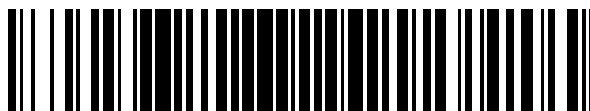


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 236**

51 Int. Cl.:
C08F 226/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06793170 .9**
96 Fecha de presentación: **04.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1924617**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2008**

54 Título: **Nuevos modificadores de reología para modificar el comportamiento reológico de composiciones de recubrimiento**

30 Prioridad:
14.09.2005 EP 05108440
25.07.2006 EP 06117808

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
GHOSH, Tamal;
SKINNER, Malcolm;
LUTTIKHEDDE, Tiina;
HOSSENLOPP, Céline y
BRAUGE, Laurent

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 236 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

Nuevos modificadores de reología para modificar el comportamiento reológico de composiciones de recubrimiento

5 La presente invención se relaciona con modificadores de reología y con mezclas de modificadores de reología para modificar el comportamiento reológico de las composiciones de recubrimiento, con composiciones de recubrimiento que contienen estos modificadores de reología y con sustratos recubiertos con estas composiciones de recubrimiento. También se relaciona con procesos para la preparación de los modificadores de reología y las composiciones de recubrimiento y con procesos para recubrir los sustratos.

10 Las composiciones de recubrimiento para recubrir un sustrato usualmente incluyen un modificador de reología con el fin de adaptar el comportamiento reológico del color de recubrimiento (sinónimo de composición de recubrimiento) con el dispositivo de recubrimiento y las condiciones de recubrimiento. Las técnicas de recubrimiento tradicionales tales como recubrimiento con cuchilla y recubrimiento con rodillo requieren composiciones de recubrimiento de relativamente alta "viscosidad de bajo corte" (sinónimo de viscosidad Brookfield) y baja "viscosidad de alto corte evidente". El recubrimiento de cortina, una técnica de recubrimiento relativamente reciente, involucra agregar la composición de recubrimiento como una cortina delgada que cae sobre el sustrato. Este método requiere 15 composiciones de recubrimiento baja "viscosidad de bajo corte", pero alta "viscosidad extensional evidente" (sinónimo de alta elasticidad), ya que la cortina de la composición de recubrimiento no se debe romper especialmente cuando el sustrato se mueve a alta velocidad.

20 Los modificadores de reología son usualmente polímeros. Mientras que se conocen muchos modificadores de reología, que en una composición de recubrimiento exhiben alta "viscosidad de bajo corte" y baja "viscosidad de alto corte evidente", y así son adecuados para las técnicas de recubrimiento tradicionales, son raros los modificadores de reología, que como solución acuosa exhiben alta "viscosidad extensional evidente" y así son adecuados para recubrimiento de cortina.

25 Un modificador de reología, que está disponible comercialmente y es capaz de proporcionar soluciones acuosas de altas "viscosidades extensionales evidentes", es Sterocoll® BL, vendido por BASF. La desventaja de este modificador de reología es que solo se puede obtener como una emulsión inversa (agua en aceite). Las emulsiones inversas son inestables ya que las fases se pueden separar fácilmente y tienden a congelarse, lo que puede provocar la formación de partículas de gel no disueltas. Por lo tanto, las emulsiones inversas requieren de equipo adicional tal como dispositivos de mezclado o calentamiento cuando se almacena, transporta, o agrega en la composición de recubrimiento y así se hace difícil su manejo. Adicionalmente, las emulsiones inversas generan 30 residuos de aceite, y así por razones ambientales e demanda una especie limpieza después de uso.

Es un primer objeto de la presente invención proporcionar un modificador de reología para composiciones de recubrimiento, que sea capaz de proporcionar soluciones acuosas de altas "viscosidades extensionales evidentes", y que es fácil de manejar y no causa problemas ambientales.

35 Este objeto se resuelve mediante los procesos de las reivindicaciones 1 y 3, la composición de recubrimiento de la reivindicación 2 y el sustrato de la reivindicación 7.

40 El algunos procesos de recubrimiento para preparar papel recubierto, que incluye operaciones de recubrimiento con cuchilla, e requieren composiciones de recubrimiento de de una más alta "viscosidad de alto corte evidente" que la usual. Las composiciones de recubrimiento que tienen una alta cantidad de alcohol polivinílico como co-aglutinante se conocen por cumplir este requerimiento. Sin embargo, cuando se reciclan los residuos de papel con esta composición, se obtiene una pulpa de papel que contiene material pegajoso de color claro, denominado "white pitch", resultando el "white pitch" a través de la máquina de papel y en papel de baja calidad. Como una consecuencia, la máquina se detiene y se limpia, con el fin de evitar la formación adicional de "white pitch", un incremento en la demanda de químicos, se necesita en el extremo húmedo, por ejemplo fijadores.

45 En algunos casos, la formación de "white pitch" se relaciona con la presencia de alcohol polivinílico en la pulpa de papel como se discute en Teirfolk, J.-E, Hossenlopp, C., Castaing, J.-C., "Interactions between latex, calcium ions and polyvinyl alcohol", PTS-Streicherei-Symposium, 2001.

50 Por lo tanto, es un segundo objeto de la presente invención proporcionar un modificador de reología para composiciones de recubrimiento, que sea capaz de formar composiciones de recubrimiento de mas baja "viscosidad de alto corte evidente" que la usual sin requerir la presencia de altas cantidades de alcohol polivinílico como co-aglutinante.

Este objeto se resuelve mediante la composición de recubrimiento de la reivindicación 10, los procesos de las reivindicaciones 11 y 12, y el sustrato de la reivindicación 16.

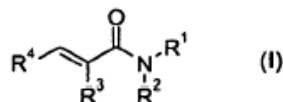
Los modificadores de reología de la composición de recubrimiento del primer aspecto de la presente invención son polímeros solubles en agua que tienen un peso molecular medio ponderado (pM) de por lo menos 1'000'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de por lo menos 2.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño, y los modificadores de reología están en la forma de partículas de sólidas.

- 5 Preferiblemente, los polímeros tienen un peso molecular medio ponderado (pM) de por lo menos 2'000'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de por lo menos 3.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño. Más preferiblemente, los polímeros tienen un peso molecular medio ponderado (pM) de por lo menos 2'500'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de por lo menos 4.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño.
- 10 Preferiblemente, las partículas sólidas son microesferas. Preferiblemente, las microesferas tienen un diámetro en el rango de 1 a 1000 μm , más preferiblemente, de 100 a 400 μm .

Soluble en agua significa que por lo menos 1 g de polímero se disuelve en 100 g de agua para formar una solución viscosa.

