

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 750**

51 Int. Cl.:
D21H 21/30 (2006.01)
D06L 3/12 (2006.01)
D06M 13/358 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10155772 .6**
96 Fecha de presentación: **08.03.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2239371**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO DE PAPEL.**

30 Prioridad:
10.04.2009 IT MI20090598

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
3V SIGMA S.P.A
VIA FATEBENEFRAPELLI 20
20121 MILANO, IT

72 Inventor/es:
COCCIA, Maria Gabriella;
MAGNONI, Massimo y
ALIOLI, Paolo

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

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).

ES 2 369 750 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento de papel

- 5 La presente invención se refiere a una composición para la fabricación de papel y cartón recubiertos con un alto grado de blancura mediante la utilización de blanqueadores ópticos.

Se sabe que el recubrimiento de papel comprende la aplicación de una o más capas uniformes de composiciones específicas, conocidas como pátinas, que son útiles para nivelar y alisar la superficie del papel o cartón, a efectos de
10 ajustar su receptividad a la tinta en la fase de impresión y mejorar sus propiedades ópticas (grado de blancura, brillo, etc.). Es habitual añadir blanqueadores ópticos a la composición con el fin de dotar al papel tratado de un grado de blancura de elevada. El grado de blancura obtenible depende, además de la composición general de la mezcla, del tipo de blanqueador óptico utilizado.

- 15 El documento WO2004/005617 da a conocer un agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de dos ácidos triacinilaminoestilbeno disulfónicos simétricamente sustituidos y uno asimétricamente sustituido, nuevos derivados asimétricamente sustituidos, un proceso para su preparación y la utilización de la mezcla para blanquear materiales orgánicos sintéticos o naturales, en especial papel, y para el blanqueamiento fluorescente y la mejora de los factores de protección solar para materiales textiles.

20 El documento WO2004/046293 da a conocer agentes blanqueadores fluorescentes de bis-triacinilaminoestilbeno, que comprenden tanto los componentes individuales como las mezclas de los mismos, un proceso para su preparación, productos intermedios útiles para su preparación y la utilización de los agentes de blanqueamiento fluorescentes para el blanqueamiento fluorescente del papel.

- 25 El documento WO2002/055646 da a conocer una mezcla blanqueadora óptica que comprende ácidos triacinilaminoestilbeno disulfónicos, su solución acuosa concentrada, su producción y su utilización.

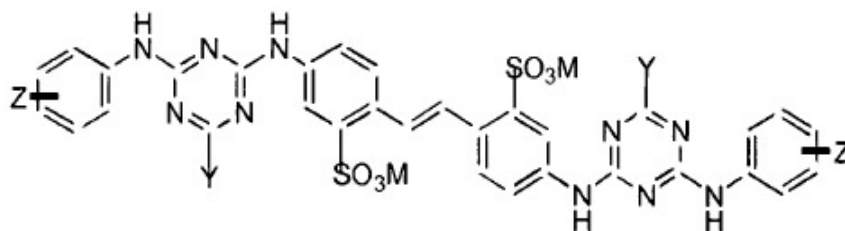
30 El documento DE3502038 da a conocer composiciones que comprenden, como mínimo, un blanqueador óptico de triacinilaminoestilbeno, un compuesto de polietilén glicol y agua, y su utilización para el blanqueo del papel.

- Los documentos US6165973 y WO00/46336 dan a conocer un agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de tres ácidos triacinilaminoestilbeno sulfónicos, de los cuales dos están simétricamente sustituidos y uno
35 asimétricamente sustituidos, un proceso para su preparación y su utilización para el blanqueo del papel y especialmente de materiales textiles.

El documento US3132106 da a conocer una composición blanqueadora acuosa que comprende una mezcla de diferentes formas isoméricas de ácidos triacinilaminoestilbeno tetrasulfónicos y sales de los mismos.

- 40 Sin embargo, ninguno de los documentos mencionados anteriormente da a conocer una mezcla que comprende compuestos de triacinilaminoestilbeno tanto tetrasulfonados como hexasulfonados.

Entre los blanqueadores ópticos más comunes utilizados en la composición del papel están, por ejemplo, los mencionados en la patente europea EP1355004, representados por la siguiente fórmula general:



- 45 en la que: Fórmula 1

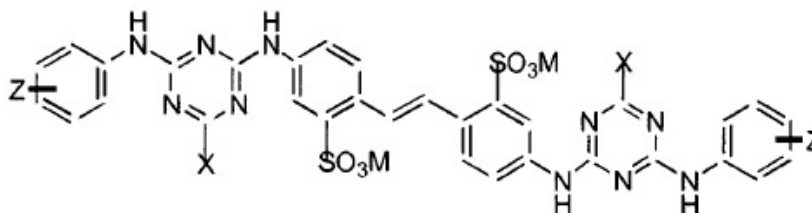
Z = SO₃M

M = H, Na, K

- 50 Y = N(CH₂CH₂OH)₂, N[CH₂CH(CH₃)OH]₂

El número de sustituyentes Z para cada anillo aromático puede ser 0, 1 ó 2, dando así lugar a los blanqueadores ópticos que se denominan habitualmente "disulfonados", "tetrasulfonados", "hexasulfonados".

