



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 415**

51 Int. Cl.:
C09D 125/10 (2006.01)
D21H 19/58 (2006.01)
C09D 113/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02723055 .6**
96 Fecha de presentación : **15.01.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1354009**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

54 Título: **Dispersiones poliméricas acuosas bimodales.**

30 Prioridad: **17.01.2001 US 262160 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.07.2009

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Salminen, Pekka, J.;**
Lazarus, Etienne, R. y
Stollmaier, Friederike, T.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 323 415 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

Dispersiones poliméricas acuosas bimodales.

5 La presente invención se refiere a dispersiones de partículas de polímeros que tienen dos máximos distintos de la distribución del tamaño de las partículas (dispersiones bimodales) en las que la fracción de partículas pequeñas tiene un tamaño de partículas en el intervalo de nanómetros. La invención se refiere también a un proceso para producir estas dispersiones bimodales de látices de viscosidad baja y contenido alto de sólidos. También se refiere al uso de estas dispersiones de látices de contenido alto de sólidos como aglutinantes para la preparación de estucos para papel
10 que tienen baja viscosidad a cizalladura alta, contenido alto de sólidos, retención alta de agua y buena operatividad.

El papel se estuca frecuentemente para mejorar sus propiedades ópticas y de impresión. Por ejemplo, se emplean como estucos látices sintéticos o aglutinantes naturales, como proteínas o almidón, solos o como componentes de estucos pigmentados, para incrementar la resistencia y aptitud de impresión del papel. El uso de látices sintéticos
15 como aglutinantes se ha hecho popular debido a las propiedades deseables mostradas por los citados látices. En el estucado, se deben optimizar las propiedades del baño de estucado de acuerdo con el proceso de estucado y el uso deseado del papel estucado. El contenido de sólidos influye mucho en la operatividad del baño de estucado en la estucadora y en la viscosidad del baño y en su comportamiento de fluidez a tensiones variables de cizalladura en la estucadora. Los diversos componentes del baño de estucado determinan el contenido de sólidos obtenible a una viscosidad dada. Es deseable el mayor contenido posible de sólidos para economizar energía en el secado y mejorar la fijación del estuco. En la mayoría de los procesos de estucado también es importante la capacidad de retención de agua, esto es, la capacidad del baño de estucado de retener agua a pesar de la acción aspirante del papel base. Si la capacidad de retención de agua del baño de estucado es demasiado baja, aquél puede ser desgotado intensamente entre su aplicación e igualación.
20

Los estucos se aplican frecuentemente a materiales en forma de hoja continua, como papel, mediante el uso de estucadoras de alta velocidad. Por ejemplo, cuando se emplea una estucadora de cuchilla, se pueden variar las propiedades del estuco que se aplica al papel alterando el espesor o el ángulo de la cuchilla de la estucadora, la cantidad de presión aplicada a la cuchilla o la reología del propio estuco.
25

Es deseable que los látices que se aplican usando estucadoras estén compuestos de partículas discretas, estables y de movimiento libre, para no tener problemas en la operación de estucado. Sin embargo, cuando se somete a cizalladura alta una formulación de estucado que contiene un látex, por ejemplo, en una estucadora de cuchilla, la formulación puede exhibir un comportamiento de dilución o espesamiento por la cizalladura. Disminuyendo el contenido de sólidos se puede reducir el espesamiento por la cizalladura. Aunque una reducción de la cantidad de sólidos puede mejorar la operatividad de la formulación, la calidad del recubrimiento resultante puede quedar afectada negativamente por el bajo gramaje del recubrimiento o por una "introducción" excesiva del estuco en el papel. Es deseable tener mayor "fijación" del estuco sobre la superficie del papel para conseguir un papel que exhiba mejor calidad de impresión.
30

Las formulaciones de estucado que se pueden aplicar con contenidos de sólidos más altos facilitan la producción de recubrimientos de alta calidad. Típicamente se pueden obtener estucos con contenido alto de sólidos añadiendo pigmentos secos o suspensiones de pigmentos. Sin embargo, un látex con un contenido alto de sólidos reduce o elimina la necesidad de añadir pigmentos secos. Además, son deseables estucos con contenido alto de sólidos para incrementar velocidades de producción y reducir costes de energía. Las versiones de látices convencionales con contenido alto de sólidos tienen un uso limitado debido a la alta viscosidad resultante de la formulación de estucado a velocidades altas de cizalladura. Esto origina mala operatividad de estucadoras de cuchilla. Típicamente, una mala operatividad se caracteriza por formación de rayas o vetas en el recubrimiento, presión alta de la cuchilla o mal control del gramaje de recubrimiento (esto es, gramajes de recubrimiento muy altos y/o irregulares).
35

En las patentes de los Estados Unidos 4.474.860 y 4.567.099 se describen formulaciones con contenido alto de sólidos para estucar papel. Las formulaciones descritas comprenden un látex sintético bimodal del tipo de estireno/butadieno, con contenido alto de sólidos y que comprende dos distribuciones distintas del tamaño de las partículas. Se indica que estas formulaciones exhiben buena operatividad durante su aplicación con una estucadora de cuchilla. Sin embargo, sería deseable proporcionar una formulación para estucar papel que, además de las propiedades deseables antes descritas, exhibiera brillo alto de la hoja cuando se aplique al papel, brillo alto de la tinta después de imprimir el papel, porosidad alta y recepción alta de tinta cuando se aplique al papel y buena fuerza de unión. La patente canadiense 2.135.450 describe látices bimodales que tienen un contenido de sólidos relativamente bajo.
40

En vista de las deficiencias de la técnica anterior, particularmente en vista del deseo de proporcionar mejores formulaciones de estucado, sería muy deseable proporcionar una dispersión de un polímero (látex sintético) con contenido alto de sólidos que exhiba retención alta de agua y buena operatividad durante su aplicación con una estucadora de cuchilla.
45