Los polímeros se componen de unidades de monómero derivadas de

- 15 (i) por lo menos un monómero de la fórmula I



por lo cual

- 20 R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{5-8} , o R^1 y R^2 junto con el nitrógeno al cual se adhieren pueden formar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, por lo cual el alquilo C_{1-6} se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C_{1-4} , arilo o mono- o dialquilamino C_{1-4} , y R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{5-8} , halógeno, arilo o NHCOalquilo C_{1-4} , por lo cual el alquilo C_{1-6} se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C_{1-4} , arilo o mono- o dialquilamino C_{1-4} , y

(ii) otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales.

- 25 Ejemplos de alquilo C_{1-6} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, isobutilo, pentilo y hexilo. Ejemplos de cicloalquilo C_{5-8} son ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Ejemplos de anillos heterocíclicos de 5 o 7 miembros son morfolino, pirrolidino y piperidino. Ejemplos de arilo son fenilo y fenilo sustituido tal como toliilo. Ejemplos de halógeno son bromo y cloro. Ejemplos de alcoxi C_{1-4} son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, tert-butoxi y isobutoxi. Ejemplos de mono- o dialquilamino C_{1-4} son N-metilamino, N,N-etilmetilamino, N,N-dietilamino, N,N-dipropilamino, N-isopropilamino y N,N-dibutilamino.
- 30 Ejemplos de los monómeros de la fórmula (I) son (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida.

Preferiblemente, R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} , por lo cual el alquilo C_{1-4} se puede sustituir con amino o mono- o dialquilamino C_{1-4} , y R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C_{1-4} o NHCOalquilo C_{1-4} , por lo cual el alquilo C_{1-4} se puede sustituir con amino o mono- o dialquilamino C_{1-4} .

- 35 Ejemplos de alquilo C_{1-4} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, y isobutilo.

Más preferiblemente, R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} , y R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} .

Aún más preferiblemente, R^1 y R^2 son hidrógeno, y R^3 y R^4 son los mismos o diferente y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} .

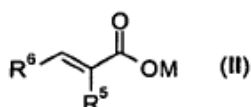
Más preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno.

- 40 Se puede utilizar cualquier otro monómero insaturado etilénicamente adecuado. Ejemplos de otros monómeros insaturados etilénicamente son monómeros acrílicos, monómeros de estireno, monómeros de vinilo, monómeros maleicos y monómeros de alilo.

5 Ejemplos de los monómeros acrílicos son ácido (met)acrílico o sales de los mismos, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, alquilo C₁₋₆ (met)acrilatos tales como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato 2-etilhexilo, di(alquilamino C₁₋₄)-alquilo C₁₋₆ (met)acrilatos tales como acrilato de dimetilaminoetilo o acrilato de dietilaminoetilo, amidas formadas a partir de di(alquilamino C₁₋₄)alquilaminas C₁₋₆ y ácido (met)acrílico y aductos de haluro de alquilo C₁₋₄ de estos.

10 Ejemplos de los monómeros de estireno son estireno, 4-metilestireno y 4-vinilbifenilo. Ejemplos de los monómeros de vinilo son alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil isobutil éter y acetato de vinilo. Ejemplos de los monómeros de olefina son etileno, propileno, butadieno e isopreno y derivados clorados o fluorados de los mismos tales como tetrafluoroetileno. Ejemplos de los monómeros maleicos son ácido maleico, anhídrido maleico y maleimida. Un ejemplo de un monómero de alilo es cloruro de dialildimetilamonio.

Los otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales comprenden por lo menos un monómero de la fórmula II



por lo cual

15 R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₈, halógeno, arilo o NHCOalquilo C₁₋₄, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y M es hidrógeno, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄, metal alcalino o metal alcalinotérreo.

20 Ejemplos de mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄ son N-etilamonio, N,N-dietilamonio y N, N,N-tributilamonio. Ejemplos de metales alcalinos son sodio, potasio y litio. Ejemplos de metales alcalinotérreos son magnesio y calcio.

Ejemplos de los monómeros de la fórmula (II) son ácido (met)acrílico, (met)acrilato de amonio, (met)acrilato de sodio.

Preferiblemente, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₄ o NHCOalquilo C₁₋₄, y M es hidrógeno, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄, metal alcalino o metal alcalinotérreo.

25 Más preferiblemente, R⁵ y R⁶ son los mismos o diferente y son hidrógeno o alquilo C₁₋₄, y M es hidrógeno, amonio, o metal alcalino. Más preferiblemente, R⁵ y R⁶ son hidrógeno, y M es hidrógeno, amonio, o metal alcalino.

Preferiblemente, los polímeros se pueden obtener mediante polimerización de por lo menos un monómero de la fórmula (I) y por lo menos un monómero de la fórmula (II).

30 Preferiblemente la relación molar de los monómeros de la fórmula (I)/monómeros de la fórmula (II) es de 90:1 a 1:90, más preferiblemente es de 10:1 a 1:10, aún más preferiblemente, es de 5:1 a 1:5, y más preferiblemente es de 1:1 a 1:5.

Los modificadores de reología de la composición de recubrimiento del primer aspecto de la invención e pueden preparar mediante un proceso que comprende las etapas de

35 (i) preparar una solución acuosa del monómero de la fórmula (I) y otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales,

(ii) mezclar la solución de monómero con un solvente miscible en agua,

(iii) polimerizar los monómeros en la presencia de un iniciador,

(iv) retirar el agua mediante destilación para formar partículas de polímero sólidas, y

(v) separar las partículas de polímero sólidas de la mezcla de reacción.

40 Es posible iniciar la destilación de agua ya durante la etapa (iii).

Ejemplos de solventes miscibles en agua son aceites minerales o líquidos de hidrocarburo tales como Exxsol® D40 o Isopar® G, ésteres de ácido carboxílico hidrófobo tales como ftalato de dibutilo o ftalato de dioctilo, triglicéridos de ácido graso tales como aceite de soya o aceite de girasol, y aceites de silicona.

Preferiblemente, el solvente miscible en agua es un aceite mineral o líquido de hidrocarburo.

- 5 El iniciador puede ser un peróxido, un persulfato, un compuesto azo, un acoplamiento redox o mezclas de los mismos.

10 Ejemplos de peróxidos son peróxido de hidrógeno, peróxido de potasio, peróxido de tert-butilo, hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de benzoilo. Ejemplos de persulfatos son persulfato de amonio, sodio o potasio. Ejemplos de compuestos azo son 2,2'-azobisisobutironitrilo, 4,4'-azobis (ácido 4-cianoaléxico) y diclorhidrato de 2,2'-azobis (N, N'-dimetil-eneisobutiramidina), 1,1'-azobis (ciclohexanocarbonitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano). Los acoplamientos redox consisten de un agente de oxidación y un agente de reducción. El agente de oxidación puede ser uno de los peróxidos, persulfatos, sulfatos o compuestos azo enumerados anteriormente, o un clorato o bromato de metal alcalino. Ejemplos de agentes de reducción son ácido ascórbico, glucosa o amonio o sulfito hidrógeno de metal alcalino, sulfito, tiosulfato o sulfuro, o sulfato de amonio ferroso.

