimiento de papel se seca(n) a continuación. El secado de la composición de recubrimiento de papel puede lograrse por convección, conducción, radiación y/o sus combinaciones.
- Además, el papel recubierto puede incluir, además, un recubrimiento base entre el papel base y el recubrimiento de la presente descripción. Como se usa en la presente, un "recubrimiento base" se refiere a un recubrimiento base pigmentado o no pigmentado que puede depositarse por debajo de la composición de recubrimiento de papel de la presente descripción y puede incluir un aglutinante.

La capa de recubrimiento base se aplica al papel base antes de la aplicación de la composición de recubrimiento de papel. La capa de recubrimiento base se aplica de manera similar a la composición de recubrimiento de papel como se describe en la presente descripción, y puede aplicarse en una o más capas.

- El papel base con su recubrimiento de la composición de recubrimiento de papel puede entonces calandrarse. Como se usa en la presente, "calandrado" se refiere a una amplia gama de operaciones diferentes en las que se usan múltiples rodillos para procesar el papel recubierto a través de una o más zonas de contacto. Los ejemplos de dichos procesos de calandrado dentro o fuera de la máquina pueden incluir, pero no se limitan a, calandrado de una sola zona de contacto, calandrado caliente/blando, calandrado de múltiples zonas de contacto, calandrado de zona de contacto extendida y procesos de súper calandrado. Los rodillos de la calandria pueden hacerse de una variedad de materiales. Por ejemplo, los rodillos pueden formarse de metal (por ejemplo, acero), tener una cubierta polimérica y/o una cubierta de algodón, donde los diferentes rodillos pueden tener diferentes diámetros y recubrimientos opcionales.
- Como se aprecia, el efecto de los procesos de calandrado sobre las propiedades del papel recubierto depende de la temperatura de las superficies de los rodillos, la velocidad de funcionamiento, las propiedades elásticas de los rodillos y la carga lineal entre los rodillos, entre otros.

La temperatura de funcionamiento oscila entre aproximadamente 20 - 300 °C. En una modalidad adicional, la temperatura de funcionamiento del rodillo puede ser de 90 °C a aproximadamente 150 °C (es decir, cuando no se añade calor a los rodillos del proceso de calandrado). Por lo tanto, durante un proceso de calandrado, el recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento de papel puede experimentar una deformación permanente, mientras que el papel base experimenta una compactación mínima (es decir, deformación permanente), si es que la experimenta, durante el proceso de calandrado. Como resultado, las propiedades de resistencia del papel base pueden conservarse esencialmente a la vez que aún se alcanzan las propiedades superficiales deseadas del papel (por ejemplo, brillo y suavidad) a partir del proceso de calandrado.

Debido a que el recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento de papel es tan altamente compresible con relación al papel base, existe una mayor flexibilidad en las condiciones de funcionamiento del proceso de calandrado (por ejemplo, la presión de la zona de contacto, la temperatura de funcionamiento del calandrado, el tipo de calandrado, la velocidad de calandrado, dureza del rodillo) para lograr las características deseadas de papel recubierto (por ejemplo, suavidad, rigidez, volumen, brillo, etcétera).

La composición de recubrimiento de papel puede aplicarse a diversos sustratos, lo que incluye papel tal como de grados sin pasta mecánica y de pasta de madera; cartón; etiquetas; productos de papel usados para periódicos, anuncios, carteles, libros o revistas; y sustratos de construcción tales como papel de pared, tablero de pared o placa de cielorraso.

Ejemplos

20

25

30

35

45

50

55

40 La prueba de rigidez se realizó con un probador de flexión Lorenzen & Wettre (electricidad de 110-240 V CA), suministro seco de aire comprimido (4 bares).

Definiciones usadas:

Resistencia (resistencia a la flexión): La resistencia a la flexión es la resistencia medida a una deflección. Las lecturas están en unidades de Nm.

Rigidez: La rigidez del papel es su capacidad para resistir una fuerza de flexión aplicada. La rigidez se da en mNm.