La dispersión de partículas de polímero de acuerdo con la invención comprende por lo menos dos máximos distintos de la distribución del tamaño de las partículas, en la que los dos máximos están en el intervalo de 13 a 50 nm y de 90 a 140 nm, respectivamente, la relación ponderal de partículas pequeñas a partículas grandes es 10/90 a 40/60 y el contenido de sólidos es mayor que 55%.
50

ES 2 323 415 T3

En otro aspecto, la presente invención es una formulación con contenido alto de sólidos para estucar papel, formulación que comprende un medio acuoso que tiene disperso una carga o pigmento mineral finamente dividido y una dispersión bimodal de un polímero (látex) que tiene los dos máximos antes descritos de la distribución del tamaño de las partículas. La formulación de estucado de la presente invención puede tener un contenido de sólidos mayor que el contenido de sólidos de una formulación de estucado idéntica a la formulación de la invención excepto que contiene un látex monodisperso o multidisperso en lugar del látex de la presente invención y, como tal, puede tener una viscosidad en un intervalo amplio de velocidades de cizalladura menor que la de la formulación que contiene un látex monodisperso o multidisperso. Las partículas pequeñas de látex de la citada distribución del látex bimodal permiten un incremento del contenido de sólidos de la formulación de estucado porque contribuyen a una disminución de la viscosidad a cizalladura alta y a un incremento de la retención de agua de la formulación con respecto a una formulación que comprende un látex monodisperso de un tamaño de partículas similar al de la distribución de partículas grandes del látex bimodal. Sin embargo, los látices monodispersos con tales partículas pequeñas se pueden producir sólo con un contenido menor de sólidos y, por lo tanto, reducen los sólidos de la formulación de estucado. El componente de partículas grandes del látex de la invención es esencial para obtener un látex con un contenido alto de sólidos y con una viscosidad aceptable para su procesamiento, látex que añade una cantidad baja de agua a la formulación de estucado necesaria para conseguir un contenido alto de sólidos en la formulación de estucado. El tamaño de las partículas grandes debe estar en el intervalo descrito: un tamaño de partículas demasiado bajo puede limitar los sólidos del látex mientras que un tamaño de partículas demasiado grande puede incrementar la viscosidad a cizalladura alta.

La combinación de partículas grandes y pequeñas descritas en la invención es crítica para conseguir la dispersión de látex de contenido alto de sólidos combinada con un contenido alto de sólidos de la formulación de estucado.

Además, la presente invención proporciona procesos para la preparación de látices bimodales mezclando látices diferentes o controlando el proceso de polimerización por adición de partículas de siembra o tensioactivos adecuados.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para estucar papel, que comprende aplicar la formulación de esta invención al citado papel usando una estucadora. En otro aspecto, esta invención se refiere a un artículo estucado que comprende una hoja fibrosa estucada de modo continuo sobre por lo menos una de sus superficies con la formulación de esta invención.

El proceso de esta invención proporciona mejores composiciones de estucado con un contenido alto de sólidos y que tienen excelente retención de agua por lo que proporcionan papel de alta calidad. Además, el proceso de esta invención proporciona un método para aplicar fácilmente al papel recubrimientos con látex debido a la baja viscosidad, buena operatividad y buena reología a cizalladura alta proporcionadas por el látex bimodal. Para los fines de esta invención, el término “contenido alto de sólidos” se refiere a una formulación que comprende una fase dispersa y una fase continua, en la que la fracción volumétrica de la fase dispersa se aproxima al límite en el que la formulación no exhibe una viscosidad manejable. Igualmente, el término “látex con un contenido alto de sólidos” significa un látex que comprende partículas de polímero en cantidades tales que el citado látex se aproxima al límite en el que no exhibe una viscosidad manejable a cizalladura alta. Igualmente, el término “formulación de estucado con contenido alto de sólidos” significa una formulación de estucado que puede comprender sólidos, como aglutinantes, carbonatos, arcillas, látices sintéticos, etc. y que, en el caso de una formulación particular, contiene sólidos en cantidades tales que la formulación se aproxima a un límite en el que la citada formulación no exhibe una viscosidad manejable a cizalladura alta. El término “viscosidad no manejable” significa que una formulación es demasiado densa para ser manejada y usada en procedimientos estándar de estucado del papel, como es bien sabido por los expertos en la técnica de estucado del papel.

La dispersión bimodal de polímero de esta invención comprende partículas pequeñas del polímero y partículas grandes del polímero. La distribución del tamaño de las partículas de la dispersión se determina usando cromatografía hidrodinámica. El diámetro de las partículas pequeñas presentes en la concentración volumétrica mayor está en el intervalo de 13 a 50 nm, preferiblemente de 13 a 30 nm y lo más preferiblemente de 20 a 40 nm. El diámetro de las partículas grandes presentes en la concentración volumétrica mayor está en el intervalo de 90 a 140 nm y lo más preferiblemente de 110 a 140 nm. Para los fines de la presente invención, el término “máximos de la distribución del tamaño de las partículas” se refiere a los máximos de la curva de la concentración volumétrica de las partículas en función del diámetro de las partículas determinado usando cromatografía hidrodinámica.

El porcentaje en peso de las partículas grandes de polímero en la dispersión es superior al porcentaje en peso de las partículas pequeñas de polímero. En particular, la relación ponderal de partículas pequeñas a partículas grandes está en el intervalo de 10/90 (0,11) a 40/60 (0,67), preferiblemente de 20/80 (0,25) a 35/65 (0,54) y lo más preferiblemente de 24/76 (0,32) a 30/70 (0,43). Una relación muy conveniente es 27/73.

