



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 438**

51 Int. Cl.:  
**D21H 19/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790782 .9**

96 Fecha de presentación : **23.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1685295**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54

Título: **Método de revestimiento de papel empleando una mezcla de una dispersión de polímero vinilaromático/acrílico con una dispersión de polímero vinilaromático/dieno.**

30

Prioridad: **27.10.2003 US 694576**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.10.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.10.2010**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Abundis, David, L.;**  
**Hayes, Peter, C. y**  
**Hostetler, Ronald, E.**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 347 438 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**

Método de revestimiento de papel empleando una mezcla de una dispersión de polímero vinilaromático/acrílico con una dispersión de polímero vinilaromático/dieno.

5

**Antecedentes de la invención**

Los revestimientos para papel se aplican a sustratos de papel, tales como papel y cartón, como un acabado para el papel. Los revestimientos para papel mejoran la capacidad de impresión del sustrato de papel en muchas operaciones de impresión. Más información acerca de los revestimientos para papel puede encontrarse en *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*, Editado por Dieter Urban *et al.*, Capítulo 4: Applications in the Paper Industry, de Jürgen Schmidt-Thommes *et al.*, pp. 75-101, Wiley-VCH, 2002, cuyo documento se incorpora aquí solo con fines de referencia.

10

15

No todas las composiciones de revestimiento para papel pueden mejorar de manera simultánea las múltiples propiedades del revestimiento para papel.

Sería deseable poder utilizar una composición de revestimiento para papel que pudiese mejorar propiedades seleccionadas en un revestimiento para papel.

20

*Estado de la técnica*

25

30

35

Ejemplos de látex polimérico vinilaromático/acrílico y de látex polimérico vinilaromático/dieno pueden encontrarse en la Patente US No. 5.846.381, la cual se incorpora aquí solo con fines de referencia. Igualmente, ejemplos de otros monómeros que pueden emplearse para formar estos polímeros, ejemplos de otros materiales utilizados en la reacción para preparar los polímeros y métodos de preparación de los polímeros, pueden encontrarse en la solicitud de Patente US No. US-A-2003/0195297, la cual se incorpora aquí solo con fines de referencia. Las solicitudes de Patente WO-A-01/32986 y US-A-200310152724 describen métodos de revestimiento de papel con una composición que comprende una mezcla de un polímero vinilaromático/acrílico y un polímero vinilaromático/dieno. La primera de estas dos solicitudes se refiere a una lámina de impresión revestida por fusión, por ejemplo para la impresión offset. Los revestimientos sobre recipientes de cartón descritos en la última solicitud citada anteriormente deberán ser, como allí se describe, aislantes y/o texturados para que los usuarios puedan manipularlos con un sentido de voluminosidad y capacidad de agarre. La DE-A-44 45 193 se refiere a papel o cartón con revestimientos imprimibles con propiedades de barrera a los gases y reivindica el uso posible de mezclas de polímeros de estireno-acrilato y estireno-butadieno.

35

**Resumen de la invención**

40

45

Un método que comprende: (I) proporcionar una composición; (II) aplicar la composición a un sustrato de papel; y (III) formar un revestimiento de papel sobre el sustrato de papel; en donde la composición comprende una mezcla de polímeros, en donde la mezcla de polímeros comprende un polímero vinilaromático/acrílico y un polímero vinilaromático/dieno, en donde el polímero vinilaromático/acrílico comprende un producto de reacción de vinilo aromático y un (met)acrilato de alquilo, y el polímero vinilaromático/dieno comprende un producto de reacción de vinilo aromático y un dieno conjugado, en donde, con respecto al peso de sólidos de todos los polímeros en la mezcla de polímeros, el polímero vinilaromático/acrílico está presente en la mezcla de polímeros en una cantidad de 50% a 95% aproximadamente y el polímero vinilaromático/dieno está presente en una cantidad de 5% a 50% aproximadamente, en donde el polímero vinilaromático/acrílico está presente en la mezcla de polímeros en una cantidad de 60 a 65% y la cantidad de vinilo aromático en el polímero vinilaromático/acrílico es de 5% a menos de 20% en peso aproximadamente.

50

**Descripción detallada**

50

Tal y como aquí se utilizan, los intervalos se emplean de forma taquigráfica para describir todos y cada uno de los valores que caen dentro del intervalo. Cualquier valor dentro del intervalo puede ser seleccionado como el final del intervalo.

55

60

65

La presente invención se refiere a un método que comprende: (I) proporcionar una composición; (II) aplicar la composición a un sustrato de papel; y (III) formar un revestimiento de papel sobre el sustrato de papel; en donde la composición comprende una mezcla de polímeros, en donde la mezcla de polímeros comprende un polímero vinilaromático/acrílico y un polímero vinilaromático/dieno, en donde el polímero vinilaromático/acrílico comprende un producto de reacción de vinilo aromático y un (met)acrilato de alquilo, y el polímero vinilaromático/dieno comprende un producto de reacción de vinilo aromático y un dieno conjugado, en donde, con respecto al peso de sólidos de todos los polímeros en la mezcla de polímeros, el polímero vinilaromático/acrílico está presente en la mezcla de polímeros en una cantidad de 50% a 95% aproximadamente y el polímero vinilaromático/dieno está presente en una cantidad de 5% a 50% aproximadamente. Con preferencia, el polímero vinilaromático/acrílico está presente en una cantidad de 50% a 90% y el polímero vinilaromático/dieno está presente en una cantidad de 10% a 50% aproximadamente.

En una modalidad preferida, basado en el peso total del polímero vinilaromático/dieno, el vinilo aromático está presente en una cantidad que va desde mayor de 0 a 90% aproximadamente, con preferencia de 20% a 80% aproximadamente, y el dieno conjugado está presente en una cantidad que va desde 10 a menos de 100% aproximadamente

## ES 2 347 438 T3

(con preferencia de 20% a 80% aproximadamente). Igualmente, basado en el peso total del polímero vinilaromático/acrílico, el vinilo aromático está presente en una cantidad de 5% a 60% aproximadamente y el (met)acrilato de alquilo está presente en una cantidad de 40% a 95% aproximadamente. Cuando el polímero vinilaromático/acrílico está presente en la mezcla de polímeros en una cantidad de 50% a 65%, la cantidad de vinilo aromático en el polímero  
 5 vinilaromático/acrílico va desde 5% a menos de 20% en peso aproximadamente.