La rigidez a la flexión se calcula con la resistencia a la flexión. Los valores se calculan automáticamente con el dispositivo.

 $S_b = 60^*F^*L^2 / \pi^*a^*b$

S_b = Rigidez a la flexión, mNm

F = Fuerza de flexión, N L = Longitud de flexión, mm a = Ángulo de flexión, grados

60 b = Ancho de muestra, mm

Ejemplo comparativo 1 (almidón)

En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 1500 g de agua desionizada y 500 g de un almidón natural. El pH se ajustó a 7, se añaden 0,4 g de enzima (amilasa) y esta carga inicial se calentó a 80 °C, con agitación durante 15 minutos.

A continuación, la temperatura se incrementó a 90 °C y se añadieron 6 g de solución de ZnSO₄ al 10 % para detener la acción enzimática.

5 Esta solución de almidón se diluyó después al 16 %.

La caracterización de la solución resultante en términos de contenido de sólidos (SC) se proporciona a continuación:

SC = 16 %

10

Ejemplo comparativo 2 (copolímero de estireno/acrílico estándar con T_g de aproximadamente 60 °C) En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 433 g de agua desionizada y 3 g de una solución de tensioactivo (laurilsulfato al 30 %) y esta carga inicial se calentó a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

15 Corriente de alimentación I:

5 g de peroxodisulfato de amonio, 62 g de agua desionizada

20 Corriente de alimentación II:

583 g de estireno, 266 g de acrilato de butilo, 10 g de ácido metacrílico,

11 g de solución tensioactiva (laurilsulfato al 30 %),

384 g de agua desionizada.

Después de alcanzar una temperatura interna de 80 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se dosificaron continuamente durante el transcurso de 4 horas, con inicio simultáneo, en el lote de polimerización a través de dos puertos de alimentación separados, esta adición se realiza con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 235 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

35

25

30

La caracterización del copolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (T_g) se proporciona a continuación:

SC = 44 %

40

$$T_g = 60 \, ^{\circ}C$$

Ejemplo comparativo 3 (homopolímero de metacrilato de metilo, Tg final = aproximadamente 120 °C)

45 En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 740 g de agua desionizada y 419 g de una solución al 25 % de copolímero de estireno - ácido acrílico, y esta carga inicial se calentó a 85 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

Corriente de alimentación I:

50

385 g de metacrilato de metilo Corriente de alimentación II:

Corriente de alimentación II:

55

60

1,9 g de peroxodisulfato de amonio

136 g de agua desionizada

Después de alcanzar una temperatura interna de 85 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se dosificaron continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio simultáneo, en el lote de polimerización a través de dos puertos de alimentación separados, esta adición se realiza con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 318 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

La caracterización del homopolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (Tg) se proporciona más abajo:

SC = 25 %

5

 $T_g = 120 \, ^{\circ}C$

Ejemplo comparativo 4 (homopolímero de estireno, T_a final = aproximadamente 120 °C)

10 En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 740 g de agua desionizada y 419 g de una solución al 25 % de copolímero de estireno - ácido acrílico, y esta carga inicial se calentó a 85 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

Corriente de alimentación I:

15

385 g de estireno

Corriente de alimentación II:

20 1,9 g de peroxodisulfato de amonio

136 g de agua desionizada

Después de alcanzar una temperatura interna de 85 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se dosificaron continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio simultáneo, en el lote de polimerización a través de dos puertos de alimentación separados, esta adición se realiza con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 318 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

30

25

La caracterización del homopolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (Tg) se proporciona a continuación:

SC = 25 %

35

 $T_g = 120 \, ^{\circ}C$

Ejemplo comparativo 5 (copolímero acrílico soluble con T_g = 60 °C)

40 En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo, se cargaron 735 g de agua desionizada y 45 g de una solución de tensioactivo (laurilsulfato al 30 %) y esta carga inicial se calentó a 75 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

Corriente de alimentación I:

45

1,6 g de peroxodisulfato de amonio 14 g de agua desionizada

Corriente de alimentación II:

50

0,2 g de metabisulfito de sodio 9 g de agua desionizada

Corriente de alimentación III:

55

407 g de acrilato de etilo, 176 g de ácido metacrílico,

20 g de solución de tensioactivo (laurilsulfato al 30 %)

272 g de agua desionizada.