- 55 Son conocidos también blanqueadores ópticos con la siguiente fórmula general:



5 en la que: Fórmula 2

Z = SO₃M y M = H, Na, K, NH₄

X = N (CH₂CH₂R₁) con R = H, alquilo C₁-C₆, R₁ = H, alquilo C₁-C₆

10 Estos compuestos, al igual que todos los blanqueadores ópticos conocidos, se caracterizan por un comportamiento de tipo "meseta", lo que significa que al aumentar su concentración en la composición seleccionada, el grado de blancura que se puede obtener en el papel tratado aumenta al principio muy rápidamente, y a continuación más y más lentamente hasta que se alcanza un valor máximo de saturación, que es seguido, en caso de que se aumente aún más la concentración del blanqueador óptico, por una disminución del grado de blancura que se conoce como

15 agrisado ("graying") o averdesado ("greening"), y corresponde a una acumulación de los blanqueadores ópticos en el papel tratado. El límite de saturación y la consiguiente acumulación del blanqueador se pueden seguir con las mediciones adecuadas, mediante la utilización de un reflectómetro, de las tres coordenadas colorimétricas del sistema CIE-LAB.

20 Por lo tanto, el grado máximo de blancura que se puede obtener antes del fenómeno de "graying" está también estrechamente vinculado con el tipo de blanqueador óptico que se utiliza. Cuanto mayor sea la concentración de blanqueador en el límite de saturación, mayor será el grado de blancura que se puede obtener.

25 La concentración de blanqueador que corresponde al límite de saturación varía en función del grado de blancura que se puede conseguir.

En estos momentos, los presentes solicitantes han encontrado que, sorprendentemente, es posible obtener papel que se caracteriza por un alto grado de blancura mediante la utilización de una composición de recubrimiento que comprende una mezcla de un blanqueador óptico determinado con la fórmula 2 y un blanqueador óptico

30 determinado con la fórmula 1. En particular, se ha encontrado que, seleccionando adecuadamente algunos compuestos de entre los de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, la composición resultante permite obtener, antes de llegar al punto de "graying", un grado de blancura que es superior al que se obtiene mediante la utilización por separado de los blanqueadores de fórmula 1 y 2.

35 Otras ventajas y características según la presente invención se pondrán de manifiesto a los expertos en la técnica a partir de la descripción detallada, que en ningún caso constituye limitación, que sigue de algunas realizaciones de la misma con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- La figura 1 es un gráfico que muestra las coordenadas colorimétricas de las muestras obtenidas según el ejemplo

40 7;

- La figura 2 es un gráfico que muestra las coordenadas colorimétricas de las muestras obtenidas según el ejemplo 8, y
- La figura 3 es un gráfico que muestra las coordenadas colorimétricas de las muestras obtenidas según el ejemplo

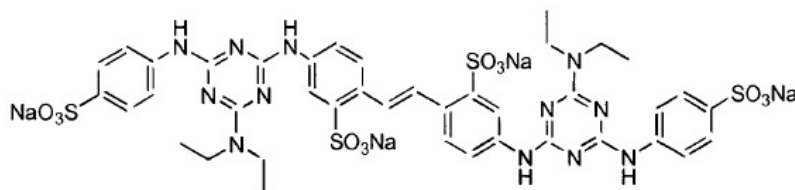
45 9.

La presente invención se refiere particularmente a una composición que comprende una mezcla, como mínimo, de un blanqueador óptico tetrasulfonado de fórmula 2, que tiene un sustituyente Z en el anillo aromático y, como mínimo, un blanqueador óptico hexasulfonado de fórmula 1, que se selecciona entre los que tienen dos grupos Z por

50 cada anillo aromático.

La cantidad de blanqueador óptico hexasulfonado de fórmula 1 está presente preferentemente entre el 5% y el 40% en peso de la mezcla de los dos blanqueadores. Más preferentemente, el blanqueador óptico de fórmula 1 está presente en una cantidad entre el 15% y el 25% del peso total de la mezcla.

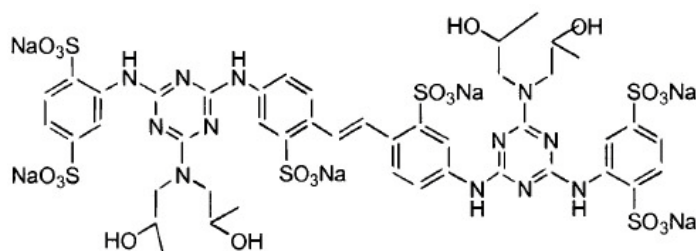
55 Particularmente preferente según la presente invención es una composición que comprende un blanqueador óptico de fórmula 2a:



Formula 2a

en la que el grupo Z, con $M = Na$, está en posición para con respecto al grupo $-NH-$, y en la que el sustituyente X del anillo triacina es $N(CH_2RCH_2R_1)$ con $R = R_1 = H$.

- 5 En lo que se refiere a los blanqueadores ópticos de fórmula 1, son particularmente preferentes las composiciones que comprenden compuestos de la fórmula 1a:



Formula 1a

- 10 en la que los dos grupos Z, con $M = Na$, se encuentran en la posición 2 y 5 con respecto al grupo $-NH-$ e $Y = N[CH_2CH(CH_3)OH]_2$.