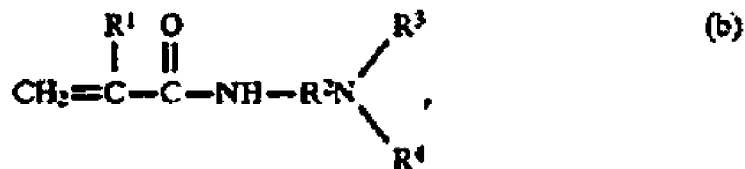
En una modalidad preferida, el látex de polímero de estireno-vinilo aromático comprende un producto de reacción de

- 10 (a1) un (met)acrilato de alquilo en una cantidad de 40 a 95, en particular preferentemente de 45 a 85, % en peso basado en el peso total del polímero vinilaromático/acrílico,
- (a2) un monómero vinílico aromático en una cantidad de 5 a 60, con preferencia de 5 a 55, % en peso basado en  
 15 el peso total del polímero vinilaromático/acrílico, y
- (a3) opcionalmente, otro monómero olefínicamente insaturado en una cantidad de 0 a 30, con preferencia de 1 a 10, % en peso basado en el peso total del polímero vinilaromático/acrílico.

20 Los (met)acrilatos de alquilo son ésteres de ácido (met)acrílico con alcanos C1-C12 o mezclas de dichos ésteres. Preferentemente, los alcanos son alcanos C4-C12. Alcanos preferidos incluyen, pero no de forma limitativa, butanol, 2-etilhexanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, alcohol isoamílico, n-hexanol, ciclohexanol, octanol y alcohol laurílico.

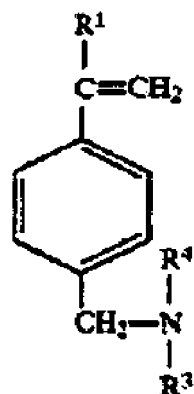
25 Ejemplos de vinilos aromáticos incluyen, pero no de forma limitativa, un monómero vinílico aromático de hasta 20 átomos de carbono, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, o-cloroestireno, clorometilestireno,  $\alpha$ -fenilestireno, ácido estirenosulfónico, sales de ácido estirenosulfónico, para-acetoxiestireno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, viniltolueno y vinilnaftaleno.

30 Ejemplos del otro monómero opcional (a3) son monómeros capaces de polimerización por radicales libres, tales como uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y/o sus amidas y/o anhídridos, por ejemplo ácido acrílico, acrilamida, ácido metacrílico, metacrilamida, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, ácido vinil-sulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico y sus sales solubles en agua, olefinas, tales como etileno, haluros de vinilo y vinilideno, tal como cloruro de vinilo y vinilideno, ésteres de alcoholes vinílicos y ácidos  
 35 monocarboxílicos de 1 a 18 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, y ésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico, y ácido itacónico, con alcoholes de en general 1 a 12, preferentemente 1 a 9, en particular 1 a 4, átomos de carbono, tal como maleato de dimetilo o maleato de n-butilo. Otros ejemplos son monómeros básicos tales como



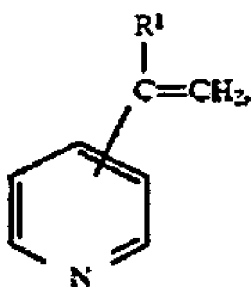
65

(c)



y

(d)



en donde R1 es H o CH3, R2 es alquileo de 1 a 4 átomos de carbono y R3 y R4 son cada uno H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y otros monómeros que contienen centros básicos que son capaces de polimerización por radicales libres y que también pueden estar en forma N-protonada y N-alquilada, por ejemplo cloruro de dialildimetilamonio. La cantidad de ácidos insaturados es con preferencia menor de 4% en peso.

Cuando se incluyen los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, la cantidad del ácido es con preferencia de 1 a 12% en peso aproximadamente.

También pueden estar presentes monómeros reticulantes en el polímero A) en cantidades de 0 a 10% en peso, como monómeros que contienen otro grupo funcional reticulante además del grupo capaz de polimerización por radicales libres. Ejemplos de dichos monómeros son los dienos conjugados indicados a continuación y monómeros que son capaces de polimerización por radicales libres y tienen al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-alquilo, N-alcoxi, carbonilo o amidina o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Es posible una combinación de tales compuestos. Ejemplos de monómeros que contienen epoxi son acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y vinilglicidiléter.

Ejemplos de compuestos de N-alquilo incluyen, pero no de forma limitativa, N-alquilolamidas o ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados en donde el radical alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tales como N-metilolacrilamida, N-etanolacrilamida, N-propanolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-etanolmetacrilamida, N-metilolmaleimida, N-metilolmaleamida y N-metilol-p-vinilbenzamida.

Ejemplos de las N-alcoximetilacrilamidas y N-alcoximetilmetacrilamidas incluyen, pero no de forma limitativa, compuestos en donde el radical alcoxi tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tales como N-(metoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)acrilamida, N-(metoximetil)metacrilamida, y N-(butoximetil)metacrilamida, y carbamatos de metilolalilo cuyos grupos metilol pueden estar eterificados con alquilo C1-C8. Monómeros que contienen carbonilo preferidos incluyen, pero no de forma limitativa, acroleína, diacetonaacrilamida, formilrestireno, vinilalquilcetonas, (met)acriloloxialquilpropanales de acuerdo con la Patente US No. 4.250.070, acrilato de diacetona, acrilato de acetonoilo, metacrilato de diacetona, acrilato acetilacetato de hidroxipropilo y acrilato acetilacetato de 1,4-butanodiol.

Ejemplos de un monómero que contiene aziridinilo incluyen, pero no de forma limitativa, metacrilato de 2(1-aziridinil)etilo.

Ejemplos de componentes reticulantes que tienen al menos dos grupos acrilato, metacrilato, alquilo o vinilo o las correspondientes combinaciones incluyen, pero no de forma limitativa, di(met)acrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol y dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de 1,3-glicerilo, dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de 1,1,1-trimetiloletano, trimetacrilato de pentaeritritilo, pentametacrilato de sorbitán, metilénbisacrilamida, metilénbismetacrilamida, divinilbenceno,

## ES 2 347 438 T3

metacrilato de vinilo, crotonato de vinilo, acrilato de vinilo, adipato de divinilo, ftalato de dialilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, itaconato de dialilo, malonato de dialilo, carbonato de dialilo, citrato de dialilo, diviniléter, diviniléter de etilenglicol y acrilato y metacrilato de ciclopentadienilo.

- 5 Otros monómeros adecuados son aquellos que tienen grupos SiR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub> en donde R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> independientemente entre sí son cada uno alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como metilo, etilo, metoxi o etoxi, por ejemplo viniltrialcoxisilanos, acrililoixisilanos, tales como  $\gamma$ -metacrililoixipropiltrimetoxisilano y metacrililoixietiltrimetilsilano.

10 Además del uso de tales monómeros reticulantes, la resistencia interna de las películas poliméricas puede incrementarse, en ciertas circunstancias, añadiendo sales metálicas, por ejemplo sales de Ca, Mg o Zn, una vez completada la polimerización, siempre que las películas contengan grupos capaces de enlazarse con estas sales, por ejemplo grupos carboxilo; también es posible añadir derivados de hidrazina, aminoalcanos y condensados a base de formaldehído, melanina, fenol y/o urea una vez finalizada la polimerización.