60

65

Después de alcanzar una temperatura interna de 75 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se añadieron en el reactor y, después, la corriente de alimentación III se dosificó continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio en el lote de polimerización, esta adición tiene lugar con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 320 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos.

Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

La caracterización del copolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (T_q) se proporciona a continuación:

SC = 29 %

 $T_q = 60 \, ^{\circ}C$

10

Ejemplo 1 (Copolímero a base de metacrilato de metilo soluble con T_q= 100 °C)

En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 892 g de agua desionizada y 16 g de laurilsulfato y esta carga inicial se calentó a 75 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

15

Corriente de alimentación I:

1,8 g de peroxodisulfato de amonio 15 g de agua desionizada

20

Corriente de alimentación II:

0,2 g de metabisulfito de sodio 10 g de agua desionizada

25

30

35

40

55

Corriente de alimentación III:

107 g de acrilato de etilo, 204 g de ácido metacrílico, 360 g de metacrilato de metilo, 6 g de laurilsulfato, 330 g de agua desionizada.

Después de alcanzar una temperatura interna de 75 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se añadieron en el reactor y, después, la corriente de alimentación III se dosificó continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio en el lote de polimerización, esta adición tiene lugar con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 47 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

La caracterización del copolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (T_g) se proporciona a continuación:

45 SC = 35 %

 $T_g = 105$ °C

Ejemplo 2 (Copolímero a base de metacrilato de metilo soluble con T_g = 120 °C) En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 892 g de agua desionizada y 16 g de laurilsulfato y esta carga inicial se calentó a 75 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

Corriente de alimentación I:

1,8 g de peroxodisulfato de amonio 15 g de agua desionizada

Corriente de alimentación II:

60 0,2 g de metabisulfito de sodio 9 g de agua desionizada

Corriente de alimentación III:

65 54 g de acrilato de etilo, 204 g de ácido metacrílico, 421 g de metacrilato de metilo, 6 g de laurilsulfato, 334 g de agua desionizada.

Después de alcanzar una temperatura interna de 75 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se añadieron en el reactor y, después, la corriente de alimentación III se dosificó continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio en el lote de polimerización, esta adición tiene lugar con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 47 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos.

Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

La caracterización del copolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (T₀) se proporciona a continuación:

15

$$SC = 35 \%$$

$$T_q = 120 \, ^{\circ}C$$

20 Ejemplo 3 (copolímero a base de estireno soluble con T_g = 120 °C)

En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 890 g de agua desionizada y 16 g de laurilsulfato y esta carga inicial se calentó a 75 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

25 Corriente de alimentación I:

1,8 g de peroxodisulfato de amonio 15 g de agua desionizada

30 Corriente de alimentación II:

0,2 g de metabisulfito de sodio 10 g de agua desionizada

35 Corriente de alimentación III:

50 g de acrilato de etilo, 200 g de ácido metacrílico, 420 g de estireno, 6 g de laurilsulfato, 330 g de agua desionizada.

Después de alcanzar una temperatura interna de 75 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se añadieron en el reactor y, después, la corriente de alimentación III se dosificó continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio en el lote de polimerización, esta adición tiene lugar con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 46 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 µm.

50

40

45

La caracterización del copolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (T_g) se proporciona a continuación:

$$SC = 35 \%$$

55

$$T_g = 120$$
 °C

Ejemplo 4 (Copolímero a base de metacrilato de metilo soluble con T_g = 150 °C)

60 En un reactor de 2 l con agitador y condensador de reflujo se cargaron 892 g de agua desionizada y 16 g de laurilsulfato y esta carga inicial se calentó a 75 °C, en atmósfera de nitrógeno, con agitación.