15 Preferiblemente, el iniciador es una mezcla de un acoplamiento redox y uno o más iniciadores seleccionados del grupo que consiste de peróxidos, persulfatos y compuestos azo.

20 Más preferiblemente, el iniciador es una mezcla de un acoplamiento redox, en donde el agente de oxidación se selecciona de grupo que consiste de peróxidos y bromatos de metal alcalino, y el agente de reducción se selecciona de grupo que consiste de amonio o sulfito hidrógeno de metal alcalino, sulfito, tiosulfato o sulfuro, o sulfato de amonio ferroso, como uno o más iniciadores de compuesto azo.

Aún más preferiblemente, el iniciador es una mezcla de un acoplamiento redox, en donde el agente de oxidación es un peróxido y el agente de reducción es un sulfito hidrógeno de metal alcalino o sulfito, con uno o más iniciadores de compuesto azo.

- 25 Más preferiblemente, el iniciador es una mezcla de un acoplamiento redox, en donde el agente de oxidación es tert-butilhidroperóxido y el agente de reducción es sulfito de sodio, y diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano) como iniciador de compuesto azo.

Preferiblemente, la polimerización se realiza en la presencia de un agente de transferencia de cadena.

- 30 Ejemplos de agentes de transferencia de cadena son hipofosfito de sodio, mercapto etanol, ácido tioglicólico, ácido fórmico y ácido málico. Un agente de transferencia de cadena preferido es hipofosfito de sodio.

Preferiblemente, la polimerización se realiza en la presencia de un estabilizador polimérico y/o un agente secuestrante.

- 35 Ejemplos de estabilizador polimérico son copolímeros de (meta)acrilato alquilo C1-C20- ácido (met)acrílico. Ejemplos de alquilo C1-C20 son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, miristilo y estearilo. Un estabilizador polimérico preferido es el copolímero de metacrilato de estearilo: ácido metacrílico.

Ejemplos de agentes secuestrante son ácido etilenodiaminatetraacético y ácido dietilenotriaminapentaacético, sal de penta sodio.

- 40 Preferiblemente, la relación de solvente miscible en agua/agua está entre 10:1 y 1:10, más preferiblemente, está entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente, está entre 4:1 y 1:1.

Preferiblemente, la concentración de monómero o monómeros en la fase acuosa está entre 0.1 y 20 mol/L, más preferiblemente, está entre 1 y 15 mol/L, más preferiblemente, está entre 7 y 12 mol/L.

Preferiblemente, la relación molar del iniciador o iniciadores/monómero o monómeros está entre 0.0001 % y 1%, más preferiblemente, está entre 0.001% y 0.1%, más preferiblemente, está entre 0.01% y 0.05%.

- 45 Preferiblemente, la relación molar del agente de transferencia de cadena/monómero o monómeros está entre 0.001 % y 10%, más preferiblemente, está entre 0.01 % y 1%, más preferiblemente está entre 0.2% y 0.6%.

Preferiblemente, el pH de la fase acuosa es 3 a 10, más preferiblemente, 4 a 8, más preferiblemente, 5 a 7.

También parte del primer aspecto de la invención es un proceso para preparar una composición de recubrimiento que comprende las etapas de

5 (i) proporcionar los modificadores de reología descritos anteriormente para el primer aspecto de la presente invención,

(ii) opcionalmente formar una solución acuosa o emulsión inversa (agua en aceite) de los modificadores de reología descritos anteriormente para el primer aspecto de la presente invención, y

10 (iii) mezclar los modificadores de reología de la etapa (i) o la solución acuosa o emulsión inversa de los modificadores de reología obtenidos en la etapa (ii) con un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento.

Preferiblemente, los modificadores de reología de la etapa (i) se mezclan con un aglomerante, un pigmento, un portador solvente y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento.

15 Puede usarse cualquier aglomerante o mezclas de aglomerantes adecuados- Ejemplos de aglomerantes son copolímero estireno-butadieno (SB), copolímero estireno-acrilato (SA), copolímero estireno-butadieno-acrilonitrilo, copolímero estireno-acrilato-acrilonitrilo, copolímero estireno-butadieno-acrilato-acrilonitrilo, copolímero estireno-anhídrido maleico, copolímero estireno-acrilato-anhídrido maleico, polisacáridos, proteínas, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polímeros naturales tales como almidón, celulosa o derivados de proteínas y celulosa tales como carboximetilcelulosa (CMC).

20 Aglomerantes preferidos son copolímero estireno-butadieno (SB), copolímero estireno-acrilato (SA) y alcohol polivinílico y mezclas de los mismos.

Puede usarse cualquier pigmento o mezcla de pigmentos adecuados. Ejemplos de pigmentos son arcilla (o caolín), arcilla calcinada (o caolín), carbonato de calcio triturado (GCC), carbonato de calcio precipitado (PCC), dióxido de titanio, blanco satín, óxido de zinc, sulfato de bario, yeso, sílica, alúmina trihidrato, talco, mica y tierra de diatomáceas.

25 Un ejemplo de solvente portador es agua. El aglomerante y/o el pigmento pueden emplearse como soluciones o dispersiones acuosas, por ejemplo, el aglomerante puede emplearse como látex, de forma que la adición posterior de agua puede no ser necesaria.

30 Ejemplos de aditivos opcionales son abrillantadores ópticos, surfactantes, dispersantes, biocidas, antiespumantes, lubricantes, entrecruzantes (también llamados insolubilizantes), modificadores de reología adicionales, agentes de retención de agua y tintes.

35 Un ejemplo de un abrillantador óptico es ácido diaminostilbenedisulfónico como se vende por ejemplo bajo la marca comercial Ciba® Tinopal® UP. Un ejemplo de un tensoactivo es dialquilsulfosuccinato de sodio como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial Aerosol OT, o ácidos grasos alcoxilados como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial de Invadine PF. Ejemplos de dispersantes son sales de sodio de polímeros acrílicos, como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial Ciba® Dispex® N40. Un ejemplo de un biocida es glutaraldehído como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial PRIOR 850. Ejemplos de antiespumantes son derivados de poliéter de alcoholes alifáticos como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial Afranil® F. Un ejemplo de un lubricante es estearato de calcio como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial Ciba® Raisacoat® CAS50. Un ejemplo de un entrecruzante es carbonato de amonio zirconio como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial Ciba® Raisacoat® AZ20. Ejemplos de modificadores de reología adicionales son goma xantano, metilcelulosa, hidroxipropil metilcelulosa, o polímeros acrílicos tales como se vende por ejemplo bajo el nombre comercial Ciba® Rheovis® CTE-407. Un ejemplo de un agente de retención de agua es alginato de sodio. Ejemplos de tintes son tintes de pigmento orgánicos, respectivamente tintes directos aniónicos como se vende por ejemplo bajo las marcas comerciales Ciba® Irgalite® y Ciba® Pergasol®.