Las composiciones de la presente invención, además de la mezcla de blanqueadores ópticos, comprenden, como mínimo, un pigmento blanco, como mínimo, un ligando polimérico y, como mínimo, un coligando sintético o natural.

- 15 El pigmento blanco de la presente invención puede ser, por ejemplo, carbonato cálcico, caolín, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, hidróxido de aluminio, blanco satinado o mezclas de los mismos.

- 20 El ligando polimérico es una sustancia que, mediante el recubrimiento de las partículas de pigmento las une, fijándolas en el vehículo; también mantiene el pigmento en suspensión. Todos los ligandos poliméricos utilizados normalmente en la preparación de composiciones de recubrimiento de papel se pueden utilizar en las composiciones de la presente invención. Ejemplos de los mismos están en forma de látex poliméricos, tales como el copolímero de estireno/butadieno y/o estireno/acrilato, acetato de vinilo, modificado opcionalmente con la introducción de un tercer monómero tal como acrilonitrilo, acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, cloruro de vinilo, ésteres de vinilo, etileno, o mezclas de los mismos. Además, pueden estar presentes coligandos naturales, en forma de dispersiones en polvo o acuosas, tales como caseína, almidón, amilosa, amilopectina, opcionalmente una mezcla de los mismos o coligandos sintéticos, tales como carboximetilcelulosa, hidroxialquil celulosa, alcohol polivinílico y modificadores de reología de tipo acrílico o mezclas de los mismos.

- 30 Generalmente, la cantidad de pigmentos blancos de las composiciones está comprendida entre el 70% y el 90% en peso, calculado con respecto al contenido de materia seca de la composición.

- 35 La cantidad de los ligandos y coligandos mencionados anteriormente, que pueden estar presentes en las composiciones de la presente invención, está comprendida entre el 2 y el 20% en peso, calculado con respecto al contenido de materia seca de la composición.

- 40 Además, las mezclas de blanqueadores ópticos de la presente invención pueden contener ingredientes opcionales: agentes estabilizantes tales como urea, propilenglicol, glicerol, vehículos tales como poliglicoles, polivinilalcoholes, almidones naturales y modificados, dispersantes, conservantes, agentes secuestrantes, antiespumantes, correctores de pH, etc.

- 45 La mezcla de blanqueadores 1 y 2 se puede utilizar, para la preparación de composiciones según la presente invención, en solución acuosa y en polvo. En el caso de que se utilice en forma de polvo, es ciertamente preferente formar una solución antes de preparar las composiciones según la presente invención.

La mezcla de blanqueadores ópticos se puede obtener también directamente en la composición de recubrimiento, añadiendo a la misma por separado los blanqueadores ópticos de fórmula 1 y 2. En otras palabras, los

blanqueadores ópticos 1 y 2 no necesitan ser premezclados antes de ser añadidos a la composición según la presente invención.

Las soluciones acuosas de la mezcla de blanqueadores según la presente invención comprenden preferentemente:

- 1) del 10% al 30% en peso de la mezcla de blanqueadores ópticos;
- 2) del 0% al 5% en peso de sales inorgánicas;
- 3) del 65% al 90% en peso de agua.

Los blanqueadores ópticos utilizados según la presente invención se obtienen según métodos conocidos, tal como los que se describen, por ejemplo, en las patentes GB-A-896 533 o en el documento EP-A-860437. Por ejemplo, dichos blanqueadores se pueden obtener por reacción de cloruro cianúrico con ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico. El producto obtenido se hace reaccionar con el ácido sulfanílico o con el ácido anilino-2,5-disulfónico dependiendo de que blanqueador óptico, de fórmula 2 o de fórmula 1, se está preparando y con aminas correspondientes a los sustituyentes Y y X de las fórmulas 1 y 2. Al final de la reacción, la solución cruda de blanqueador óptico puede ser desalada, por ejemplo, por métodos de separación adecuados en una membrana y concentrada, por ejemplo, tal como se describe en la patente EP-A-992547.

Los métodos preferentes para la separación en una membrana son la ultrafiltración, la diálisis por difusión y la electrodialisis. Sin embargo, también es posible aislar el blanqueador óptico resultante como un sólido, por ejemplo, mediante la adición de una sal o adición de un ácido. El sólido formado se puede aislar, por ejemplo, en un filtro prensa y purificar adicionalmente mediante lavados.

Se pueden preparar también soluciones acuosas a partir de soluciones crudas y a partir de soluciones concentradas y desaladas. Si se desea, es una ventaja incorporar una sustancia de vehículo en las soluciones acuosas con el fin de obtener una solución funcional particular.

Generalmente, las concentraciones de las soluciones de blanqueadores ópticos se caracterizan por el parámetro $E_{1\%}^{1\text{cm}}$, que corresponde al valor de extinción a la longitud de onda de máxima absorbancia de una solución que contiene el 1% de producto en cuestión, medida con un camino óptico de 1 cm. Los valores de $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de las soluciones de blanqueadores ópticos de la presente invención están preferentemente comprendidos entre 50 y 180 y, más preferentemente, entre 90 y 140.