Corriente de alimentación I:

1,8 g de peroxodisulfato de amonio 15 g de agua desionizada

Corriente de alimentación II:

0,2 g de metabisulfito de sodio 10 g de agua desionizada

Corriente de alimentación III:

5

25

40

45

50

55

26 g de acrilato de etilo,
10 204 g de ácido metacrílico,
448 g de metacrilato de metilo,
6 g de laurilsulfato,
330 g de agua desionizada.

Después de alcanzar una temperatura interna de 75 °C, la corriente de alimentación I y la corriente de alimentación II se añadieron en el reactor y, después, la corriente de alimentación III se dosificó continuamente durante el transcurso de 3 h 30, con inicio en el lote de polimerización, esta adición tiene lugar con agitación y con retención de la temperatura de reacción. Se usaron 47 g de agua desionizada para enjuagar las bombas. Después del final de ambas corrientes de alimentación, se permitió que la reacción continuara a la temperatura de reacción durante 25 minutos.

Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro con un tamaño de malla de 160 μm.

La caracterización del copolímero resultante en términos de contenido de sólidos (SC) y temperatura de transición vítrea (T_g) se proporciona a continuación:

SC = 35 %

 $T_g = 149$ °C

30 Ejemplo 5 de acuerdo con la invención (copolímero a base de metacrilato de metilo soluble con T_g = 150 °C + almidón, 50/50)

La solución de almidón del ejemplo comparativo núm. 1 se diluye hasta un contenido de sólidos final de 12 %.

La dispersión polimérica del ejemplo 4 se solubiliza y se diluye hasta un contenido de sólidos final de 12 %.

Estas 2 soluciones se mezclan juntas con una relación de 50/50.

La caracterización de la solución resultante en términos de contenido de sólidos (SC) se proporciona a continuación:

SC = 12 %

La tabla 1 muestra las características de los productos.

Ejemplo	Polímero	T _g [°C]	Contenido de sólidos [%]
Comp. Ej. 1	Almidón		55
Com. Ej. 2	Copolímero de acrílico/estireno estándar	60	44
Comp. Ej. 3	Homopolímero de metacrilato de metilo	120	25
Comp. Ej. 4	Homopolímero de estireno	120	25
Comp. Ej. 5	Copolímero acrílico soluble	60	29
1	Copolímero a base de metacrilato de metilo soluble	100	35
2	Copolímero de metacrilato de metilo soluble	120	35
3	Copolímero a base de estireno soluble	120	35
4	Copolímero de metacrilato de metilo soluble	150	35
5	Copolímero a base de metacrilato de metilo soluble + almidón	150	12

60 La tabla 2 proporciona la composición del recubrimiento aplicado sobre el papel base.

Ejemplos de aplicación:

Todos los polímeros descritos anteriormente se han aplicado sobre la superficie del papel, después de la neutralización con sosa cáustica y dilución (en la siguiente relación):

16

20

15

15

8

8

9

9

8

12

Ejemplos de Polímero del ejemplo Agua Almidón al 16 % Contenido seco del Productos aplicación [g] [g] recubrimiento [%] [g] 5 Α Comp. Ej. 1 200 В Comp. Ej. 2 90 110 С Comp. Ej. 3 120 80 D Comp. Ej. 4 120 80 10 Ε Comp. Ej. 5 56 144 F Ej. 1 46 154 G 54 146 Ej. 2 Н Ej. 3 54 146 15 Τ Ej. 4 46 154 J Ej. 5 35 90 75

25

La tabla 3 proporciona la mejora de la rigidez, que es la mejora medida en comparación con el papel no recubierto. (A una dosis de 1 gramo de tratamiento por m²) 20

Ejemplos de aplicación	Α	В	С	D	Е	F	G	Н	I	J
Mejora de rigidez [%]	+ 16	+ 6	+ 7	+ 6	+ 5	+ 20	+ 30	+ 29	+ 42	+ 30

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de recubrimiento de papel para mejorar la rigidez del papel o cartón, que comprende un polímero soluble en álcali preparado por polimerización de al menos un monómero A y al menos un monómero B, en donde el monómero A se selecciona del siguiente grupo:
 - alquilésteres de ácido acrílico,
 - alguilésteres de ácido metacrílico
 - estireno, metilestireno,
 - acrilonitrilo,
 - acetato de vinilo.
 - acrilato de 2-hidroxialquilo,

y el monómero B se selecciona del siguiente grupo:

- ácido acrílico.
- ácido metacrílico
- ácido itacónico
- (met)acrilamida.

en donde la composición de recubrimiento de papel comprende de 10 a menos de 100 % en peso del polímero soluble en álcali y de 90 a más de 0 % en peso de un polímero soluble en agua adicional, y en donde el polímero soluble en agua se selecciona de almidón, éter de celulosa o carboximetilcelulosa o alcohol polivinílico.

20

25

5

10

15

- Composición de recubrimiento de papel de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero soluble en álcali comprende, opcionalmente, unidades adicionales de un monómero C, seleccionado del siguiente grupo:
 - metacrilato de glicidilo,
 - N-hidroxietil (met)acrilamida,
 - monómeros de dimetacrilato como dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de di-etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de di-propilenglicol, dimetacrilato de 4-metil-1,4-pentanodiol,
 - divinilbenceno, trivinilbenceno.

30

- 3. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con la reivindicación 1 o 2, en donde el monómero A se selecciona de metilo, etilo, butilo, isobutilo, propilo, octilo, decilo, 2-etilhexil ésteres de ácido acrílico y/o metilo, etilo, butilo, isobutilo, propilo, octilo, decilo, 2-etilhexil ésteres de ácido metacrílico.
- 4. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde los monómeros A y B se seleccionan de metacrilato de metilo o estireno para A y ácido acrílico o ácido metacrílico para B.
- 5. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero soluble en álcali comprende 40 a 80 % en peso de unidades de al menos un monómero A y 20 a 60 % en peso de unidades de al menos un monómero B.
 - 6. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero soluble en álcali comprende 0 a 5 % en peso de unidades de al menos un monómero C.

45

- 7. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento de papel comprende 20 a 80 % en peso del polímero soluble en álcali y 20 80 % de un polímero soluble en aqua adicional.
- 50 8. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la T_0 del polímero soluble en álcali es > 80 °C.
 - 9. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la Tg del polímero soluble en álcali es > 100 °C.

55

- 10. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de recubrimiento comprende además 0 a 10 % en peso de pigmentos.
- 11. Composición de recubrimiento de papel de conformidad con una o más de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento es al menos de 5 % hasta 30 %, preferentemente, de 8 a 15 %.
 - 12. Papel o cartón con una estructura de tres capas que comprende: una capa superior, una capa central y una capa inferior, en donde la capa central es papel o cartón y la capa superior y la capa inferior son un recubrimiento de conformidad con la reivindicación 1.

- 13. Papel o cartón de conformidad con la reivindicación 12, en donde la rigidez del papel o cartón recubierto se mejora en al menos un 18 %, preferentemente, al menos un 20 % en comparación con el papel no recubierto.
- 14. Un método para producir un papel o cartón recubierto que comprende:

recubrir al menos un lado de un papel base con una composición de recubrimiento que comprende un polímero soluble en álcali preparado por polimerización de al menos un monómero A y al menos un monómero B, en donde el monómero A se selecciona del siguiente grupo:

- alquilésteres de ácido acrílico,
- alquilésteres de ácido metacrílico
- estireno, metilestireno,
- acrilonitrilo,
- acetato de vinilo.
- acrilato de 2-hidroxialquilo,

y el monómero B se selecciona del siguiente grupo:

- ácido acrílico,
 - ácido metacrílico
 - ácido itacónico
 - (met)acrilamida

y opcionalmente otro monómero C, para producir una capa con un peso de 1 a 30 g/m², preferentemente, de 2 a 20 g/m², especialmente preferido de 3 a 10 g/m², en donde el recubrimiento tiene un espesor en el intervalo de 0,1 a 30 µm, preferentemente, de 1 a 10 µm.

15. Un método para producir un papel o cartón recubierto de conformidad con la reivindicación 14, en donde el recubrimiento se aplica a ambos lados del papel base.

25