45 Preferiblemente el pH de la composición de recubrimiento está en el rango de 6.5 a 10.5, más preferiblemente 7 a 10, más preferiblemente 7.5 a 9.5.

La cantidad de sólidos en la composición de recubrimiento puede ser 10 a 90%, preferiblemente 20 a 80%, más preferiblemente 30 a 70%, más preferiblemente 50 a 70%, en peso con base en el peso de la composición.

50 La cantidad de pigmento puede ser de 1 a 90%, preferiblemente de 20 a 80%, más preferiblemente 30 a 70%, más preferiblemente de 40 a 60% en peso con base en el peso de la composición.

La cantidad de modificador de reología de la presente invención puede ser de 0.001 a 5, preferiblemente de 0.01 a 3, más preferiblemente de 0.05 a 1 partes por peso secas por pigmento en 100 en partes de peso secas:

La cantidad de aglutinante puede ser de 1 a 60, preferiblemente de 3 a 30, más preferiblemente de 10 a 20 partes en peso seco por pigmento en 100 partes en peso seco.

5 La cantidad de otros componentes opcionales pueden ser de 0 a 10, preferiblemente de 0.5 a 4 partes en peso seco por pigmento en 100 partes en peso seco.

También parte del primer aspecto de la invención es una composición de recubrimiento que se puede obtener mediante proceso anteriormente.

10 Otra parte del primer aspecto de la presente invención es un proceso para recubrir un sustrato que comprende las etapas de

(i) proporcionar los modificadores de reología descritos anteriormente para el primer aspecto de la presente invención,

(ii) opcionalmente formar una solución acuosa o emulsión inversa (agua en aceite) de los modificadores de reología descritos anteriormente para el primer aspecto la presente invención,

15 (iii) mezclar los modificadores de reología de la etapa (i) o la solución acuosa o emulsión inversa de los modificadores de reología obtenidos en la etapa (ii) con un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento, y

(iv) aplicar la composición de recubrimiento obtenida en la etapa (iii) en el sustrato.

20 El sustrato puede ser una hoja o cualquier otro objeto tridimensional y puede tener una superficie lisa o irregular. El sustrato puede ser hecho de papel, cartón, metal, madera, textiles, vidrio, cerámicas y/o polímeros. Ejemplos de polímeros son polietileno tereftalato, polietileno de baja densidad, polipropileno, polipropileno biaxialmente orientado, poliéster sulfona, poliéster de policloruro de vinilo y poliestireno. Preferiblemente, el sustrato se hace de papel, carbón o polímero. Más preferiblemente, el sustrato es papel.

25 La composición de recubrimiento se puede aplicar mediante cualquier método adecuado tal como cuchilla, rodillo, rociador o recubrimiento de cortina. Preferiblemente la composición de recubrimiento se aplica mediante recubrimiento de cortina sobre el sustrato.

Otra parte del primer aspecto de la invención son sustratos recubiertos mediante el anterior proceso.

30 También parte del primer aspecto de la presente invención es el uso de los modificadores de reología descritos anteriormente para el primer aspecto de la presente invención para operaciones de recubrimiento, especialmente para operaciones de recubrimiento de cortina.

35 Las soluciones acuosas de los modificadores de reología del primer aspecto de la presente invención muestran una alta "viscosidad extensional evidente" y una baja "viscosidad de bajo corte" (sinónimo de viscosidad Brookfield) cuando la concentración del modificador de reología es baja y una baja "viscosidad extensional evidente" y una alta "viscosidad de bajo corte" (sinónimo de viscosidad Brookfield) cuando la concentración del modificador de reología es alto. Así, dependiendo de la concentración, se pueden utilizar estos modificadores de reología para todas las clases de métodos de recubrimiento, tales como cuchilla, rodillo o recubrimiento de cortina.

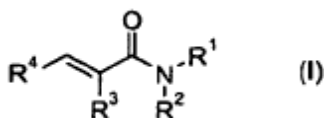
40 Los modificadores de reología de la composición de recubrimiento del primer aspecto de la presente invención tienen las ventajas que son partículas de polímero sólidas y por lo tanto muy estable, fácil de manejar y no requiere una limpieza especial después de uso con el fin de evitar los problemas ambientales. Adicionalmente, se pueden utilizar como partículas sólidas o disolver fácilmente en agua solo antes de uso.

45 Las mezclas de modificadores de reología de la composición de recubrimiento del segundo aspecto de la presente invención comprenden un primer modificador de reología, que es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderado (pM) de por lo menos 1'000'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de por lo menos 2.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño, y un segundo modificador de reología, que tiene un peso molecular medio ponderado de 2'000 g/mol a 800'000 g/mol, según se determina mediante cromatografía de exclusión de tamaño. La composición de recubrimiento comprende adicionalmente un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales.

- Preferiblemente, el primer modificador de reología es un polímero que tiene un peso molecular medio ponderado (pM) de 1'000'000 g/mol a 2'500'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de 2.5 a 5.0 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño. Más preferiblemente, el primer modificador de reología es un polímero que tiene un peso molecular medio ponderado (pM) de 1'00'000 g/mol a 1'500'000 g/mol, y una viscosidad intrínseca de 2.5 a 4.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño.

El primer modificador de reología es un polímero compuesto de unidades de monómero derivadas de

(i) por lo menos un monómero de la fórmula I



por lo cual

- 10 R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{5-8} , o R^1 y R^2 junto con el nitrógeno al cual se adhieren pueden formar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, por lo cual el alquilo C_{1-6} se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C_{1-4} , arilo o mono- o dialquilamino C_{1-4} , y R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{5-8} , halógeno, arilo o NHCOalquilo C_{1-4} , por lo cual el alquilo C_{1-6} se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C_{1-4} , arilo o mono- o dialquilamino C_{1-4} , y

- 15 (ii) otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales.