15 El polímero vinilaromático/acrílico puede contener acrilonitrilo o metacrilonitrilo en cantidades menores de 20, más preferentemente menores de 5 y más preferentemente todavía menos de 2, % en peso del polímero en el látex de polímero vinilaromático/acrílico.

20 En una modalidad, el látex de polímero vinilaromático/acrílico puede prepararse en presencia de un regulador del peso molecular, por ejemplo terc-dodecilmercaptan, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, triclorobromometano, butilmercaptan, alcohol alílico, politetrahidrofuranbistiol, mercaptoetanol, acetilacetona, ácido tioglicólico o tioglicolatos. Dichas sustancias se añaden preferentemente a la mezcla de reacción como una mezcla con los monómeros a polimerizar.

25 El polímero vinilaromático/acrílico tiene generalmente tamaños de partícula medios en número de 50 a 1.000 nm, con preferencia de 80 a 500 nm, más preferentemente de 100 a 300 nm. También se pueden emplear distribuciones de tamaños de partícula bimodales o polimodales.

30 Los polímeros vinilaromáticos/acrílicos preferidos son un látex de polímero de acrilato de n-butilo/estireno y un látex de polímero de acrilato de n-butilo/estireno/acrilonitrilo. Ejemplos de polímeros vinilaromáticos/acrílicos preferidos son suministrados por BASF Corporation con los siguientes nombres de productos comercializados con la marca registrada ACRONAL<sup>®</sup>: NX4787, S504, PR8466, 866 y S728.

35 En una modalidad preferida, los látices de polímero vinilaromático/dieno comprenden el producto de reacción de:

- (b1) monómero diénico conjugado en una cantidad de 10 a menos de 100, con preferencia de 20 a 80, más preferentemente de 20 a 65, % en peso basado en el peso total del polímero vinilaromático/dieno,
- (b2) monómero vinílico aromático en una cantidad mayor de 0 a 90, preferentemente de 20 a 80, más preferentemente de 30 a 80, % en peso basado en el peso total del polímero vinilaromático/dieno y
- (b3) opcionalmente, otro monómero olefínicamente insaturado en una cantidad de 0 a 20, % en peso basado en el peso total del polímero vinilaromático/dieno.

45 Ejemplos del vinilo aromático han sido ofrecidos anteriormente. Ejemplos del otro monómero olefínicamente insaturado también se han ofrecido anteriormente e incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y (met)acrilatos de alquilo. Cuando se incluyan, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados están presentes en una cantidad de 1 a 15% en peso aproximadamente y el (met)acrilonitrilo está presente en una cantidad de 2 a 12% en peso aproximadamente.

Ejemplos del dieno conjugado incluyen, pero no de forma limitativa, butadieno, isopreno y cloropreno.

55 Para la preparación del polímero vinilaromático/dieno se pueden emplear reguladores del peso molecular en cantidades de 0 a 5% en peso, basado en la cantidad de monómeros empleados. Ejemplos de reguladores del peso molecular han sido ofrecidos anteriormente.

60 Los látices de polímero vinilaromático/dieno preferidos son un látex de polímero de estireno/butadieno, un látex de polímero de estireno-butadieno/acrilonitrilo y un látex de polímero de estireno carboxilado/butadieno. Por el término "carboxilado" se quiere dar a entender que al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se hace reaccionar en el producto de reacción. Ejemplos de polímeros vinilaromático/dieno preferidos son suministrados por BASF Corporation con los siguientes nombres de productos comercializados bajo la marca registrada STYRONAL<sup>™</sup>: ND430, NX4489X, ND656, NX4681, ND811, NX4222X, NX4515X, BN4606X, BN4204, y NX4690X.

65 Los polímeros en los látices tienen preferentemente una temperatura de transición vítrea calculada T<sub>g</sub> (de acuerdo con la ecuación de Fox) de -50 a 40°C, más preferentemente de -40 a 30°C, en particular preferentemente de -30 a 30°C.

## ES 2 347 438 T3

La temperatura mínima de formación de película es normalmente de la misma magnitud que la Tg de los látices poliméricos, pero de manera ocasional puede ser sustancialmente más baja, debido posiblemente a que se utilizan emulsionantes o agua como plastificantes.

5 Los componentes poliméricos del polímero vinilaromático/acrílico y del polímero vinilaromático/dieno pueden prepararse de manera convencional mediante polimerización en solución o emulsión empleando iniciadores convencionales de la polimerización por radicales libres.

10 Iniciadores adecuados de la polimerización por radicales libres son todos aquellos capaces de iniciar una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. Los iniciadores que se pueden emplear en una reacción para preparar los polímeros incluyen cualquier oxidante. Oxidantes adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, persulfatos, persulfato amónico, persulfato sódico, persulfato potásico, peróxidos, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido cúmico, perpivalato de  $\gamma$ -butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano, compuestos azoicos, azobisisobutilonitrilo y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Además, se pueden emplear agentes reductores en combinación con los oxidantes.

20 Agentes reductores que pueden ser utilizados incluyen, pero no de forma limitativa, sulfoxilato de formaldehído sódico, ácido eritórbito, bisulfitos, metabisulfito sódico, bisulfito sódico, aductos de una cetona de 3 a 8 átomos de carbono con el ión bisulfito, aductos de una cetona de 3 a 8 átomos de carbono con ácido sulfuroso, azúcares reductores, ácido ascórbico, ácidos sulfínicos, ácido hidroximetanosulfínico, ácidos alcanosulfínicos, ácido isopropanosulfínico.

25 También son adecuados los sistemas combinados que están constituidos por al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo y la sal sódica de ácido hidroximetanosulfínico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. También son útiles los sistemas combinados que además contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico que es soluble en el medio de polimerización y cuyo componente metálico puede presentarse en una pluralidad de estados de valencia, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno; la sal sódica de ácido hidroximetanosulfínico, sulfito sódico, bisulfito sódico o metabisulfito sódico también pueden emplearse frecuentemente en lugar de ácido ascórbico; y también se emplean hidroperóxido de terc-butilo o peroxodisulfatos de metales alcalinos y/o peroxodisulfatos amónicos. Por regla general, la cantidad de sistemas iniciadores de radicales libres utilizados es de 0,1 a 3% en peso, basado en la cantidad total de los monómeros a polimerizar. Como iniciadores se emplean de un modo particularmente preferido peroxodisulfatos de amonio y/o de metales alcalinos, como tales o como parte de sistemas combinados. En especial, se prefiere el uso de peroxodisulfato sódico.