Las partículas de polímero de esta invención se preparan, por ejemplo, por polimerización en emulsión a partir de combinaciones de monómeros de modo que las partículas resultantes tengan propiedades adhesivas suficientes, por ejemplo, para aplicaciones de estucado del papel. Prácticamente se puede emplear cualquier dispersión de polímero (látex) que se pueda usar como aglutinante del estucado del papel y que se pueda preparar con una distribución bimodal del tamaño de las partículas correspondiente a la descripción anterior. También es deseable que el látex sea carboxilado para incrementar su estabilidad coloidal y, por lo tanto, el grado de eficiencia de unión al papel y a pigmentos. Ejemplos de monómeros adecuados del tipo de ácidos carboxílicos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido fumárico. Típicamente, la temperatura mínima de formación de una película de la composición del látex es me-

nor que 30°C. En las patentes de los Estados Unidos 3.404.116 y 3.399.080 se describen monómeros representativos útiles para preparar látices de esta invención y métodos para preparar las partículas individuales separadas. Ejemplos de monómeros preferidos adecuados para preparar los látices de esta invención incluyen butadieno, estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, acrilatos de alquilos, acrilatos de hidroxialquilos, metacrilatos de alquilos, metacrilatos de hidroxialquilos, acrilamida y n-metilolacrilamidas. Látices especialmente preferidos incluyen látices modificados de estireno/butadieno como, por ejemplo, estireno/butadieno/ácido acrílico, estireno/butadieno/ácido acrílico/ácido itacónico, estireno/butadieno/acrilato de β -hidroxietilo/ácido acrílico, estireno/butadieno/acrilonitrilo/ácido acrílico, estireno/acrilato de n-butilo/ácido acrílico, metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo/ácido acrílico, acetato de vinilo/ácido acrílico, acetato de vinilo/acrilato de n-butilo/ácido acrílico, estireno/butadieno/metacrilato de metilo/ácido acrílico, estireno/butadieno/metacrilato de metilo/acrilonitrilo/ácido acrílico y/o estireno/acrilato de n-butilo/butadieno/ácido acrílico. En los látices antes mencionados se pueden emplear mezclas de ácidos carboxílicos.

La dispersión bimodal de polímeros de la invención se puede preparar mezclando dispersiones de polímeros que tengan cada una uno de los dos máximos deseados de la distribución del tamaño de las partículas. Alternativamente, se pueden preparar dispersiones bimodales (látices) por adición intermedia de un látex de siembra durante el proceso de polimerización en emulsión. Por ejemplo, se pueden preparar las partículas grandes y, simultáneamente o después de que se hayan formado las partículas grandes, se puede añadir el látex de siembra para proporcionar las partículas pequeñas de polímero. También es posible preparar el látex bimodal por polimerización en presencia de dos látices (de siembra) que contengan partículas de diámetros diferentes, como se describe en la patente de los Estados Unidos 4.456.726. La solicitud de Alemania Oriental 274.229 describe un proceso de preparación en el que se controla la distribución bimodal del tamaño de las partículas por la presencia de un emulsionante (tensioactivo). Este proceso se puede aplicar también a la presente invención. Si se desea, se puede concentrar cualquiera de las formulaciones de látices usando métodos bien conocidos por los expertos en la materia.

El proceso de esta invención ofrece una combinación de dos propiedades deseables: contenido alto de sólidos del látex y contenido alto de sólidos de las formulaciones de estucado con mejor viscosidad a las velocidades de cizalladura aplicadas. Es deseable que la operatividad de la formulación de estucado que contiene el látex sea buena para poder aplicarla fácil y eficazmente usando una estucadora, esto es, es deseable que la viscosidad de la formulación de estucado que contiene el látex sea baja a velocidades altas de cizalladura. Para los fines de esta invención, "cizalladura baja" significa velocidades de cizalladura menores que 5.000 mPa.s. Para los fines de esta invención, "cizalladura alta" significa velocidades de cizalladura mayores que 10.000 mPa.s. Esta baja viscosidad a velocidades de cizalladura altas se consigue generalmente empleando látices en un intervalo de partículas pequeñas. Sin embargo, también es deseable que el látex tenga un contenido alto de sólidos. Los látices con un contenido alto de sólidos están compuestos típicamente de partículas de tamaño relativamente grande que tienen una distribución ancha del tamaño de las partículas. Sin embargo, estas partículas grandes no tienden a moverse bien una con respecto a otra bajo condiciones de cizalladura alta y no proporcionan formulaciones de estucado con viscosidad aceptable a cizalladura alta. El látex bimodal de la presente invención exhibe viscosidad baja a cizalladura alta, incluso con un contenido alto de sólidos. Por otro lado, el látex bimodal de la presente invención permite la preparación de formulaciones de estucado con un contenido alto de sólidos y con un valor aceptablemente bajo de la viscosidad a cizalladura alta. Típicamente, el uso de un látex bimodal de la presente invención en una formulación de estucado origina una operatividad de estucado superior a la del correspondiente látex monodisperso de partículas grandes. Como resultado, con los látices bimodales se pueden usar formulaciones de estucado con mayor contenido de sólidos que las preparadas con el correspondiente látex monodisperso. Además, los látices bimodales de acuerdo con la presente invención proporcionan formulaciones de estucado que exhiben una operatividad de estucado (esto es, viscosidad baja a cizalladura alta) comparable o mejor que la de un látex convencional monodisperso de partículas pequeñas.

Además, las formulaciones de estucado del papel que contienen látices bimodales de esta invención proporcionan excelente retención de agua del estuco con lo que permiten la reducción o eliminación del aditivo de espesamiento/retención de agua usado en formulaciones normales de estucado del papel.