- Ejemplos de alquilo C_{1-4} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, y isobutilo. Ejemplos de alquilo C_{1-6} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, isobutilo, pentilo y hexilo. Ejemplos de cicloalquilo C_{5-8} son ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Ejemplos de anillos heterocíclicos de 5 o 7 miembros son morfolino, pirrolidino y piperidino. Ejemplos de arilo son fenilo y fenilo sustituido tal como toliolo. Ejemplos de halógeno son bromo y cloro. Ejemplos de alcoxi C_{1-4} son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, tert-butoxi y isobutoxi. Ejemplos de mono- o dialquilamino C_{1-4} son N-metilamino, N,N-etilmetilamino, N,N-dietilamino, N,N-dipropilamino, N-isopropilamino y N,N-dibutilamino.

Ejemplos de los monómeros de la fórmula (I) son (met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida.

- 25 Preferiblemente, R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} , por lo cual el alquilo C_{1-4} se puede sustituir con amino o mono- o dialquilamino C_{1-4} , y R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C_{1-4} o NHCOalquilo C_{1-4} , por lo cual el alquilo C_{1-4} se puede sustituir con amino o mono- o dialquilamino C_{1-4} .

Más preferiblemente, R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} , y R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} .

- 30 Aún más preferiblemente, R^1 y R^2 son hidrógeno, y R^3 y R^4 son los mismos o diferente y son hidrógeno o alquilo C_{1-4} .

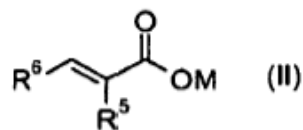
Más preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno.

Se puede utilizar cualquier otro monómero insaturado etilénicamente adecuado. Ejemplos de otro monómero insaturado etilénicamente son monómeros acrílicos, monómeros de estireno, monómeros de vinilo, monómeros maleicos y monómeros de alilo.

- 35 Ejemplos de los monómeros acrílicos son ácido (met)acrílico o sales de los mismos, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, alquilo C_{1-6} (met)acrilatos tales como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato 2-etilhexilo, di(alquilamino C_{1-4}) -alquilo C_{1-6} (met)acrilatos tales como acrilato de dimetilaminoetilo o acrilato de dietilaminoetilo, amidas formadas de di(alquilamino C_{1-4})alquilaminas C_{1-6} y ácido (met)acrílico y aductos de haluro de alquilo C_{1-4} de los mismos.

- 40 Ejemplos de los monómeros de estireno son estireno, 4-metilestireno y 4-vinilbifenilo. Ejemplos de los monómeros de vinilo son alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinil isobutil éter y acetato de vinilo. Ejemplos de los monómeros de olefina son etileno, propileno, butadieno e isopreno y derivados clorados o fluorados de los mismos tales como tetrafluoroetileno. Ejemplos de los monómeros maleicos son ácido maleico, anhídrido maleico y maleimida. Un ejemplo de un monómero de alilo es cloruro de dialildimetilamonio.

Los otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales comprenden por lo menos un monómero de la fórmula II



por lo cual

- 5 R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₈, halógeno, arilo o NHCOalquilo C₁₋₄, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y

M es hidrógeno, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄, metal alcalino o metal alcalinotérreo.

- 10 Ejemplos de mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄ son N-etilamonio, N,N-dietilamonio y N, N,N-tributilamonio. Ejemplos de metales alcalinos son sodio, potasio y litio. Ejemplos de metales alcalinotérreos son magnesio y calcio.

Ejemplos de los monómeros de la fórmula (II) son ácido (met)acrílico, (met)acrilato de amonio, (met)acrilato de sodio.

Preferiblemente, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₄ o NHCOalquilo C₁₋₄, y M es hidrógeno, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄, metal alcalino o metal alcalinotérreo.

- 15 Más preferiblemente, R⁵ y R⁶ son los mismos o diferente y son hidrógeno o alquilo C₁₋₄, y M es hidrógeno, amonio, o metal alcalino. Más preferiblemente, R⁵ y R⁶ son hidrógeno, y M es hidrógeno, amonio, o metal alcalino.

Preferiblemente, los polímeros se pueden obtener mediante polimerización de por lo menos un monómero de la fórmula (I) y por lo menos un monómero de la fórmula (II).

- 20 Preferiblemente la relación molar de los monómeros de la fórmula (I)/monómeros de la fórmula (II) es de 90:1 a 1:90, más preferiblemente es de 10:1 a 1:10, aún más preferiblemente, es de 5:1 a 1:5, y más preferiblemente es de 1:1 a 1:5.

Preferiblemente, el segundo modificador de reología tiene un peso molecular medio ponderado de 2'000 g/mol a 500'000 g/mol, más preferiblemente, de 10'000 a 250'000 g/mol, más preferiblemente de 50'000 a 150'000 g/mol.

- 25 El segundo modificador de reología se prepara a partir de una mezcla de monómero que comprende por lo menos un monómero acrílico. En particular, se forma a partir de una mezcla de monómero que comprende un monómero acrílico ácido y un monómero que tiene una cadena lateral hidrófoba. Ejemplos de monómeros acrílicos ácidos son ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de los monómeros que tienen una cadena lateral hidrófoba son estearéth 10 mol de de etoxilato alil éter y estearéth 25 mol etoxilato metacrilato. Preferiblemente, la mezcla de monómero comprende de 10 a 90%, más preferiblemente de 20 a 80%, más preferiblemente de 30 a 70% en peso del monómero acrílico ácido con base en el peso de todos los monómeros. Preferiblemente, la mezcla de monómero comprende de 0.01 a 40%, más preferiblemente de 0.01 a 30%, más preferiblemente de 0.01 a 20% en peso del monómero que tiene por lo menos una cadena lateral hidrófoba con base en el peso de todos monómeros. Un segundo modificador particular preferido de reología se prepara a partir de acrilato de etilo/ácido metacrílico/estearéth 10 mol de etoxilato alil éter en una relación de peso de 50/40/10. También parte del segundo aspecto de la invención es un proceso para preparar una composición de recubrimiento que comprende las etapas de

(i) proporcionar la mezcla de modificadores de reología descritos anteriormente para el segundo aspecto de la presente invención,

- 40 (ii) mezclar la mezcla de modificadores de reología de la etapa (i) con un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento.

Los ejemplos de aglutinantes, pigmentos, solventes portadores y aditivos opcionales dados para el primer aspecto de la invención también aplican aquí.

Preferiblemente el pH de la composición de recubrimiento está en el rango de 6.5 a 10.5, más preferiblemente 7 a 10, más preferiblemente 7.5 a 9.5.

La cantidad de sólidos en la composición de recubrimiento puede ser 20 a 95%, preferiblemente 30 a 90%, más preferiblemente 40 a 85%, más preferiblemente 60 a 80%, en peso con base en el peso de la composición.