35 El experto en la materia conoce ya la manera en la cual se añade el sistema iniciador de radicales libres al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. Se puede añadir inicialmente en su totalidad al recipiente de polimerización o se puede añadir de forma continua o gradual a la velocidad a la cual se consume en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. Esto depende específicamente, de una manera conocida *per se* por el experto en la materia, tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como de la temperatura de polimerización. Con preferencia, se toma inicialmente una porción y el resto se añade a la zona de polimerización en función de la velocidad de consumo.

45 En el caso de la polimerización en emulsión, se pueden emplear emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizantes, todos ellos conocidos.

50 Los surfactantes adecuados de este tipo son en principio los coloides protectores y emulsionantes empleados normalmente como dispersantes. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados aparece en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes acompañantes son adecuados los emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Con preferencia se emplean exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos son normalmente menores de 2.000, en contraste con los coloides protectores. Como surfactantes acompañantes se emplean preferentemente emulsionantes aniónicos y no iónicos. Los emulsionantes acompañantes convencionales son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquilo: C8 a C36), mono-, di-, y trialkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquilo: C4 a C9), sales de metales alcalinos de ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico y sales de metales alcalinos y de amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C8 a C12), de alcanos etoxilados (grado de etoxilación: de 4 a 30, radical alquilo: C12 a C18), de alquilsulfatos etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquilo: C4 a C9), de ácidos alcanosulfínicos (radical alquilo: C12 a C18) y de ácidos alquilarilsulfínicos (radical alquilo: C9 a C18).

60 Otros emulsionantes adecuados se describen en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

65 Las emulsiones también se pueden preparar empleando un coloide protector además de un emulsionante existente o en ausencia del emulsionante, y la cantidad de coloide protector puede ser de hasta 100, preferentemente de 0,5 a 30% en peso, basado en la cantidad de los monómeros usados.

## ES 2 347 438 T3

En el procedimiento, este coloide protector se puede añadir de forma total o parcial, al mismo tiempo que los monómeros o en un momento diferente, junto con los monómeros o por separado de los mismos; puede ser conveniente tomar inicialmente hasta 30, preferentemente hasta 10, % en peso basado en los monómeros, de coloide protector de solución acuosa.

5

Ejemplos de coloides protectores naturales son almidón, caseína, gelatina y alginatos y ejemplos de productos naturales modificados son hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como almidón catiónicamente modificado. Coloides protectores sintéticos adecuados incluyen ácido poliacrílico y sus sales, poli(acrilamidas), copolímeros de ácido acrílico solubles en agua, copolímeros de acrilamida solubles en agua, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos y alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados.

10

Puede resultar ventajoso si parte del coloide protector está injertado sobre el polímero.

La polimerización en emulsión se efectúa, por regla general, a una temperatura de 30 a 95°C, con preferencia de 75 a 90°C. El medio de polimerización puede consistir en agua únicamente o en una mezcla de agua y líquidos miscibles en agua, tal como metanol. Preferentemente, solo se utiliza agua. La polimerización en emulsión se puede efectuar como un proceso discontinuo y en forma de un proceso de alimentación, incluyendo el procedimiento por etapas o en gradiente. El proceso de alimentación, en donde se toma inicialmente parte del lote de polimerización, se calienta a una temperatura de polimerización y se polimeriza y luego se añade el resto del lote de polimerización a la zona de polimerización, normalmente por vía de una pluralidad de alimentaciones espacialmente separadas, una o más de las cuales contiene los monómeros en forma pura o emulsionada, de manera continua, gradual o con una superposición de un gradiente de concentración, al tiempo que se mantiene la polimerización, siendo preferible este proceso de alimentación que se acaba de mencionar.

15

20

Como es lógico, la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres puede también efectuarse a presión superatmosférica o presión reducida.

25

Las emulsiones acuosas de polimerización se preparan generalmente con un contenido total en sólidos de 15 a 75, con preferencia de 40 a 60, % en peso.

30

Los látices pueden contener auxiliares convencionales, tales como hidróxido potásico, amoníaco o etanolamina como agentes neutralizantes, compuestos de silicona como antiespumantes, biocidas y aceites o cera de silicona para reducir la adherencia.

35

Las composiciones de la presente invención pueden además contener aditivos adicionales. Los aditivos pueden ser cualquier aditivo que pueda incluirse generalmente en la composición de revestimiento para papel o cualquier aditivo que pueda utilizarse para preparar una composición específica. Otros aditivos incluyen, pero no de forma limitativa, surfactantes, agentes humectantes, coloides protectores, cargas, agentes colorantes, antisépticos, biocidas, agentes dispersantes, agentes espesantes, agentes tixotrópicos, agentes anticongelantes, agentes reguladores del pH, inhibidores de la corrosión, estabilizantes de la luz ultravioleta, promotores de la reticulación y antioxidantes.

40

Ejemplos de surfactantes y agentes humectantes incluyen, pero no de forma limitativa, los surfactantes anteriormente mencionados, sulfosuccinatos, surfactantes fluorados y surfactantes de silicona.

45

Ejemplos de coloides protectores son alcohol polivinílico parcial y totalmente hidrolizado, hidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, derivados etoxilados de almidón, ácido poliacrílico, poli(acrilatos de metales alcalinos), poli(acrilamida), poli(metilviniléter/anhídrido maleico), polivinilpirrolidona, almidón soluble en agua, cola, gelatina, alginatos solubles en agua, guar, goma arábiga y goma de tragacanto. La cantidad usada de coloides protectores en la composición varía en función de la aplicación proyectada y en general oscila entre 0,1% en peso y 2% en peso aproximadamente basado en el peso total de la composición.

50

Ejemplos de cargas incluyen talco, carbonato de calcio, tierra de diatomeas, mica, caolín, sulfato de bario, carbonato de magnesio, Aerosil, vermiculita, grafito, alúmina, sílice y caucho en polvo. Como cargas también se pueden emplear agentes colorantes tales como dióxido de titanio y negro de humo. La cantidad de la carga oscila generalmente entre 5% en peso y 10% en peso aproximadamente basado en el peso total de la composición de la presente invención.

55

Como agentes colorantes se pueden utilizar ampliamente diversos pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos, pero se prefieren los pigmentos anticorrosivos no tóxicos. Ejemplos de tales pigmentos son pigmentos anticorrosivos de tipo fosfato tales como fosfato de zinc, fosfato cálcico, fosfato de aluminio, fosfato de titanio, fosfato de silicio y orto- y fosfatos fusionados de los anteriores; pigmentos anticorrosivos de tipo molibdato tales como molibdato de zinc, molibdato cálcico, molibdato de calcio-zinc, molibdato de potasio-zinc, fosfomolibdato de potasio-zinc y fosfomolibdato de potasio-calcio; y pigmentos anticorrosivos de tipo borato tales como borato de calcio, borato de zinc, borato de bario, meta-borato de bario y meta-borato de calcio. Igualmente, se puede emplear cualquier pigmento de color, pigmento de efecto o pigmento de color y efecto. La cantidad usada del agente colorante también se puede elegir adecuadamente en base a la aplicación de uso final de las composiciones de la presente invención.