Las formulaciones de estucado, denominadas comúnmente en la técnica "baños de estucado", de esta invención comprenden un medio acuoso, una cantidad de una carga o pigmento mineral finamente dividido y un látex bimodal de la invención. Ejemplos de cargas o pigmentos minerales incluyen los conocidos en la técnica, como caolín, carbonato cálcico, dióxido de titanio, etc. La cantidad de pigmento empleado puede variar dependiendo de su densidad y de las propiedades de estucado deseadas. Típicamente, las formulaciones de estucado comprenden 100 partes de pigmento y 1 a 50, preferiblemente 2 a 20, más preferiblemente 8 a 14 partes en peso de látex bimodal. Cada uno de los componentes antes mencionados se mezcla en un medio acuoso para dar una formulación que contiene 60 a 75 por ciento en peso de sólidos. Típicamente, las formulaciones de estucado de esta invención contienen por lo menos 1 por ciento más que formulaciones que comprenden látices monodispersos o multidispersos que exhiben viscosidades comparables. El tamaño medio de partículas del pigmento está convenientemente en el intervalo de 1 a 3 μm . También se debe entender que se pueden añadir a la formulación de estucado otros aditivos conocidos en la técnica y que incluyen coaglutinantes, espesantes y adyuvantes de retención de agua. En la patente de los Estados Unidos 3.399.080 antes mencionada se describen estos aditivos.

El proceso de esta invención proporciona un método mejorado de aplicar al papel formulaciones de estucado que comprenden, por ejemplo, como aglutinante, un látex. Lo más deseablemente, las composiciones de estucado descritas en la presente memoria se aplican al papel mediante estucadoras, como estucadoras de cuchilla, descritas en "Coating Equipment and Processes", O. L. Booth, Lookwood Publishing Co., Inc., 1970. Otros métodos para aplicar

ES 2 323 415 T3

composiciones de estucado al papel pueden incluir el uso de otro tipo de estucadoras, como estucadoras de cuchilla de aire, estucadoras de cilindros, estucadoras de rodillos y estucadoras de prensa encoladora, descritas en la referencia antes mencionada y usadas ampliamente en la industria de estucado del papel.

5 En particular se ha observado que las formulaciones de estucado que comprenden las composiciones de látices con contenido alto de sólidos de la presente invención exhiben excelente operatividad con estucadoras de película de alta velocidad. Con estucadoras de película de alta velocidad los dos problemas dominantes en cuanto a su operatividad son la formación de neblina y salpicaduras. Las gotitas del baño de estucado que se forman a la salida de la zona de contacto originan una neblina. Por otro lado las salpicaduras del rodillo es el defecto de operatividad observado en el rodillo dosificador. Usualmente, la formación de neblina se puede reducir incrementando el contenido de sólidos de la formulación de estucado pero, entonces, se debe incrementar la presión del rodillo y aumentarán las salpicaduras. Por otro lado, se pueden reducir las salpicaduras disminuyendo el contenido de sólidos de la formulación de estucado, pero esto incrementa la formación de neblina. Se ha observado una combinación excepcional de poca formación de neblina y pocas salpicaduras cuando se usan formulaciones de estucado que comprenden las composiciones de látices con contenido alto de sólidos de esta invención.

Los látices bimodales de la invención se emplean ventajosamente como estucos excelentes para papel. Particularmente interesantes son las aplicaciones en las que formulaciones con contenido alto de sólidos son útiles para la producción de papel de mucho brillo y gran calidad. El papel estucado con las formulaciones con contenido alto de sólidos que comprenden las composiciones de látices con contenido alto de sólidos de esta invención exhiben mayor brillo de la hoja, mayor fuerza de unión y menor rechazo de la tinta en comparación con papel estucado con una formulación que comprenda un látex monodisperso del mismo tamaño de partículas como fracción de partículas grandes del látex bimodal. Adicionalmente, los látices de la invención también se pueden emplear en una amplia diversidad de aplicaciones finales como, por ejemplo, en formulaciones de recubrimiento como pinturas, como impregnantes y en composiciones adhesivas. En estos casos, los látices bimodales se emplean convenientemente de acuerdo con procedimientos y técnicas conocidas empleadas convencionalmente con otros tipos de látices en el tipo seleccionado de aplicación final.

Con el fin de ilustrar la presente invención se dan los ejemplos siguientes que no deben ser considerados como limitativos de su alcance. Los ejemplos comparativos (E.C.) no representan realizaciones de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. Las propiedades físicas mencionadas en los ejemplos se determinaron de acuerdo con los métodos siguientes:

Viscosidad Brookfield

35 La viscosidad Brookfield se midió usando un viscosímetro Brookfield RVT (disponible de Brookfield Engineering Laboratories Inc., Stoughton, Massachusetts, Estados Unidos) a 23°C. Para la medición, se vertieron 600 ml de la dispersión o del baño de estucado en un vaso de 1.000 ml y se midió la viscosidad a velocidades del eje de 20, 50 y 100 rpm.

Viscosidad Haake

40 La viscosidad Haake se midió con un Rotovisco RV20 provisto de controlador RC20 y cabeza de medición SVSP (disponible de Haake GmbH, Karlsruhe) a 23°C a una velocidad de cizalladura en el intervalo de 200 a 4.500 s⁻¹.

Viscosidad a cizalladura alta ACAV

45 La viscosidad a cizalladura alta se midió con un viscosímetro capilar suministrado por ACA (Finlandia). El baño de estucado se cargó en un cilindro y se presó a través de un capilar con un émbolo. Antes de la medición se fijó la velocidad de cizalladura y ésta originó un flujo definido a través del capilar. Se midió la presión necesaria para conseguir el flujo. En este estudio, los capilares tenían un diámetro de 0,4 mm y una longitud de 50 mm. La presión máxima de 350 atm permitió estudiar la viscosidad hasta una velocidad de cizalladura de 1.500.000 s⁻¹.

Desgote ABO (AAGWR)

55 El índice de desgote se midió con un dispositivo desgotador AAGWR de ABO Akademi. Una muestra de 10 ml de la composición de estucado se cargó en un cilindro y se presurizó durante 1,5 minutos con una presión de 1 bar. El filtrado acuoso pasó una membrana Nucleopore 1113 de 5 μm y fue absorbido por un papel cromatográfico Whatman número 17. La cantidad de agua absorbida por el papel cromatográfico se expresó en gramos de agua absorbida por metro cuadrado de papel.