- 5 La cantidad de pigmento puede ser de 1 a 90%, preferiblemente de puede ser 20 a 95%, preferiblemente 30 a 90%, más preferiblemente 40 a 85%, más preferiblemente 60 a 80%, en peso con base en el peso de la composición.

La cantidad del primero modificador de reología de la mezcla de modificadores de reología del segundo aspecto de la invención puede ser de 0.001 a 5, preferiblemente de 0.01 a 3, más preferiblemente de 0.03 a 0.5 partes en peso seco por pigmento en 100 partes en peso seco.

- 10 La cantidad del segundo modificador de reología de la mezcla de modificadores de reología del segundo aspecto de la invención puede ser de 0.001 a 5, preferiblemente de 0.01 a 3, más preferiblemente de 0.03 a 0.5 partes en peso seco por pigmento en 100 partes en peso seco.

La cantidad de aglutinante puede ser de 1 a 60, preferiblemente de 3 a 30, más preferiblemente de 5 a 15 partes en peso seco por pigmento en 100 partes en peso seco.

- 15 La cantidad de otros componentes opcionales pueden ser de 0 a 10, preferiblemente de 0.5 a 4 partes en peso seco por pigmento en 100 partes en peso seco.

También parte del segundo aspecto de la invención es una composición de recubrimiento que se puede obtener mediante los procesos anteriores.

- 20 Otra parte del segundo aspecto de la presente invención es un proceso para recubrir un sustrato que comprende las etapas de

(i) proporcionar la composición de recubrimiento del segundo aspecto de la presente invención, y

(ii) aplicar la composición de recubrimiento obtenida en la etapa (ii) sobre el sustrato.

Los ejemplos para un sustrato dado para el primer aspecto de la invención aplican de acuerdo con lo anterior al segundo aspecto de la invención.

- 25 Otra parte del segundo aspecto de la invención son sustratos recubiertos mediante el proceso anterior.

También parte del segundo aspecto de la presente invención es el uso de la composición de recubrimiento de la presente invención para operaciones de recubrimiento, especialmente para operaciones de recubrimiento con cuchilla.

- 30 Otra parte del segundo aspecto de la presente invención es un método para reducir el "white pitch" en la producción de papel recubierto que comprende la etapa de recubrir el papel con una composición de recubrimiento del segundo aspecto de la presente invención.

- 35 Una ventaja de la mezcla de modificadores de reología del segundo aspecto de la presente invención es que en los procesos para preparar papel, que involucra las operaciones de recubrimiento con cuchilla y requiere composiciones de recubrimiento de baja "viscosidad de alto corte evidente" mayor que la usual solo se requiere una cantidad reducida de alcohol polivinílico para alcanzar la composición deseada de recubrimiento de baja "viscosidad de alto corte evidente" mayor que la usual. Así, cuando se recicla papel recubierto con esta composición, se reduce la formación de "white pitch" provocada por la presencia de alcohol polivinílico en el extremo húmedo.

- 40 La Figura 1 muestra "viscosidades de bajo corte" de soluciones acuosas de los modificadores de reología del primer aspecto de la presente invención y de los modificadores de reología comparativos en 30 g/l, 60 g/L y 90 g/L del modificador de reología.

La Figura 2 y 3 muestran "viscosidades extensionales evidentes" de soluciones acuosas de los modificadores de reología del primer aspecto de la presente invención y de los modificadores de reología comparativos en 30 g/L de modificador de reología.

- 45 La Figura 4 muestra las "viscosidades de alto corte evidentes" en diferentes índices de corte de composiciones de recubrimiento, adecuadas para los procesos para preparar papel recubierto, que involucra operaciones de

recubrimiento con cuchilla y requiere la composición de recubrimiento de baja “viscosidad de alto corte evidente” mayor que la usual, que contiene una mezcla de modificadores de reología del segundo aspecto de la presente invención.

- 5 La Figura 5 muestra las “propiedades de retención de agua” en diferentes contenidos sólidos de composiciones de recubrimiento, adecuado para los procesos para preparar papel recubierto, que involucran las operaciones de recubrimiento con cuchilla y requieren la composición de recubrimiento de baja “viscosidad de alto corte evidente mayor que la usual, que contiene una mezcla de modificadores de reología del segundo aspecto de la presente invención.

Ejemplos

10 **Ejemplo 1 Preparación de un modificador de reología del primer aspecto de la invención**

- Un 25% en peso de solución de metacrilato de copolímero de estearilo:ácido metacrílico en Exxsol® D40 (3.6 g) se disuelve en Exxsol® D40, un solvente de hidrocarburo, (300 g) y la solución obtenida se rocía con nitrógeno durante 30 minutos. Una solución de monómero se prepara al disolver acrilamida (81 g, 1.14 mol) y un 1% en peso de solución acuosa de ácido etilendiaminatetraacético (5.4 g) en agua (93.6 g) y ajustar el pH a 6.0. Un 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio (0.9 mL), un 2% en peso de solución de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis (2-amidinopropano) (1.8 mL) y un 1% de solución acuosa de sulfito de sodio (1.8 mL) se agregan a la solución de monómero. La solución así obtenida se agrega al solvente de hidrocarburo rociado y se mantiene una atmósfera de nitrógeno. La velocidad del agitador se ajusta para dar gotas de aproximadamente 250 µm. Un 1% en peso de solución acuosa de hidroperóxido de tert-butil (0.9 mL) se agrega a la mezcla para empezar la polimerización. La polimerización se le deja a exotermia. Después de la polimerización, se retira agua mediante destilación. Después de enfriamiento las microesferas de polímero se separan mediante filtración y se secan para retirar solvente residual a 40 °C. Las microesferas de polímero obtenidas (100% de las unidades de monómero derivadas de acrilamida) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo Comparativo 1

- 25 Preparación de un modificador de reología comparativo

Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 1, excepto que la cantidad del 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio es 1.8 mL. Las microesferas de polímero obtenidas (100% de las unidades de monómero derivadas de acrilamida) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo Comparativo 2

- 30 Preparación de un modificador de reología comparativo

Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 1, excepto que la cantidad del 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio es 3.6 mL. Las microesferas de polímero obtenidas (100% de las unidades de monómero derivadas de acrilamida) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo 2

- 35 Preparación de un modificador de reología del primer aspecto de la invención

- Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 1, excepto que la solución de monómero se prepara al disolver acrilamida (56.7 g, 0.8 mol), ácido acrílico (18.6 g, 0.26 mol), hidróxido de sodio (10.3 g) y un 1% en peso de solución acuosa de ácido etilendiaminatetraacético (5.4 g) en agua (93.6 g) y ajustar el pH a 6.0. Las microesferas de polímero obtenidas (75% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 25% de acrilato de sodio) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo 3