65

Ejemplos de antisépticos son compuestos de pirrol, compuestos de imidazol, compuestos de tiazol, compuestos de piridina y compuestos halogenados orgánicos. La cantidad del antiséptico se puede seleccionar adecuadamente y,

## ES 2 347 438 T3

por ejemplo, es de hasta 4% en peso aproximadamente basado en el peso total (como contenido en sólidos) de la composición.

Ejemplos de los biocidas, que se emplean bien como protectores en estado húmedo o bien como protectores de película de una composición de revestimiento, consisten en una amplia variedad de bactericidas, fungicidas o algicidas, e incluyen, pero no de forma limitativa, óxido de zinc, óxido cuproso, pigmentos de organoestaño, copolímeros de ésteres de organoestaño de ácido metacrílico con acrilatos, óxido de tributilestaño y mezclas de los anteriores. Otros ejemplos de biocidas particularmente útiles como protectores en estado húmedo son oxazolinas, organoazufres y benzisotiazolinas. Como biocida puede ser adecuado cualquier agente tóxico general.

Los agentes dispersantes incluyen, pero no de forma limitativa, agentes dispersantes inorgánicos tales como sales sódicas de ácidos policarboxílicos, sales de sodio o amonio de naftalenosulfonato condensado, polioxialquile-nalquiléteres de fenoléter, ésteres de sorbitán y ácidos grasos, ésteres de polioxialquileo-ácidos grasos, ésteres de glicerina-ácidos grasos, polioxietileno-estireno-fenol, tripolifosfato sódico y hexametáfosfato sódico. Como se ha descrito anteriormente, como agentes dispersantes también son adecuados los derivados de organosilanol de aceite de palo, o aceite de linaza o aceite de colza de alto contenido en ácido erúxico que son útiles como surfactantes. La cantidad del agente dispersante oscila generalmente hasta 10% en peso aproximadamente basado en el peso total de la composición.

Los agentes espesantes y tixotrópicos pueden ser uno y los mismos o diferentes y pueden ser los mismos que los coloides protectores referidos anteriormente. Ejemplos de agentes espesantes o tixotrópicos son alcohol polivinílico, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y sal de carboximetilcelulosa, compuestos de poliéter, compuestos de poliéter modificados con poliuretano, compuestos de ácidos policarboxílicos, sales de sodio de compuestos policarboxílicos, polivinilpirrolidona, derivados de polioxietileno tales como polietilenglicoléter y diestearato de polietilenglicol, alginato sódico y materiales inorgánicos tales como silicato sódico y bentonita. Las cantidades de los agentes espesantes o tixotrópicos se pueden elegir adecuadamente en función del tipo de aplicación final de la composición de la presente invención.

Ejemplos de los agentes reguladores del pH incluyen, pero no de forma limitativa, hidróxido sódico, hidróxido potásico, bicarbonato sódico, hidróxido amónico, amoniaco, aminas, trietanolamina y 3-dimetilaminoetanol. La cantidad del agente regulador del pH se elige de manera que la composición tenga el pH deseado.

Ejemplos de los promotores de la reticulación incluyen, pero no de forma limitativa, carbodiimidas.

La composición puede ser una pasta líquida de revestimiento para papel, preferentemente en forma de una emulsión acuosa.

Las emulsiones acuosas de estas mezclas aglutinantes tienen contenidos en sólidos de 15 a 65, preferentemente de 40 a 60, % en peso. Las emulsiones se preparan preferentemente mezclando las emulsiones de los componentes individuales con agitación a temperatura ambiente.

Como una pasta líquida para el revestimiento de papel, la composición contiene preferentemente la mezcla de polímero vinilaromático-acrílico y polímero vinilaromático-dieno en cantidades de 1 a 50, con preferencia de 5 a 20, % en peso, basado en el contenido en pigmento de la pasta líquida de revestimiento de papel.

Los pigmentos son normalmente el principal componente de una pasta líquida de revestimiento de papel. Pigmentos frecuentemente usados incluyen, pero no de forma limitativa, sulfato de bario, carbonato cálcico, sulfoaluminato cálcico, caolín, talco, dióxido de titanio, óxido de zinc, creta o arcilla de revestimiento.

La pasta líquida de revestimiento de papel puede también contener dispersantes convencionales. Dispersantes adecuados son polianiones, por ejemplo de ácidos polifosfóricos o sales de ácidos poliacrílicos (polisales), que normalmente están presentes en cantidades de 0,1 a 3% en peso, basado en la cantidad de pigmento.

La pasta líquida de revestimiento de papel puede además contener co-aglutinantes. Ejemplos de co-aglutinantes de origen natural son almidón, caseína, gelatina y alginatos y ejemplos de productos de origen natural modificados son hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa y almidón catiónicamente modificado. Además, también se pueden emplear co-aglutinantes sintéticos, por ejemplo, aquellos basados en acetato de vinilo o en acrilato.

Estos pueden estar presentes en cantidades de 0,1 a 10% en peso, basado en la cantidad de pigmento.

La pasta líquida de revestimiento de papel se puede aplicar por el método convencional a los papeles a revestir (véase Ullmann's Encyklopadie der Technischen Chemie, 4ª Edición, Vol. 17, página 603 et seq.).

El sustrato de papel que se reviste con la composición puede ser cualquier sustrato de papel incluyendo, pero no de forma limitativa, papel y cartón.

El método de la presente invención se puede emplear con cualquier tipo de proceso de revestimiento de papel incluyendo, pero no de forma limitativa, rotograbado, offset de láminas, offset de bandas y proceso flexográfico.

## ES 2 347 438 T3

Los papeles revestidos de esta manera tienen una buena capacidad de impresión uniforme, es decir, muy poca tendencia al moteado, en el posterior proceso de impresión mediante el método de impresión offset, es decir, en contacto con el sistema de tinta de impresión/agua.

5 La preparación de un revestimiento de papel/cartón empleando la composición de la presente invención puede mejorar las propiedades del revestimiento del papel. Propiedades que pueden ser mejoradas incluyen la capacidad de desplazamiento en el aparato de revestimiento o en la máquina, brillo de las láminas u hojas, capacidad de encolado, resistencia al arranque de fibras y propiedades de capacidad de impresión (resistencia al moteado, brillo de la impresión, uniformidad de la impresión, brillo barniz, retención de tinta, ganancia de puntos) para la impresión offset en  
10 banda y lámina de papel (impresión litográfica). Como en el rotograbado y la impresión flexográfica, puntos ausentes, PPS, uniformidad, semitono Helio, brillo de la impresión COF y formación de barba son propiedades ensayadas y que, según se ha comprobado, resultan mejoradas con esta invención.