Las composiciones según la presente invención se pueden aplicar en el papel una o más veces mediante la utilización de cualquier método adecuado para este propósito, tal como recubrimiento con paleta metálica, recubrimiento con rodillos de nivelación, recubrimiento con pincel, recubrimiento con paleta al aire ("air-blade coating"), recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por compresión, etc.

La inmovilización y el secado posterior del recubrimiento puede llevarse a cabo en primer lugar con agua caliente y/o con radiación IR y/o con cilindros de secado calentados con vapor, y a continuación con calandrado con agua caliente.

Las composiciones según la presente invención se pueden aplicar en cualquier vehículo de papel. La presente invención se ilustra mejor con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 - Preparación de una solución acuosa de blanqueador (2a), sin vehículo

Se mezclaron 82,9 g de una solución acuosa del blanqueador óptico de fórmula (2a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de 155 y un valor de pH de 9, con 19,9 g de agua desmineralizada con agitación a temperatura ambiente. Se obtuvieron 102,8 g de una solución de color amarillo oscuro homogénea, sin vehículo, con un valor de $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de 125, lo que corresponde a un contenido (2a), aproximadamente, del 22% en peso.

Ejemplo 2 - Preparación de una mezcla de blanqueadores de fórmula (1a) y (2a), sin vehículo

Se mezclaron 75,7 g de una solución acuosa del blanqueador óptico de fórmula (2a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de 155 y un valor de pH de 9, con 10 g de una solución acuosa del blanqueador óptico de fórmula (1a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de 125 y un valor de pH de 9, y con 14,3 g de agua desmineralizada con agitación a temperatura ambiente. Se obtuvieron 100 g de una solución de color amarillo oscuro homogénea, sin vehículo, con un valor de $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de 125, correspondiente a un contenido de (2a) + (1a), aproximadamente, del 22,5% en peso.

Ejemplo 3 - Preparación de una mezcla de blanqueadores de fórmula (1a) y (2a), sin vehículo

Se mezclaron 64,6 g de una solución acuosa del blanqueador óptico de fórmula (2a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ de 155 y un valor de pH de 9, con 20 g de una solución acuosa del

blanqueador óptico de fórmula (1a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor E_1^{11} de 125 y un valor de pH de 9, y con 14,3 g de agua desmineralizada con agitación a temperatura ambiente. Se obtuvieron 100 g de una solución de color amarillo oscuro homogénea, sin vehículo, con un valor de E_1^{11} de 125, correspondiente a un contenido de (2a) + (1a), aproximadamente, del 23% en peso.

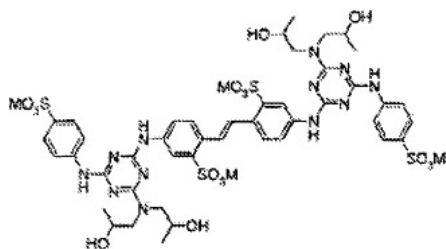
Ejemplo 4 - Preparación de una mezcla de blanqueadores de la fórmula (1a) y (2a) con vehículo

Se mezclaron 61,0 g de una solución acuosa del blanqueador óptico de fórmula (2a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor E_1^{11} de 155 y un valor de pH de 9, con 8,4 g de una solución acuosa del blanqueador óptico de fórmula (1a), concentrada mediante filtración con una membrana osmótica y con un valor E_1^{11} de 125 y un valor de pH de 9, y con 30 g de polietilen glicol 1500 con agitación a temperatura ambiente. Se obtuvieron 100 g de una solución de color amarillo oscuro homogénea, con un 30% en peso de vehículo, con un valor de E_1^{11} de 105. Esto corresponde a un contenido de (2a) + (1a), aproximadamente, del 19% en peso.

Ejemplo 5 - Preparación de una solución acuosa del blanqueador según la técnica anterior sin vehículo

Se mezclaron 77,5 g de una solución acuosa, concentrada por filtración con una membrana osmótica y con un valor de E_1^{11} de 161 y un valor de pH de 8,5, que contiene el blanqueador óptico de fórmula (3), que corresponde al blanqueador óptico de fórmula 1, en el que

Z = SO₃M con M = Na,
Y = N [CH₂CH(CH₃)OH]₂



Formula 3

en forma de una sal sódica, con 22 g de agua desmineralizada con agitación y, a continuación, una solución al 10% de sosa cáustica en una cantidad tal para regular el pH a 9,0. De este modo, se obtuvo una solución de color amarillo oscuro homogénea, sin vehículo, con un valor de E_1^{11} de 125. Esto corresponde a un contenido de blanqueador de fórmula (3), aproximadamente, del 23% en peso.