Preparación de un modificador de reología del primer aspecto de la invención

- Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 2, excepto que la cantidad del 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio es 1.8 mL. Las microesferas de polímero obtenidas (75% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 25% de ácido acrílico) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo Comparativo 3

Preparación de un modificador de reología comparativo

Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 2, excepto que la cantidad del 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio es 3.6 mL. Las microesferas de polímero obtenidas (75% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 25% de ácido acrílico) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

5 **Ejemplo 4**

Preparación de un modificador de reología del primer aspecto de la invención

10 Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 1, excepto que la solución de monómero se prepara al disolver acrilamida (14.4 g, 0.2 mol), ácido acrílico (44.1 g, 0.61 mol), hidróxido de sodio (24.5 g) y un 1% en peso de solución acuosa de ácido etilenodiaminatetraacético (5.4 g) en agua (91.6 g) y ajustar el pH a 6.0. Las microesferas de polímero obtenidas (25% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 75% de acrilato de sodio) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo 5

Preparación de un modificador de reología del primer aspecto de la invención

15 Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 4, excepto que la cantidad del 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio es 1.8 mL. Las microesferas de polímero obtenidas (25% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 75% de ácido acrílico) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Ejemplo 6

Preparación de un modificador de reología del primer aspecto de la invención

20 Se preparan microesferas de polímero como se describe en el ejemplo 4, excepto que la cantidad del 10% en peso de solución acuosa de hipofosfito de sodio es 3.6 mL. Las microesferas de polímero obtenidas (25% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 75% de ácido acrílico) tienen un diámetro promedio de 250 µm.

Determinación del número de peso molecular promedio (Mn), el peso molecular medio ponderado (pM) y la viscosidad intrínseca (IV) de los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6, y ejemplos comparativos 1 a 3

25 El número de peso molecular promedio (Mn), el peso molecular medio ponderado (pM) y la viscosidad intrínseca (IV) se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño (detector: detector de matriz tres Viscotec TDA (índice refractivo-, viscosímetro- y RALS (90°)/LALS (7°) detector de dispersión de la luz); columna: 2 x Viscogel GMPWXL + precolumna; bomba: módulo eluyente/muestra Viscotec VE 20002 GPC; eluyente: nitrato de sodio 0.2 M, 0.8 mL/min; temperatura: 35°C (columnas + detectores); calibración: estándar de óxido polietileno angosta).

Tabla 1

Modificador de reología	Mn [g/mol]	Pm [g/mol]	Polidispersidad (Pm/Mn)	IV [dl/g]
Modificadores de reología en donde 100% de las unidades de monómero derivadas de acrilamida				
ejemplo 1	823'000	1'290'000	1.57	3.11
ejemplo comp. 1	365'000	813'000	2.22	2.45
ejemplo comp. 2	226'000	596'000	2.64	1.71
Modificadores de reología en donde 75% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 25% de acrilato de sodio				
ejemplo 2	1'417'000	2'002'000	1.41	3.90

30

(continuación)

Modificador de reología	Mn [g/mol]	Pm [g/mol]	Polidispersidad (Pm/Mn)	IV [dl/g]
ejemplo 3	680'000	1'113'000	1.63	3.20
ejemplo comp. 3	324'000	657'000	2.03	2.49
Modificadores de reología en donde 25% de las unidades de monómero se derivan de acrilamida y 75% de acrilato de sodio				
ejemplo 4	1'741'000	2'551'000	1.47	5.78
ejemplo 5	1'689'000	2'134'000	1.26	4.38
ejemplo 6	873'000	1'238'000	1.42	4.16

5 Determinación de la “viscosidad de bajo corte” de soluciones acuosas de los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6, y Ejemplos Comparativos 1 a 3

La “viscosidad de bajo corte” de soluciones acuosas de microesferas de polímero a 30 g, 60 g y 90 g, respectivamente, microesferas por litro de agua se mide utilizando un viscosímetro Brookfield (100 rpm y 25 °C).

Los resultados se muestran en la Figura 1.

10 Uno puede ver que los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6 muestran “viscosidades de bajo corte”, que son comparables con las “viscosidades de bajo corte” de los modificadores de reología obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1 a 3.

Determinación de la “viscosidad extensional evidente” de soluciones acuosas de los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6, y Ejemplos Comparativos 1 a 3

15 El “diámetro normalizado” de soluciones acuosas de las microesferas de polímero a 30 g de microesferas por litro de agua se mide utilizando un instrumento CaBER 1, que es un reómetro extensional vendido por Thermo Haake (diámetro de placas 6 µm; primer altura 2.5 µm; altura final 7.85 µm; esfuerzo hencky 1.14). El diámetro normalizado es el diámetro de filamento (como una función de tiempo)/diámetro de filamento inicial. El tiempo de ruptura, es decir el tiempo en el que el diámetro normalizado es 0, se relaciona con la viscosidad extensional evidente. A mayor tiempo de ruptura, mayor es la “viscosidad extensional evidente”.

20 Los resultados se muestran en la Figura 2 y 3.

25 Uno puede ver que los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6 muestran “viscosidades extensionales evidentes”, que son considerablemente mayores que las “viscosidades extensionales evidentes” de los modificadores de reología obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1 a 3. Entre los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6, los modificadores de reología de los ejemplos 2, 4 y 5 producen las mayores “viscosidades extensionales evidentes”. La mayor “viscosidad extensional evidente” se obtiene con el modificador de reología del ejemplo 4.

Ejemplo 7

Preparación de composiciones de recubrimiento, adecuadas para las operaciones de recubrimiento de cortina, que contienen los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6

30 Los modificadores de reología obtenidos en los ejemplos 1 a 6 se disuelven en agua a 30 g microesferas por litro de agua, y cantidades variantes (0.5 a 0.2 partes en peso seco de microesferas de polímero) de estas soluciones se agregan a una mezcla de 100 partes en peso seco de carbonato de calcio molido, y 17.5 partes en peso seco de Ciba® Latexia® 301, un látex estireno butadieno, en agua para dar una composición de recubrimiento que tiene un contenido sólido de 60% en peso con base en el peso de la composición. El pH se ajusta a 9.0.

35 **Ejemplo Comparativo 4**

Preparación de una composición de recubrimiento, adecuada para operaciones de recubrimiento de cortina, que contienen nSterocoll® BL como modificador de reología

- 5 0.1 partes en peso seco de Sterocoll® BL, una emulsión inversa (agua en aceite) de un modificador de reología, se agrega a una mezcla de 100 partes en peso seco de carbonato de calcio molido, y 17.5 partes en peso seco de DL 936, un látex estireno butadieno, en agua para dar una composición de recubrimiento que tiene un contenido sólido de 60% en peso con base en el peso de la composición. El pH se ajusta a 9.0.