### Modalidades específicas de la invención

15 La invención se ilustra además en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos y de ningún modo limitan en alcance de la invención tal y como es aquí descrita y reivindicada. Los métodos de ensayo utilizados se describen más adelante.

#### 20 Ejemplo 1

Se preparó la siguiente composición de revestimiento para impresión por rotograbado mezclando los ingredientes indicados (las cantidades son partes en peso seco): 50 partes de arcilla deslaminada, 40 partes de talco, 10 partes de arcilla calcinada, 5 partes de látex, 1,2 partes de estearato cálcico y espesante (STEROCOLL™ FD de BASF) hasta  
25 que la mezcla tenía una viscosidad de 500 a 800 cps a 100 rpm en un viscosímetro Brookfield RVT. El pH de la mezcla fue de alrededor de 8,7 y el total de sólidos fue de 52-54% aproximadamente. El látex de la composición fue uno de cuatro látices, los cuales fueron un polímero de estireno-butadieno (rombo); un polímero de estireno-butadieno (círculo); estireno-acrílico (cuadrado); y una mezcla de un estireno-butadieno y un estireno-acrílico, 55% en peso de estireno-acrílico (triángulo).

30 Las cuatro composiciones se revistieron sobre papel a 6 g/m<sup>2</sup>. El papel se ensayó respecto a Helio Variable Halftone y Parker Print Surf. Los resultados de Helio Variable Halftone fueron trazados contra Parker Print Surf (pps) y los resultados se muestran en la figura 1. La mezcla de vinilaromático-acrílico y vinilaromático-dieno se ilustra por el triángulo, el estireno-acrílico se ilustra por el cuadrado, el estireno-butadieno se ilustra por el círculo y el otro estireno-butadieno se ilustra por el rombo.

Igualmente, el papel fue ensayado respecto al brillo de impresión a 75° y Einlehner Missing Dots. Los resultados respecto al brillo de impresión fueron trazados contra Einlehner Missing Dots y los resultados se muestran en la figura 2. La mezcla de vinilaromático-acrílico y vinilaromático-dieno se ilustra por el triángulo, el estireno-acrílico  
40 se ilustra por el cuadrado, el estireno-butadieno se ilustra por el círculo y el otro estireno-butadieno se ilustra por el rombo.

#### Ejemplo 2

45 Se preparó la siguiente composición de revestimiento para la impresión libre offset de láminas-bandas mezclando los ingredientes indicados (las cantidades son partes en peso en seco): 40 partes de arcilla No. 1, 50 partes de carbonato cálcico fino, 5 partes de dióxido de titanio, 5 partes de pigmento plástico, 12,5 partes de látex, 3 partes de almidón, 0,6 partes de reticulante (insolubilizante lioxálico CURESAN™ 199 de BASF) y 0,1 partes de espesante (STEROCOLL™ FD de BASF). El pH de la mezcla fue de alrededor de 8,5 y el total de sólidos fue de alrededor de 64%. El látex de la composición consistió en los látices del ejemplo 1.

55 Las cuatro composiciones se revistieron sobre papel a 6 g/m<sup>2</sup>. El papel fue ensayado respecto a Commercial Blister Resistance y Pick Strength. Los resultados respecto a Commercial Blister Resistance fueron trazados contra Pick Strength (Prufbau) y los resultados se muestran en la figura 3. La mezcla de vinilaromático-acrílico y vinilaromático-dieno se ilustra por el triángulo, el estireno-acrílico se ilustra por el cuadrado, el estireno-butadieno se ilustra por el círculo y el otro estireno-butadieno se ilustra por el rombo. Los resultados demuestran que el papel fue capaz de alcanzar una superior resistencia mecánica y una excelente resistencia a la formación de burbujas al mismo tiempo. Bajo condiciones normales, surge la resistencia a la formación de burbujas mientras que se sacrifica la resistencia mecánica.

60 El ensayo Print Surf se llevó a cabo de acuerdo con TAPPI T-555.

#### Helio Variable Halftone Test

65 La impresión Heliotest es un procedimiento empleando para simular el proceso de impresión por rotograbado. Una tira de ensayo de papel se imprime dinámicamente a una velocidad y presión dadas por medio de un disco de impresión grabado del cual se ha separado previamente el exceso de tinta mediante raspado. El aparato consiste en un disco de impresión sobre el cual se encuentran modelos grabados, diseñados y dimensionados, de acuerdo con los resultados

## ES 2 347 438 T3

de los criterios para la clasificación industrial de la capacidad de impresión del papel. En un rodillo se combinan tres áreas de grabado: un área de semi-tono convencional; una trama de semi-tono variable; y líneas de puntos.

### *Procedimiento*

5

#### Aparato

Aparato de ensayo de la capacidad de impresión IGT (AIC2-5). Cobertor de caucho IGT o material de soporte adecuado.

10

#### Conjunto de rasqueta

Disco de impresión Heliotest

15

#### Tinta Heliotest

Tiras de papel a ensayar de al menos 5,08 cm (2") a 6,35 cm (2,5") de ancho y de suficiente longitud para cubrir el área impresa (dirección de la máquina) aproximadamente 33 cm (13").

20 *General*

Dejar que las tiras de papel se equilibren en una habitación de temperatura y humedad controladas de aproximadamente  $21,1^{\circ}\text{C} \pm 1,7^{\circ}\text{C}$  ( $70^{\circ}\text{F} \pm 3^{\circ}\text{F}$ ) y humedad relativa del  $50\% \pm 4\%$  durante 24 horas.

25

Un mínimo de 5 tiras del tamaño establecido en O a ensayar con cada muestra revestida.

### *Procedimiento*

30

Retirar del cilindro todas las tiras de embalaje.

Colocar el porta-placa de soporte en el agujero de fijación encontrado en la esquina superior de la izquierda. Definir el ángulo de barrido con la plantilla inmovilizando el cilindro en su sitio. Colocar la plantilla sobre el eje del porta-placa de soporte. Colocar la plantilla en contacto con el cilindro desnudo. Apretar el porta-placa de soporte en esta posición con el tornillo de abertura hexagonal.

35

Retirar la plantilla e insertar un cobertor de caucho sobre el cilindro. Asegurarse de que el cobertor está lo más apretado posible.

40

Insertar la rasqueta entre el soporte de la cuchilla y el porta de la cuchilla. Instalar el conjunto de la cuchilla con contrapeso sobre el eje del soporte-porta. Asegurarse de que el lado dentado de la cuchilla se encuentra en el lado derecho del disco cuando llega a entrar en contacto con el disco.

### *Ajustes*

45

Insertar una tira de ensayo sobre el cobertor de caucho, manteniéndola lo más apretada posible. Girar el cilindro a izquierdas hasta que queda inmovilizado en su sitio.