Ejemplo 6 - Preparación de una solución acuosa de blanqueador con vehículo según la técnica anterior

Se mezclaron 65,2 g de una solución acuosa, concentrada por filtración con una membrana osmótica y con un valor de E_1^{11} de 161 y un valor de pH de 8,5, que contiene el blanqueador óptico de fórmula (3) mostrado anteriormente en forma de sal sódica, con 31 g de polietilen glicol 1500 (masa molecular promedio Mn de 1550 g/mol) con agitación a temperatura ambiente. Debido a la consistencia cerosa a temperatura ambiente del polietilenglicol 1500, se calentó a una temperatura de aproximadamente 60°C para obtener un líquido y se procesó aún caliente. Posteriormente, se añadieron 3,5 g de agua desmineralizada y una solución al 10% de sosa cáustica en una cantidad tal como para regular el pH a 9,0. A continuación, la preparación se calentó a 50°C con agitación y se mezcló durante 30 minutos a esta temperatura. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se obtuvo una solución homogénea fluorescente de color amarillo oscuro, con vehículo y con un valor de E_1^{11} de 105. Esto corresponde a un contenido de (3), aproximadamente, del 19% en peso.

En las evaluaciones descritas en los ejemplos siguientes, el papel vehículo fue de tipo "Fabriano 2 suave" con una densidad de 110 g/m².

Todas las probetas de ensayo recubiertas se obtuvieron aplicando, mediante un cuchillo de laboratorio, una capa uniforme de composición que corresponde a 25 g/m² adicionada con diferentes proporciones de los blanqueadores ópticos a evaluar.

La cantidad de blanqueador óptico, expresado como porcentaje en peso, se refiere al contenido de sólidos secos de la composición.

Al final de la aplicación, las probetas de ensayo se secaron a temperatura ambiente durante una hora.

Los valores de blancura se midieron con un reflectómetro ELREPHO LWE450-X (Data Color).

Ejemplo 7

Se preparó una composición según el siguiente procedimiento:

- 100 partes de pigmento natural (80 partes de carbonato cálcico Hydrocarb 90AV y 20 partes de caolín Hydratine)
- 12 partes de ligando sintético Stironal D517 (estireno/butadieno) de BASF
- 0,5 partes de coligando (carboximetil celulosa Finnix 10)
- Hidróxido sódico en solución (NaOH 10%) hasta pH 9
- agua hasta que el contenido seco final es del 65%

y se dividió en 19 partes, de las cuales una se mantuvo sin cambios, a seis se les añadió una solución de blanqueador 3 preparada en el ejemplo 5, en diferentes cantidades de porcentaje en peso, es decir, 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 - 2,0 - 2,4 %.

A otras seis partes se les añadió una solución de blanqueador (2a) preparada en el ejemplo 1, y a las seis restantes una solución de blanqueador (2a) + (1a) preparado en el ejemplo 3, en las mismas cantidades de porcentaje en peso que se han indicado anteriormente. Los valores obtenidos en las mediciones del grado de blancura de las probetas de ensayo se muestran en la tabla 1 siguiente y se muestran gráficamente en la figura 1, de las que es evidente que la utilización de la solución según la presente invención permite obtener un mayor grado de blancura, con respecto a las soluciones según la técnica conocida.

Tabla 1

Blanqueador óptico 3 del ejemplo 5 ($E_1 = 125$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,20	96,32	0,20	2,81
0,40	92,55	96,69	0,4	-0,9
0,80	100,20	96,1	1,3	-1,79
1,20	104,70	97,9	1,5	-2,71
1,60	104,59	97,4	0,6	-2,60
2,00	101,33	97,7	0,5	-1,80
2,40	98,53	97,4	-0,0	-1,13
Blanqueador óptico (2a) del ejemplo 1 ($E_1 = 125$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,20	96,32	0,20	2,81
0,40	91,31	96,72	0,76	0,10
0,80	96,42	96,81	0,98	-0,99
1,20	101,27	96,95	1,15	-2,01
1,60	104,07	97,02	1,24	-2,60
2,00	106,50	97,16	1,24	-3,09
2,40	106,60	97,20	1,11	-3,08
Blanqueador (2a) + (1a) del ejemplo 3 ($E_1 = 125$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,20	96,32	0,20	2,81
0,40	90,23	96,66	0,74	0,31
0,80	99,23	96,92	1,11	-1,56
1,20	103,52	97,05	1,25	-2,46
1,60	106,14	97,16	1,26	-3,00
2,00	108,02	97,32	1,13	-3,34
2,40	108,15	97,37	0,96	-3,34

Ejemplo 8

Se preparó una composición según el siguiente procedimiento:

- 100 partes de pigmento natural (80 partes de carbonato cálcico Hydrocarb 90AV y 20 partes de caolín Hydratine)
- 10 partes de ligando sintético Acronal S728 (estireno/acrilato de n-butilo) de BASF
- 1,0 partes de coligando (0,5 partes de carboximetilcelulosa Finnix 10 + 0,5 partes de alcohol polivinílico Mowiol 4-98)
- Hidróxido sódico en solución (NaOH 10%) hasta pH ~ 9
- agua hasta que el contenido seco final es del 65%

y se dividió en 15 partes, de las cuales una se mantuvo sin cambios, a siete se les adicionó una solución de

blanqueador 3 preparada en el ejemplo 5, en diferentes cantidades de porcentaje en peso, es decir, 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 - 2,0 - 2,4 - 2,8%, y a las siete restantes una solución de blanqueador (2a) + (1a) preparada en el ejemplo 2, en las mismas cantidades de porcentaje en peso tal como las que se han indicado anteriormente.