60 El índice de desgote es una medida de la capacidad de retención de agua de la composición de estucado bajo presión. Índices altos indican una capacidad baja de retención de agua bajo las condiciones de estucado y pueden originar deficiencias de operatividad.

65

ES 2 323 415 T3

Porcentaje de pérdida de blancura K&N

Este ensayo mide la capacidad de la superficie de un papel de absorber tintas de impresión. El ensayo se realizó con un instrumento Elrepho 2000.

Se aplicó tinta K&N con una espátula metálica sobre la mitad inferior de una tira de ensayo de papel estucado. Después de 2 minutos de tiempo de penetración, se eliminó la tinta con papel tisú. Se midió después la blancura en las dos zonas de la tira del papel de ensayo, esto es, la zona con tinta y la zona sin tinta. Para obtener el porcentaje de pérdida de blancura K&N, se restó la blancura de la zona con tinta de la blancura de la zona sin tinta (blancura original) y el resultado se dividió por la blancura original y se multiplicó por 100.

Resistencia al arrancado en seco (IGT)

El ensayo midió la capacidad de un papel de aceptar la transferencia de tinta sin rotura de su superficie. El ensayo se realizó con un medidor de la aptitud de impresión del tipo A2, disponible comercialmente de IGT Reptest BV. Se imprimieron tiras de papel estucado (22 x 4 mm) con discos de aluminio entintados, a una presión de impresión de 36 N, con un sistema de accionamiento de péndulo y la tinta de ensayo (roja) de viscosidad alta de Reptest BV. Después de haberse completado la impresión, se observó con un estereomicroscopio la distancia a la que el recubrimiento empieza a dañarse. La distancia observada se transfirió después a una curva de velocidad IGT y se leyeron las velocidades en cm/s en la curva de accionamiento usada.

Velocidades altas indican resistencia alta al arrancado en seco.

Arrancado nuevo en húmedo

Este ensayo mide la producción de roturas en presencia de agua introducida en el proceso de impresión.

Se dividieron dos tiras de ensayo de papel estucado en tres secciones iguales. Se humedeció la sección central de una tira con 12 mm³ de agua. Se imprimió después esta tira con una tinta de ensayo disponible comercialmente con el nombre comercial Huber Rupfestfarbe número 3 y designada "impresión original". Después, se hizo una impresión secundaria sobre la segunda tira de papel, que se designó "impresión secundaria". Se midieron las densidades de las dos tiras de papel con un densitómetro usando un filtro rojo. El densitómetro fue uno disponible comercialmente de Gretag. Se midieron las densidades en: (A) las posiciones laterales de la impresión original (sin agua), (B) la posición central de la impresión original (con agua), (C) la posición lateral de la impresión secundaria (sin agua) y (D) la posición central de la impresión secundaria. El arrancado en húmedo se calculó usando la ecuación siguiente:

$$\text{Transferencia de tinta (\%)} = X = (B/A) \times 100$$

$$\text{Rechazo de tinta (\%)} = Y = [(100 - D - X \cdot C)/(100 \times A)] \times 100$$

$$\text{Arrancado en húmedo (\%)} = Z = 100 - X - Y.$$

Rechazo de la tinta

El rechazo de la tinta se ensayó con un medidor de la aptitud de impresión Pruefbau. Se aplicó un exceso de agua sobre la superficie del papel y se imprimió el papel con una tinta disponible con el nombre comercial Lorilleux 3800. Se midió la densidad de tinta de las superficies impresas, humedecidas y no humedecidas, usando un densitómetro de tinta Gretag. La diferencia de la densidad de tinta es una medida del rechazo de la tinta debido a insuficiente absorción de agua.

Secado de la tinta

El secado de la tinta se ensayó con un medidor de la aptitud de impresión Pruefbau. Se imprimieron tiras de papel con tinta disponible comercialmente bajo el nombre comercial Huber Wegschlagfarbe número 520068. Se aplicó una cantidad inicial de 250 mm³ a un rodillo distribuidor de tinta. Se entintó un disco impresor de acero hasta conseguir un volumen de tinta de 30 mm³ y, con el disco de acero entintado, se imprimió una tira de papel estucado. La velocidad de impresión fue 1,5 m/s y la presión de impresión 1.000N. Se hicieron impresiones secundarias en tiras estándar disponibles comercialmente de Scheuffelen bajo la designación Kunstdruckpapier APCO II/II, de 150 g/m², con un disco secundario de acero y una presión de 400 N. Se hicieron estas impresiones secundarias después de 15, 30, 60 y 120 segundos. Se midió la densidad de tinta de las impresiones secundarias usando un densitómetro de tinta Gretag. El valor obtenido es una medida de la velocidad de secado de la tinta.

Acumulación de tinta

La acumulación de tinta se ensayó con un medidor de la aptitud de impresión Pruefbau. Se imprimieron tiras de papel con una tinta disponible comercialmente bajo el nombre comercial Wegschlagfarbe número 520068. Se aplicó una cantidad inicial de 500 mm³ a un rodillo distribuidor de tinta. Se entintó un disco impresor de acero hasta conseguir un volumen de tinta de 60 mm³. Se montó una tira de papel estucado sobre una platina forrada de caucho

ES 2 323 415 T3

y se imprimió con el disco de acero entintado, a una velocidad de 1,5 m/s y a una presión de impresión de 800 N. Después de un tiempo de espera de 10 segundos, la tira de papel se volvió a imprimir usando un disco impresor de caucho vulcanizado que contenía también 60 mm³ de tinta, a una presión de impresión de 800 N. Se repitió este procedimiento hasta romper la superficie de la tira de papel estucado. El número de pasadas necesarias para la rotura de la superficie del papel estucado es una medida de la resistencia de la superficie del papel.

Brillo del papel

El brillo del papel se midió usando un instrumento Zehntner ZLR-1050 a un ángulo incidente de 75°. Para calibrar el instrumento se usó un estándar negro.