Instalar el disco de impresión Helio sobre el husillo superior del aparato de ensayo.

50

Poner en contacto el disco con la tira de ensayo girando la manivela existente en el lado superior de la izquierda del aparato de ensayo, a izquierdas hasta que hace tope.

Ajustar la presión a 45 kgf con la manivela existente en el lado inferior de la derecha.

55

Ajustar el conmutador de la velocidad provisto de palanca deslizante hasta una velocidad constante. Ajustar la velocidad a 1 m/s.

#### Procedimiento para la impresión

60

Colocar la muestra a ensayar sobre el caucho, manteniéndola lo más apretada posible. Inmovilizar el cilindro en su sitio.

Instalar el disco de impresión Helio sobre el husillo superior del aparato de ensayo.

65

Balancear suavemente el contrapeso y colocar de forma delicada la rasqueta en contacto con el disco de impresión.

Depositar 4-5 gotas de la tinta de ensayo Helio en la cuña formada por el disco de impresión y la rasqueta.

## ES 2 347 438 T3

Girar el disco de impresión únicamente en el sentido del reloj durante 10 revoluciones con el fin de esparcir la tinta y llenar todas las celdillas grabadas.

5 Ajustar el contrapeso, solo si es necesario, para obtener el barrido correcto del disco de impresión. Solo las celdillas grabadas deberán aparecer tintadas contra el brillo del cromo.

Después de varias revoluciones, detener el disco de impresión en la posición adecuada con el fin de imprimir el bloque de semi-tono variable.

10 Girar el botón superior de la izquierda hasta la posición "on". Esto hace que el disco se ponga en contacto con la tira de ensayo. Todavía deberán ajustarse la velocidad, la presión y el huelgo.

Presionar y mantener apretado el botón del motor cuando la velocidad se nivela, presionar y mantener apretado el botón del embrague.

15 Liberar el disco de impresión respecto de la tira de ensayo.

Registro de los resultados del ensayo

20 Se recomienda el uso de un cristal de aumento para efectuar la observación.

Líneas y puntos: contar el número total de puntos ausentes en las cuatro líneas de puntos.

25 Trama de semi-tono variable: se mide al distancia en mm sobre las muestras, comenzando en el extremo con el tono fuerte, entre el inicio de la impresión y el 20° punto ausente.

Registrar el promedio de las cinco lecturas (# mínimo de réplicas) como el # de puntos ausentes/longitud en mm.

30 Resistencia a la degradación Prufbau

La fuente del instrumento Prufbau permite aplicar a la muestra de ensayo una cantidad definida de solución a una velocidad constante. La muestra de ensayo pasa entonces a través de una estación de impresión a una velocidad acelerada y la degradación del revestimiento aparece en el área humectada. Se mide la densidad de la tinta en el área húmeda versus el área seca y se registra la diferencia como el porcentaje (%) de retención.

35 *Procedimiento*

Requisitos en cuanto al aparato/reactivos

40 Máquina universal para el ensayo de la impresión (Prufbau con unidad de humectación asociada)

Tinta - una tinta de proceso normalizada (12 Tack es la tinta normalizada utilizada en los trabajos rutinarios).

45 Forma de impresión - disco cobertor de 4 cm de ancho

Presión de impresión - 600 N

Velocidad de impresión - 3 m/s constante

50 Velocidad de la unidad de humectación - 1 m/s constante

Requisitos de la unidad de entintado - 0,16 ml de solución de fuente Release al mismo tiempo sobre cada muestra para todas las series de muestras (intervalo de 50 a 54 segundos).

55 Solución de la fuente - 10  $\mu$ l de una mezcla 90/10 de agua y alcohol isopropílico.

Temporizador de retardo de la unidad de humectación ajustado para conseguir la degradación. (Comenzar en 1 segundo y luego ajustar el retardo sobre la muestra de control tal como sea necesario para poder observar la degradación).

60 *Etapas del procedimiento*

Dejar que las tiras de papel se equilibren en una sala de temperatura y humedad controladas de aproximadamente 21,1°C  $\pm$  1,7°C (70°F  $\pm$  3°F) y humedad relativa del 50%  $\pm$  4% durante 24 horas.

65 Cortar la muestra para que midan aproximadamente 240 mm  $\pm$  2 mm por 47  $\pm$  0,5 mm. Si la muestra es demasiado ancha, la misma puede interferir con su desplazamiento a través del aparato. Si la muestra es demasiado estrecha, ello puede traducirse en el desplazamiento lateral de la muestra o en el sesgado de la misma.

## ES 2 347 438 T3

Colocar la muestra bajo la pinza situada en el extremo del portador de la muestra y mantener la muestra en 180° hacia atrás de manera que resida en posición plana y paralela sobre el soporte con el lado más superior a ensayar. Asegurar el extremo libre con cinta. No dejar huellas que contaminen la porción de la muestra a ensayar.

5 Conectar la unidad de potencia y refrigeración. Colocar el rodillo de distribución de tinta en contacto con los rodillos de accionamiento. Conectar los rodillos distribuidores y dejar que funcionen durante al menos 15 minutos antes de realizar el ensayo, para permitir un control equilibrado de la temperatura.

Colocar el soporte o portador, con la muestra acoplada, en la ranura del soporte frente a la unidad de humectación.

10 Llenar la pipeta de la unidad de humectación hasta 10  $\mu\text{l}$  con solución de la fuente y colocarla en la unidad de humectación.

15 Detener los rodillos de distribución de tinta y aplicar 0,16 ml (1,6 aperturas de la pipeta de tinta) de tinta a la estación de los rodillos.

Poner en marcha simultáneamente los rodillos distribuidores de tinta y el temporizador.

20 A los 30 segundos de tiempo transcurrido, colocar el disco de impresión provisto de cobertor en contacto con el rodillo de tinta. Soltar la solución de fuente al mismo tiempo sobre cada muestra de la serie (intervalo de 50 a 54 segundos). Poner en marcha los rodillos de la fuente en la liberación de la solución.

25 A los 60 segundos de tiempo transcurrido, separar el disco de impresión respecto del rodillo de tinta y montarlo en el núcleo de la unidad de impresión. Poner en marcha el motor del núcleo.

En el momento de la alarma de la fuente, levantar la palanca respecto de la fuente. Esto cortará el envío del soporte a través de las estaciones de humectación e impresión.

30 Separar la tira de ensayo respecto del soporte y dejar que la tinta se seque antes de realizar la lectura de la densidad de la tinta.

Detener el motor de accionamiento del núcleo y la unidad de la fuente.

35 Repetir las etapas O a O para cada muestra a ensayar.

Con la ayuda de un densitómetro, leer la densidad de la tinta en 10 áreas secas y en 10 áreas húmedas de cada tira. Registrar la densidad media en el área seca. Registrar la densidad media en el área húmeda. Registrar el porcentaje de retención de tinta ((promedio en el área húmeda/promedio en el área seca) X 100).