Los valores obtenidos en las mediciones del grado de blancura de las probetas de ensayo se muestran en la siguiente tabla 2 y se muestran gráficamente en la Figura 2. A partir de la figura es evidente que la solución que comprende el blanqueador óptico 3 del ejemplo 5, según el estado de la técnica, puede alcanzar un grado máximo de blancura de 114 a la dosis de 1,20, mientras que con la solución según la presente invención, es posible aumentar la concentración de los blanqueadores para llegar a un grado máximo de blancura de 116, sin tener el efecto de "graying".

Tabla 2				
Blanqueador 3 del ejemplo 5 ($E_1 = 125$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,38	96,31	0,21	2,77
0,40	106,60	96,90	1,96	-3,24
0,80	112,80	97,11	2,14	-4,53
1,20	114,36	97,24	1,97	-4,82
1,60	113,71	97,33	1,63	-4,62
2,00	112,88	97,45	1,27	-4,36
2,40	110,25	97,47	0,81	-3,76
2,80	108,61	97,51	0,51	-3,37
Blanqueador óptico (2a) + (1a) del ejemplo 2 ($E_1 = 125$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,38	96,31	0,21	2,77
0,40	107,01	96,90	1,96	-3,33
0,80	112,90	97,06	2,18	-4,58
1,20	115,42	97,22	2,11	-5,07
1,60	116,21	97,30	1,99	-5,21
2,00	116,12	97,40	1,77	-5,14
2,40	115,27	97,48	1,47	-4,90
2,80	113,54	97,53	1,11	-4,48

Ejemplo 9

Una composición que tiene un contenido bajo de coligando, se preparó según el siguiente procedimiento:

- 100 partes de pigmento natural (80 partes de carbonato cálcico Hydrocarb 90AV y 20 partes de caolín Hydratine)
- 12 partes de ligando sintético Stironal D517 (estireno / butadieno) de BASF
- 0,2 partes de coligando (carboximetil celulosa Finmix 10)
- Hidróxido sódico en solución (NaOH 10%) hasta pH ~ 9
- agua hasta que el contenido seco final es del 65%

se dividió en 17 partes, de las cuales una se mantuvo sin cambios, a ocho se les adicionó 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 - 4,0% de una solución de blanqueador 3 preparada en el ejemplo 6, en diferentes cantidades de porcentaje en peso, y a las ocho restantes una solución de blanqueador (2a) + (1a) preparada en el ejemplo 4, en las mismas cantidades de porcentaje en peso tal como las que se han indicado anteriormente.

Los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla 3 y se muestran gráficamente en la Figura 3. De la figura 3, es evidente que la solución que comprende el blanqueador óptico 3 con vehículo obtenido en el ejemplo 6, según la técnica anterior, puede alcanzar a la dosis del 4,0 por ciento un grado máximo de blancura inferior a 114, mientras que con la solución que comprende un vehículo, según la presente invención, es posible llegar a un grado máximo de blancura superior a 116.

Blanqueador óptico 3 del ejemplo 6 ($E_1 = 105$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,25	96,34	0,19	2,81
0,50	93,75	96,78	0,83	-0,41
1,00	100,00	96,97	1,04	-1,71
1,50	104,90	97,12	1,30	-2,74
2,00	108,09	97,18	1,51	-3,43
2,50	109,96	97,16	1,64	-3,86
3,00	111,99	97,25	1,72	-4,28
3,50	113,37	97,27	1,77	-4,58
4,00	113,87	97,25	1,80	-4,70

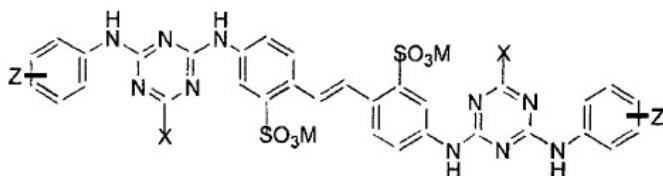
ES 2 369 750 T3

Blanqueador óptico (2a) + (1a) del ejemplo 4 ($E_1 = 105$)				
% dosis	Blancura CIE D65	L*	a*	b*
0,00	78,25	96,34	0,19	2,81
0,50	91,88	96,71	0,83	-0,03
1,00	101,09	96,96	1,27	-1,96
1,50	106,19	97,06	1,56	-3,06
2,00	109,59	97,16	1,73	-3,78
2,50	111,72	97,20	1,85	-4,24
3,00	113,57	97,24	1,93	-4,64
3,50	115,25	97,28	1,99	-5,00
4,00	116,44	97,30	2,03	-5,26

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento para papel y cartón que comprende una mezcla que contiene:

5 como mínimo, un blanqueador óptico de fórmula (2)



Formula (2)

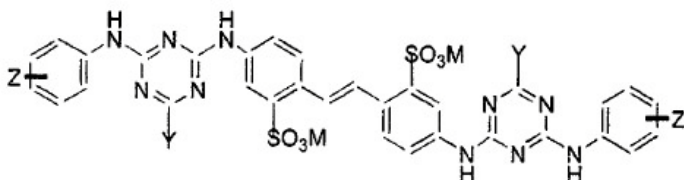
10 en la que en la fórmula (2) el número de sustituyentes Z, para cada anillo aromático, es igual a 1 y, en la que