Brillo de la tinta

Se realizó el ensayo en una unidad impresora de ensayo Pruefbau con tinta roja Lorrilleux número 8588. Con un disco impresor de acero se aplicó una cantidad de 0,8 g/m² (o 1,6 g/m² respectivamente) de tinta sobre tiras de ensayo de papel estucado montadas en un formador largo forrado de caucho. La presión de aplicación de la tinta fue 1.000N y la velocidad 1 m/s. Las tiras impresas se secaron durante 12 horas a 20°C y 55% de humedad ambiente mínima. Se midió después el brillo con un instrumento Zehntner ZLR-1050 a un ángulo incidente de 75°.

Blancura ISO (UV)

La blancura ISO se midió con un espectrofotómetro Elrepho, de Zeiss. Se midió la luz reflejada de una longitud de onda de 457 nm.

El ensayo de estucado se realizó con un papel base de 80 g/m². El gramaje del recubrimiento fue 14 g/m² y el estuco se aplicó con una estucadora de cuchilla de laboratorio a una velocidad de 25 m/min usando una cuchilla de 0,3/76 mm a una presión de 6.895 Pa. El papel se secó a 180°C y se calandró a 80°C con una velocidad de la calandra de 20 m/min y una presión lineal de 180 N/m (2 líneas de contacto por cara).

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 a 3

En el ejemplo 1 y en los ejemplos comparativos 1 a 3 se prepararon composiciones de estucado mezclando los componentes siguientes:

100 partes de una dispersión de carbonato cálcico en la que el 90% de las partículas eran menores de 2 µm (Hydrocarb®90),

0,5 partes de carboximetilcelulosa (Finnfix®) y

12 partes de un látex monomodal (ejemplo comparativo 1) o de un látex bimodal (ejemplos comparativos 2 y 3 y ejemplo 1).

Para los fines de la presente invención, el término “tamaño de partículas” significa el tamaño medio de partículas en volumen, determinado usando cromatografía hidrodinámica. Se prepararon látices con tamaños de partículas de 20, 40 y 60 nm usando respectivamente 20, 4 y 1,4 partes en peso de laurilsulfato sódico (SLS), basado en 100 partes de monómero. Se sintetizaron látices con tamaños de partículas de 120 y 180 nm usando respectivamente 1,18 y 0,34 partes en peso, basado en 100 partes de monómero, de una semilla de poliestireno que tenía un tamaño de partículas de 27 nm. Se preparó un látex con un tamaño de partículas de 240 nm usando 1,5 partes en peso basado en 100 partes de monómero del látex preparado previamente de 60 nm.

Se prepararon mezclas que contenían 27% en peso de látices de partículas pequeñas y 73% en peso de látices de partículas grandes y se concentraron por evaporación del agua bajo vacío hasta conseguir una mezcla de 56% de sólidos.

En el ejemplo comparativo 1 se usó un látex monomodal comercial denominado DL920, con un tamaño de partículas de 140 nm, suministrado por Dow Europe S.A.

En la tabla 1 se indican los tamaños de partículas de los látices así como las viscosidades de las formulaciones de acuerdo con Brookfield, Haake y ACAV a diferentes velocidades de cizalladura. La relación ponderal de partículas pequeñas a partículas grandes de los látices bimodales es 27/73. Todas las formulaciones de estucado tienen un contenido de sólidos de 70,0% y sus pH se ajustaron a 9,0 con hidróxido sódico.

ES 2 323 415 T3

TABLA 1

Ejemplo	N°				1	
Ejemplo comparativo	N°		1	2	3	
Tamaño de las partículas (nm)			140	60/240	40/180	20/120
Brookfield	20 rpm	mPa·s	10.720	11.800	12.600	9.990
	100 rpm	mPa·s	2.800	3.040	3.320	2.620
Haake	1.000 l/s	mPa·s	175	166	218	156
	2.000 l/s	mPa·s	127	119	127	116
	4.000 l/s	mPa·s	99	92	100	93
ACAV	20.000 l/s	mPa·s	58	69	71	50
	100.000 l/s	mPa·s	58	71	63	48
	600.000 l/s	mPa·s	59	69	60	43
	900.000 l/s	mPa·s	56	66	57	40
Desgote ABO			178	142	114	95

Como se indica en la tabla 1, la combinación de desgote bajo y viscosidad baja a cizalladura alta (ACAV) sólo se puede conseguir con la dispersión de látex que tiene una distribución bimodal del tamaño de partículas siendo pequeñas ambas poblaciones de partículas (ejemplo 1). Ni los látices monodispersos ni los bimodales con distribuciones del tamaño conocidos de la técnica anterior muestran la combinación específica de viscosidad baja a cizalladura alta y desgote bajo.

La tabla 2 indica las propiedades de papel estucado con el látex de la presente invención (ejemplo 1) comparadas con las de papel estucado con un látex de buena fuerza de unión y buena aptitud de impresión, DL920 (ejemplo comparativo 1) (disponible comercialmente de Dow Europe S.A.). Las propiedades del papel estucado con la composición preparada con el látex del ejemplo 1 son muy comparables a las del papel estucado con la composición preparada con el látex del ejemplo comparativo 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 323 415 T3

TABLA 2

Ejemplo		E.C. 1	1
Brillo del papel a 75°	%	56	54
Brillo de la tinta	1,6 g/m ² (%)	88	89
Blancura ISO	%	97,0	97,0
Disminución	%	83,0	83,0
Pérdida de blancura K&N	%	8,4	8,1
Arrancado en seco IGT	cm/s	107	119
Arrancado nuevo en húmedo Tinta nº Huber 4	Transferencia de tinta (%)	83	87
	Rechazo de tinta (%)	17	10
	Arrancado en húmedo (%)	0	3
Secado de la tinta	Densidad después de 15 s	0,95	0,84
	Densidad después de 30 s	0,57	0,23
	Densidad después de 60 s	0,22	0,21
	Densidad después de 120 s	0,03	0,04
Acumulación de tinta	Pasadas hasta el fallo	10	9

Ejemplos 2 a 5

En los ejemplos 2 a 5 se indica la preparación de látices bimodales a partir de látices monomodales por iniciación de una segunda nucleación de partículas mediante la adición de un emulsionante (tensioactivo).