40 Se ensaya la resistencia a la formación de burbujas comercial elevando la temperatura en un horno hasta que se observa la formación de burbujas del papel.

Brillo de la impresión

### 45 *Procedimiento*

Requisitos en cuanto al aparato/reactivos

Aparato de ensayo de la capacidad de impresión Prufbau, incluyendo rodillos de distribución de tinta.

50 Forma de impresión cubierta de caucho Prufbau

Pipeta de tinta IGT con escala vernier

55 Tinta; una tinta magenta convencional para el estudio del brillo

Densitómetro para la tinta (X-Rite modelo 418 o equivalente)

Muestras de papel a ensayar (aproximadamente 45 mm por 240 mm)

60 Soporte de la muestra Prufbau (322 mm de longitud)

### *Etapas del procedimiento*

65 Conectar el aparato de ensayo de la capacidad de impresión Prufbau. Ajustar la presión de impresión en el manómetro a 200 Newtons y la velocidad de impresión a 0,5 m/s.

Conectar el suministro de agua de refrigeración.

## ES 2 347 438 T3

Llenar la pipeta de tinta IGT.

Colocar la muestra en el soporte.

5 Aplicar tinta (aproximadamente 0,2 ml es un buen punto de partida) al sistema de distribución de tinta y conectar el sistema.

10 Después de permitir que la tinta se distribuya durante 30 segundos, poner en contacto la forma de impresión provista de cobertura con los rodillos distribuidores de tinta.

Después de entintar durante 30 segundos, retirar la forma de impresión de los rodillos entintadores y colocar en el cubo de la estación de impresión. Ajustar la forma de impresión de manera que la capa de cobertura quede en la parte superior para ayudar a disminuir la interferencia del área no impresa cuando se toman las lecturas.

15 Colocar el soporte de muestra cargada sobre la pista de impresión, en posición adyacente a la estación de impresión.

Accionar el motor de la estación de impresión para imprimir la muestra.

20 Retirar la muestra del soporte y tomar una lectura de densidad empleando el densitómetro X-Rite. Todas las muestras deberán tener lecturas de densidad dentro de  $\pm 0,05$  de la densidad diana. Si la densidad cumple los requisitos, se aparta la muestra para que cure durante la noche.

25 Aplicar tinta a la siguiente estación de distribución y repetir el procedimiento con todas las muestras. Después de 4 tiras de muestra, limpiar el tren de tinta y las formas de impresión.

Después del curado, medir el brillo del área impresa. Tomar cinco mediciones por tira por ensayo y promediar los resultados para cada condición.

30 Después del curado, medir la densidad de la tinta del área impresa. Tomar cinco mediciones por tira por ensayo y promediar los resultados para cada condición.

35 Deberá apreciarse que la presente invención no queda limitada a las modalidades específicas descritas anteriormente, sino que incluye variaciones, modificaciones y modalidades equivalentes definidas por las siguientes reivindicaciones.

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

- 5 (I) proporcionar una composición;  
(II) aplicar la composición a un sustrato de papel; y  
10 (III) formar un revestimiento de papel sobre el sustrato de papel;

15 en donde la composición comprende una mezcla de polímeros, en donde la mezcla de polímeros comprende un polímero vinilaromático/acrílico y un polímero vinilaromático/dieno, en donde el polímero vinilaromático/acrílico comprende un producto de reacción de un vinilo aromático y un (met)acrilato de alquilo, y el polímero vinilaromático/dieno comprende un producto de reacción de un vinilo aromático y un dieno conjugado, en donde, con respecto al peso de sólidos de todos los polímeros en la mezcla de polímeros, el polímero vinilaromático/acrílico está presente en la mezcla de polímeros en una cantidad de 50% a 95% aproximadamente y el polímero vinilaromático/dieno está presente en una cantidad de 5% a 50% aproximadamente, en donde el polímero vinilaromático/acrílico está presente en la mezcla de polímeros en una cantidad de 50 a 65% y la cantidad de vinilo aromático en el polímero vinilaromático/acrílico es de 5% a menos de 20% en peso aproximadamente.

2. Un método según la reivindicación 1, en donde, basado en el peso total del polímero vinilaromático-dieno, el vinilo aromático está presente en una cantidad de 40% a 85% aproximadamente y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 15% a 60% aproximadamente.

25 3. Un método según la reivindicación 1, en donde, basado en el peso total del polímero vinilaromático-(met)acrilato de alquilo, el vinilo aromático está presente en una cantidad de 5% a 60% aproximadamente y el (met)acrilato de alquilo está presente en una cantidad de 40% a 95% aproximadamente.

30 4. Un método según la reivindicación 1, en donde el (met)acrilato de alquilo es un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

5. Un método según la reivindicación 1, en donde el (met)acrilato de alquilo es un (met)acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

35 6. Un método según la reivindicación 1, en donde el polímero vinilaromático-acrílico comprende un producto de reacción del vinilo aromático, del (met)acrilato de alquilo y de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y (met)acrilonitrilo.

40 7. Un método según la reivindicación 1, en donde el polímero vinilaromático-acrílico consiste en un producto de reacción del vinilo aromático, del (met)acrilato de alquilo y de al menos un monómero seleccionado del grupo consistente en un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, (met)acrilonitrilo y combinaciones de los mismos.

8. Un método según la reivindicación 1, en donde el polímero vinilaromático-acrílico es al menos uno de un polímero de acrilato de n-butilo/estireno y un polímero de acrilato de n-butilo/estireno/acrilonitrilo.

45 9. Un método según la reivindicación 1, en donde el polímero vinilaromático-dieno comprende un producto de reacción del vinilo aromático, del dieno conjugado y de al menos uno de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y (met)acrilonitrilo.

50 10. Un método según la reivindicación 1, en donde el polímero vinilaromático-dieno consiste en un producto de reacción del vinilo aromático, del dieno conjugado y de al menos un monómero seleccionado del grupo consistente en un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, (met)acrilonitrilo y combinaciones de los mismos.

55 11. Un método según la reivindicación 1, en donde el polímero vinilaromático-dieno es al menos uno de un polímero de estireno/butadieno, un polímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo y un polímero de estireno carboxilado/butadieno.

60 12. Un método según la reivindicación 1, en donde la composición comprende además al menos uno de un surfactante, un agente humectante, un coloide protector, una carga, un agente colorante, un antiséptico, un biocida, un agente dispersante, un agente espesante, un agente tixotrópico, un agente anticongelante, un agente regulador del pH, un inhibidor de la corrosión, un estabilizante de la luz ultravioleta, un promotor de la reticulación y un antioxidante.

65 13. Un método según la reivindicación 1, en donde la mezcla de polímeros consiste en el polímero vinilaromático-acrílico y el polímero vinilaromático-dieno.