Z = SO₃M

M = H, Na, K, NH₄ o un radical amonio orgánico

Y = N(CH₂CH₂OH)₂, N[CH₂CH(CH₃)OH]₂

15 X = N (CHRCH₂R₁) en el que R = H o alquilo C₁-C₆, R₁ = H o alquilo C₁-C₆, **caracterizado porque** dicha mezcla comprende además, como mínimo, un blanqueador óptico de fórmula (1)



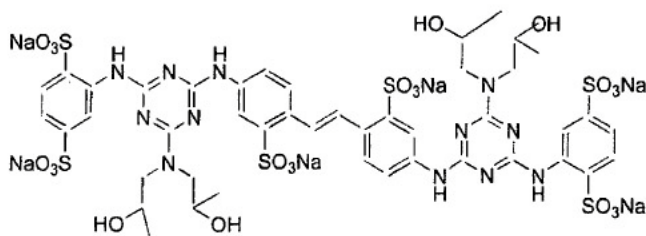
Formula (1)

20 en la que en la fórmula (1) el número de sustituyentes Z, para cada anillo aromático, es igual a 2, dicha composición comprende además, como mínimo, un pigmento blanco, como mínimo, un ligando polimérico y, como mínimo, un coligando natural o sintético.

25 2. Composición, según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla comprende dicho blanqueador óptico de fórmula (1) en un porcentaje en peso del 5% al 40% con respecto a la mezcla y dicho blanqueador óptico de fórmula (2) en un porcentaje en peso del 60% al 95% con respecto a la mezcla.

30 3. Composición, según la reivindicación 2, en la que la mezcla comprende del 15% al 25% en peso del blanqueador óptico de fórmula (1) y del 75% al 85% en peso del blanqueador óptico de fórmula (2).

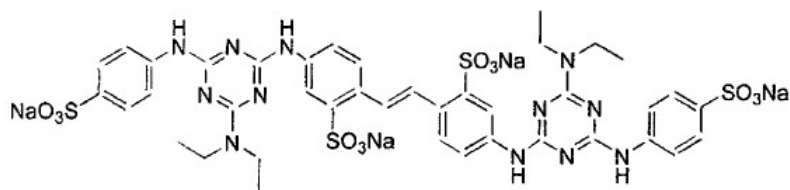
4. Composición, según la reivindicación 1, en la que el blanqueador óptico de fórmula (1) es



Formula (1a)

35

5. Composición, según la reivindicación 1, en la que el blanqueador óptico de fórmula (2) es



Formula (2a)

- 5
6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la mezcla de blanqueadores ópticos comprende, como mínimo, un compuesto de vehículo.
7. Método de recubrimiento de papel o cartón que se **caracteriza porque** se utiliza una composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Método, según la reivindicación anterior, en el que los blanqueadores ópticos de fórmulas (1) y (2) se han añadido directamente en la composición.
9. Papel o cartón recubierto con una composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