Se calentó a 85°C una carga inicial que contenía agua, 0,1 partes de Dowfax 2A1[®] [dodecildifeniloxidosulfonato sódico] y 0,72 partes de un látex de un polímero de estireno con un tamaño de partículas de 27 nm. Después, se añadió al reactor en un período de 170 minutos una corriente de monómeros que contenía 23,75 partes de estireno, 19,3 partes de butadieno, 2,3 partes de ácido acrílico y 3,25 partes de acrilonitrilo y 0,65 partes de t-dodecilmercaptano (como agente de transferencia de cadenas), seguida de la adición en 170 minutos de otra corriente de monómeros que contenía 25,15 partes de estireno, 19,3 partes de butadieno, 3,7 partes de ácido acrílico y 3,25 partes de acrilonitrilo y 0,65 partes de t-dodecilmercaptano.

Se añadió en continuo en 350 minutos una corriente que contenía 12 partes de agua, 1,3 partes de persulfato sódico, 0,5 partes de (lauril éter)sulfato sódico que contenía 10 moles de óxido de etileno por molécula, 0,42 partes de Dowfax 2A1[®] (Dowfax 2A1 es una marca comercial registrada de The Dow Chemical Company) y 0,2 partes de hidróxido sódico. Después de 170 minutos se inició la adición, en 30 minutos, de una corriente adicional que contenía 1 parte de agua y 2 ó 3 partes de laurilsulfato sódico (SLS) o Dowfax 2A1[®]. El contenido de sólidos del látex era 58,5 por ciento. Después de haberse completado la reacción, se incrementó el pH a 6 con hidróxido sódico y se redujo el contenido de monómeros residuales por destilación en vacío. Se midió la distribución del tamaño de las partículas por cromatografía hidrodinámica.

ES 2 323 415 T3

Los resultados se indican en la siguiente tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	2	3	4	5
Emulsionante	3 partes de SLS	2 partes de SLS	3 partes de 2A1	2 partes de 2A1
Tamaño de las partículas pequeñas (nm)	25	28	28	28
Tamaño de las partículas grandes (nm)	131	134	138	137
Relación partículas pequeñas/grandes	35/65	32/68	31/69	27/73
Sólidos del látex (%)	56,2	57,3	56,2	57,2
Viscosidad (50 rpm, pH 6)	604	750	167	636

Los látices bimodales de la presente invención muestran viscosidad Brookfield baja a contenido alto de sólidos.

Ejemplos 6 a 10

Se prepararon los ejemplos 6 a 10 de acuerdo con el procedimiento dado para los ejemplos 2 a 5, con las excepciones de que se usó un nivel de 4 partes de SLS para iniciar la segunda nucleación de partículas y que se varió el tiempo de alimentación del SLS. Además, los ejemplos 6 a 8 contenían 0,5 partes de ácido fumárico en la carga inicial. En la tabla 4 se dan las variaciones del tiempo de alimentación del SLS y las propiedades de los látices. En la tabla 5 se dan las propiedades de papel estucado obtenido con los ejemplos 6 a 10.

Se preparan composiciones de estucado mezclando los siguientes componentes:

60 partes de carbonato cálcico (Setacarb OG 8), suministrado por Omya

20 partes de caolín (Hydragloss 90), suministrado por Omya

0,5 partes de poli(alcohol vinílico) (PVOH 6/98), suministrado por Clariant, y

1,5 partes de blanqueante óptico (Blancophor P), suministrado por Bayer

con 11 partes de látex.

Se determinó el contenido de sólidos de cada formulación, que se da en la tabla 4. El pH de todas las formulaciones se ajustó a 8,5 con hidróxido sódico. En el ejemplo comparativo 4 se usó el látex comercial DL920 antes descrito. En comparación con el látex comparativo, todos los látices de la presente invención se pueden formular con un contenido alto de sólidos. Mostraron un desgote menor de los baños de estucado e, incluso con cargas de sólidos 1,1-2,1% mayores, mostraron viscosidades comparables o menores a cizalladura alta (véase la tabla 4: 69,4% de sólidos en el ejemplo comparativo 4 frente a 70,5-71,3% de sólidos en los ejemplos 6 a 10). Además del incremento de sólidos de la formulación, también se pueden preparar los látices con cargas mucho mayores de sólidos con viscosidad baja del látex, como se indica en la tabla 4 (viscosidad a 59% de sólidos).

ES 2 323 415 T3

TABLA 4

Ejemplo	N°	E.C. 4	6 (no de acuerdo con la invención)	7 (no de acuerdo con la invención)	8 (no de acuerdo con la invención)	9 (invención)	10 (invención)
Variación del tiempo de alimentación	min		185-205	185-220	200-220	160-190	180-200
Tamaño de las partículas (nm)		140 nm	23 nm: 23,5% 145 nm: 76,5%	19 nm: 20,2% 145 nm: 79,8%	19 nm: 16,5% 145 nm: 83,5%	19 nm: 13% 115 nm: 87%	16 nm: 10% 115 nm: 90%
Viscosidad Brookfield (20 rpm) a 59% de sólidos del látex, pH=6,0	cps	No posible*	2.550	2.310	1.670	2.390	2.075
Máximo de sólidos en la formulación (%)		69,4	70,6	70,9	70,8	71,5	71,1
Brookfield al máximo de sólidos de la formulación (mPa.s)	20 rpm	3.740	5.050	4.650	5.640	3.650	2.850
	100 rpm	1.200	1.540	1.608	1.984	1.205	1.122
Haake al máximo de sólidos de la formulación (mPa.s)	1.000 l/s	143,8	173,6	185,7	209,4	154,4	147,4
	2.500 l/s	111,6	124,0	140,4	149,0	119,7	113,3
	4.000 l/s	102,9	112,5	130,2	131,7	111,8	104,0
ACAV al máximo de sólidos de la formulación (mPa.s)	100.000 l/s	123	91,0	125,2	122,3	107,5	84,2
	300.000 l/s	110	95,6	122,3	121,2	110,9	88,5
	500.000 l/s	105	90,2	115,2	107,9	102,3	86,3
Desgote ABO		90,5	63,75	66,10	65,25	76,50	79,50