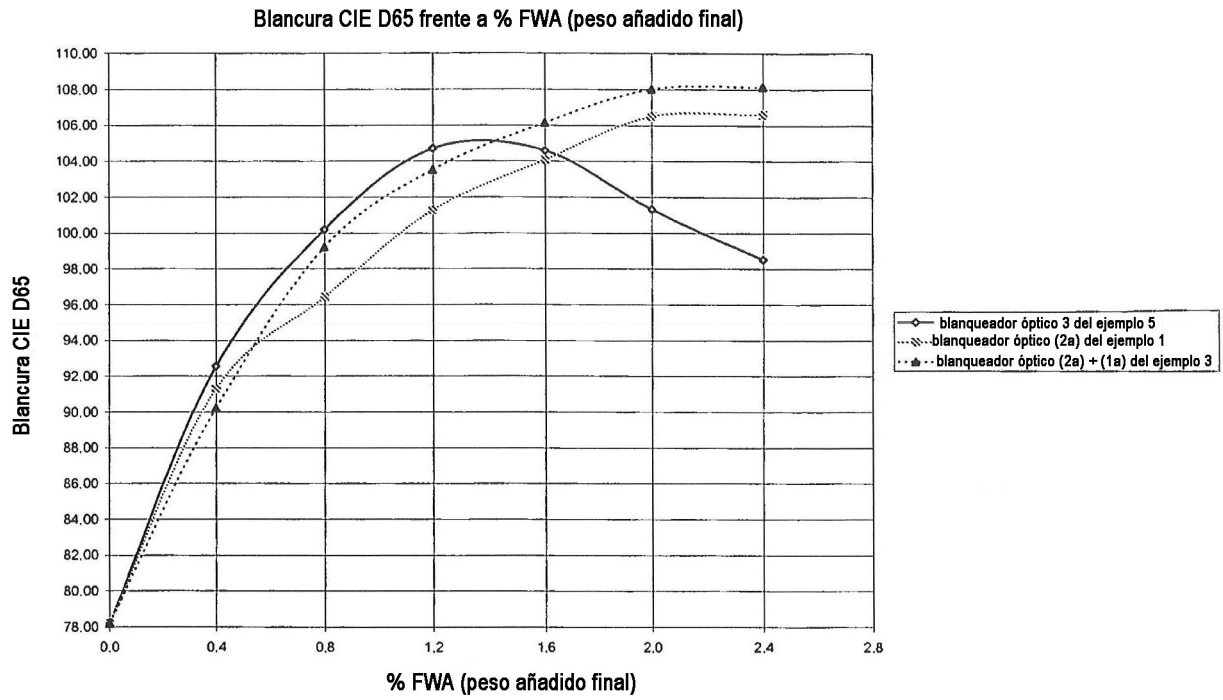


Figura 1

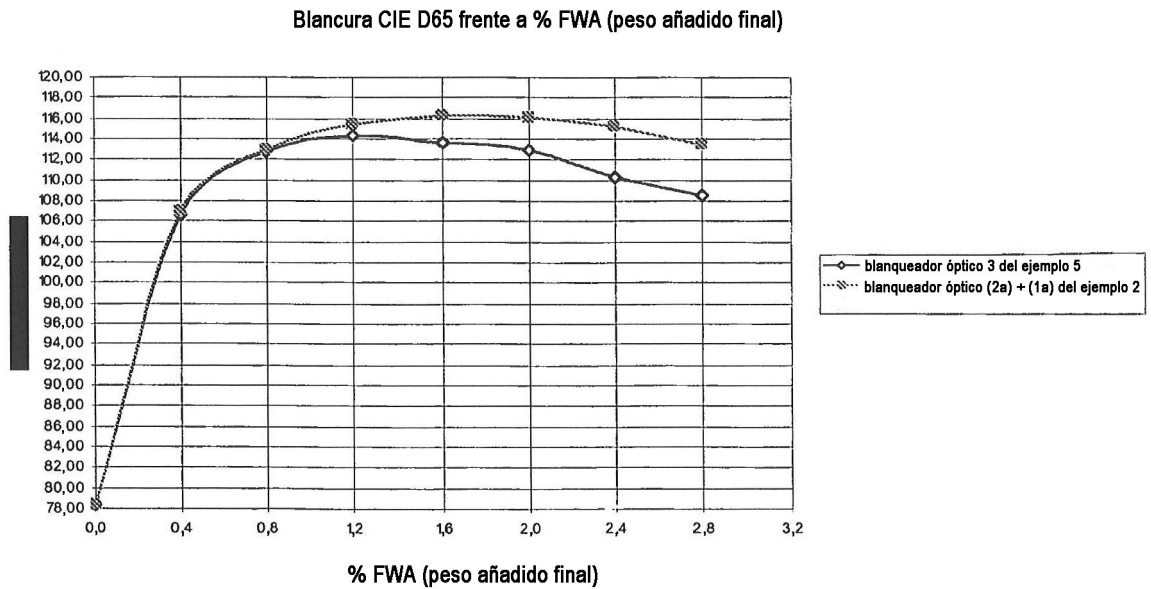


Figura 2

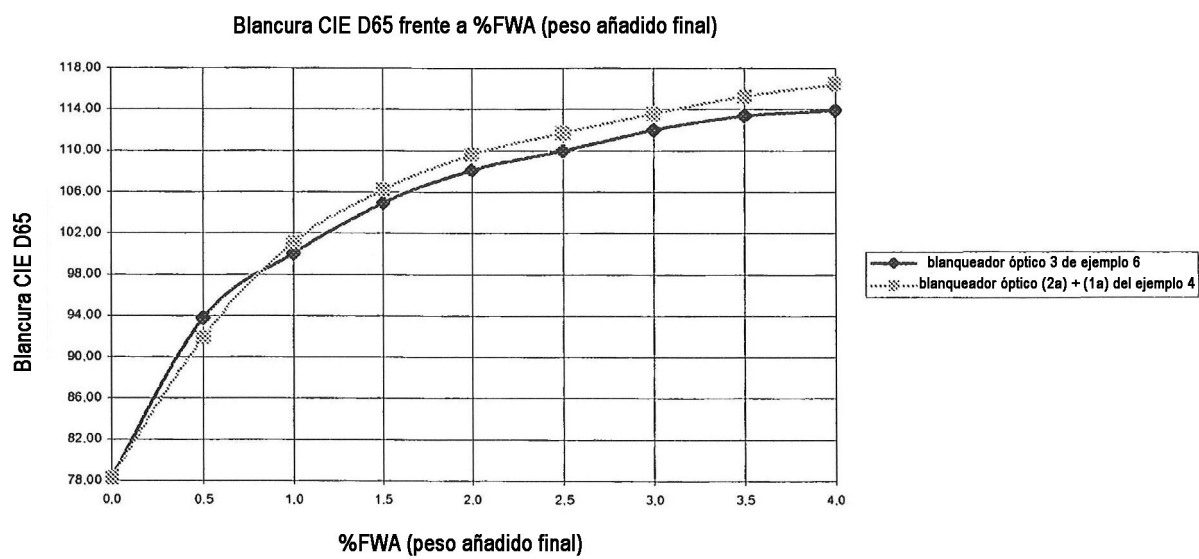


Figura 3