* No se puede alcanzar 59% de sólidos sin solidificar el látex

Como se describe en la tabla 5, cuando se usan los látices bimodales con contenido alto de sólidos, el papel muestra mejor brillo, mejor fuerza de unión y menor rechazo de la tinta en comparación con la formulación comparativa que contiene un látex monomodal de buena unión y aptitud de impresión.

ES 2 323 415 T3

TABLA 5

Ejemplo	N°	E.C. 4	6	7	8	9	10
Brillo del papel a 75°	%	75,8	77,8	77,4	77,5	76,6	76,1
Brillo de la tinta a 75°	1,6 g/m ² (%)	94,8	94,4	96,0	94,8	95,2	95,4
Pérdida de blancura K&N	%	5,15	5,10	3,81	5,02	4,20	4,10
Arrancado en seco IGT	cm/s	69,5	80	74	82	75	73
Arrancado nuevo en húmedo	Transferencia de tinta (%)	73	68	70	69	71	66
	Rechazo de tinta (%)	26	32	28	28	27	30
	Arrancado en húmedo (%)	1	0	2	3	2	4
Secado de la tinta	Densidad después de 15 s	0,35	0,29	0,38	0,40	0,27	0,20
	Densidad después de 30 s	0,05	0,03	0,07	0,07	0,06	0,04
	Densidad después de 60 s	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01
Rechazo de la tinta	%	36	18	28	29	24	23

Ejemplo 11 y Ejemplo comparativo 5

Se preparó el ejemplo 11 de acuerdo con el procedimiento dado para los ejemplos 2 a 5. Después de 170 minutos se inició la adición, en 30 minutos, de una corriente adicional que contenía 2 partes de Dowfax 2A1[®]. El látex final contenía 30% en peso de partículas que tenían un diámetro de 30 nm y 70% en peso de partículas con un diámetro de 140 nm. El látex tenía una viscosidad de 250 mPa.s a 57% de sólidos y un pH de 6,5.

En el ejemplo comparativo 5 se usó un látex monomodal (DL 966; disponible comercialmente de Dow Europe S.A.) que tenía buena operatividad en la estucadora de película.

Se prepararon baños de estucado mezclando 70 partes de carbonato cálcico finamente molido, 30 partes de caolín exfoliado, 0,5 partes de carboximetilcelulosa y 11,5 partes de látex. Se valoró en una escala de 1 a 10 la formación de neblina y salpicaduras, indicando los valores más bajos mejor comportamiento.

TABLA 6

	Formación salpicaduras	de	Formación de neblina
Ejemplo 11	1		2
Ejemplo Comparativo 5	4		5

El látex del ejemplo 11 mostró una excelente combinación de poca formación de neblina y salpicaduras en comparación con el látex monomodal.

ES 2 323 415 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión acuosa de partículas de polímero, que tiene por lo menos dos máximos distintos de la distribución del tamaño de las partículas y en la que los dos máximos están en el intervalo de 13 a 50 nm y de 90 a 140 nm, respectivamente, la relación ponderal de partículas pequeñas a partículas grandes es de 10/90 a 40/60 y el contenido de sólidos es mayor que 55%.
- 10 2. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los dos máximos distintos de la distribución del tamaño de las partículas están en el intervalo de 20 a 40 nm y de 110 a 140 nm, respectivamente.
- 15 3. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la relación ponderal de partículas pequeñas a partículas grandes está dentro del intervalo de 20/80 a 35/65.
- 15 4. La dispersión de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la relación ponderal de partículas pequeñas a partículas grandes está dentro del intervalo de 24/76 a 30/70.
- 20 5. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las partículas grandes y pequeñas tienen la misma composición.
- 20 6. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las partículas grandes y pequeñas tienen diferente composición.
- 25 7. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el contenido de sólidos es mayor que 58%.
- 25 8. La dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene una viscosidad Brookfield menor que 2.500 mPa.s a 20 rpm y a un contenido de sólidos mayor que 56%.
- 30 9. Una formulación que contiene una dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y que comprende además una carga o un pigmento.
- 35 10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el contenido de sólidos es mayor que 60% en peso.
- 35 11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el contenido de sólidos es mayor que 68% en peso.
- 40 12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el contenido de sólidos es mayor que 72% en peso.
- 40 13. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que el contenido de sólidos comprende 1 a 50 partes de partículas de polímero y 100 partes de la carga/pigmento.
- 45 14. Un proceso para la preparación de la dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende mezclar dos dispersiones que contienen las partículas grandes y pequeñas, respectivamente.
- 50 15. El proceso para la preparación de la dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las partículas pequeñas se generan en presencia de las partículas grandes durante la polimerización en emulsión de los monómeros deseados.
- 50 16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que los tamaños diferentes de las partículas se originan por adición secuencial de partículas de siembra.
- 55 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que se añaden simultáneamente partículas de siembra de tamaños diferentes.
- 55 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que durante la polimerización se añaden uno o más emulsionantes, en tiempos diferentes del progreso de la polimerización, generando así partículas de tamaños diferentes.
- 60 19. Uso de la dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o de la formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, para estucar papel.
- 60 20. Uso de la dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o de la formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, para estucar papel con una estucadora de película.
- 65 21. Un artículo estucado que comprende una hoja fibrosa estucada de modo continuo sobre por lo menos una de sus superficies con la dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o con la formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.