Ejemplo Comparativo 5

Preparación de una composición de recubrimiento adecuada para operaciones de recubrimiento de cortina, que contienen Sterocoll® BL como modificador de reología

- 10 0.1 partes en peso seco de Sterocoll® BL, una emulsión inversa (agua en aceite) de un modificador de reología, se agrega a una mezcla de 100 partes en peso seco de carbonato de calcio molido, y 17.5 partes en peso seco de Ciba® Latexia® 301, un látex estireno butadieno en agua para dar una composición de recubrimiento que tiene un contenido sólido de 60% en peso con base en el peso de la composición. El pH se ajusta a 9.0.

- 15 Determinación de “viscosidad de bajo corte” de las composiciones de recubrimiento del ejemplo 7 y Ejemplos Comparativos 4 y 5

Las viscosidades de bajo corte de las composiciones de recubrimiento se miden utilizando un viscosímetro Brookfield (100 rpm y 25 °C).

Tabla 2

Composición de recubrimiento	Modificador de reología	Viscosidad de bajo corte [mPa x s]				
		Cantidad de Modificador de reología [partes en peso seco/100 partes en peso seco de carbonato de calcio]				
		0.04	0.06	0.08	0.1	0.2
ejemplo 7	ejemplo 1	76		86		128
	ejemplo 2	102		126		250
	ejemplo 3	98		118		212
	ejemplo 4	134	164	188		
	ejemplo 5	132	156	188		
	ejemplo 6	124	136	160		
ejemplo comp. 4	Sterocoll® BL				152	
ejemplo comp. 5	Sterocoll® BL				164	

- 20 Uno puede ver que las “viscosidades de bajo corte” comparables con aquellas de las composiciones de recubrimiento que contienen Sterocoll® BL (Ejemplos Comparativos 4 y 5) se pueden alcanza con las composiciones de recubrimiento del ejemplo 7 que contiene los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6. Los modificadores de reología de los ejemplos 4, 5 o 6 aún producen composiciones de recubrimiento de “viscosidades de bajo corte” comparables a más bajas dosificaciones en compasión con Sterocoll® BL.

- 25 Determinación de propiedades de retención de agua de las composiciones de recubrimiento del ejemplo 7 y Ejemplos Comparativos 4 y 5 utilizando papel como sustrato

ES 2 377 236 T3

5 Las propiedades de retención de agua (g de agua liberada/papel base m²) de las composiciones de recubrimiento se miden siguiendo los métodos de prueba TAPPI T 701 pm-01 utilizando un medidor de retención de agua AA GWR al determinar la cantidad de fase continua eliminada a través de un filtro de membrana (filtro de policarbonato no higroscópico con tamaño de poro promedio de 5 µm) del recubrimiento en el papel base (papel de cromatografía con peso base 413 g/m²) dentro de 2 minutos y bajo presión hidrostática de 2 bars.

La medición se realiza en aquellas composiciones de recubrimiento del ejemplo 7 que tienen “viscosidades de bajo corte” comparables con la composición de recubrimiento del Ejemplo Comparativo 5.

Tabla 5

Composición de recubrimiento.	de	Modificador de reología	Cantidad de Modificador de reología [partes en peso seco/100 partes en peso seco de carbonato de calcio]	Pérdida de agua[g/m ²]	de
ejemplo 7		ejemplo 1	0.2	203	
		ejemplo 2	0.08	224	
		ejemplo 3	0.08	231	
		ejemplo 4	0.06	200	
		ejemplo 5	0.06	207	
		ejemplo 6	0.08	207	
Ejemplo comp. 5		Sterocoll® BL	0.1	191	

10 A menor valor de “pérdida de agua”, es mayor la retención de agua. Uno puede ver que las propiedades de retención de agua de las composiciones de recubrimiento del ejemplo 7 que contiene los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6, son comparables son aquellos de la composición de recubrimiento que contienen Sterocoll® BL (Ejemplo Comparativo 5). Entre los modificadores de reología de los ejemplos 1 a 6, el modificador de reología del ejemplo 4 produce las mejores propiedades de retención de agua.

15 No es posible medir las viscosidades extensionales evidentes de las composiciones de recubrimiento debido a resultados irreproducibles.

Ejemplo 8

Preparación de un segundo modificador de reología de la mezcla de modificadores de reología del segundo aspecto de la invención

20 Un polímero de emulsión acuosa se compone de acrilato de etilo/ácido metacrílico/esteareth 10 mol de etoxilato alil éter en una relación de peso de 50/40/10 se prepara en analogía al ejemplo 1 de WO 04/076743.

Ejemplos 9 a 12

25 Preparación de composiciones de recubrimiento, adecuadas para operaciones de recubrimiento con cuchilla, que contiene una mezcla de los modificadores de reología del ejemplo 1 o 2 y el modificador de reología del ejemplo 8 como segundo modificador de reología

Siguiendo las composiciones de recubrimiento que tienen un pH de 9.0, se preparan diversos contenidos de sólidos (68.0 a 69.6% en peso).

Tabla 5. Ciba® Latexia® 204 es un látex de estireno acrilato, Ciba® Raisacoat® CAS50 es una dispersión de estearato de calcio, Ciba® Tinopal® ABPz liq es ácido diaminostilbenetetrasulfónico.

Ingredientes	Cantidad de Ingredientes [partes en peso seco] Ejemplo No			
	9	10	11	12
Carbonato de calcio	100	100	100	100
Alcohol polivinílico 4/98	0.6	0.6	0.6	0.6
Ciba® Latexia® 204	7.5	7.5	7.5	7.5
Ciba® Raisacoat® CAS50	0.5	0.5	0.5	0.5
Ingredientes	Cantidad de Ingredientes [partes en peso seco] Ejemplo No			
	9	10	11	12
Ciba® Tinopal® ABPz liq	0.5	0.5	0.5	0.5
Modificador de reología ejemplo 1	0.1	0.08		
Modificador de reología ejemplo 2			0.08	0.06
Modificador de reología ejemplo 8	0.06	0.08	0.05	0.06

Determinación de “viscosidades de alto corte evidentes de las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 9 a 12

- 5 Las “viscosidades de alto corte evidentes” de las composiciones de recubrimiento que tienen un contenido sólido de 68.5% en peso se miden utilizando un viscosímetro ACAV A4.

Las “viscosidades de alto corte evidentes” se muestran en la Figura 4.

- 10 Las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 9 a 11 contienen los modificadores de reología de los ejemplos 1 o 2 y el modificador de reología del ejemplo 7 como segundo modificador de reología y solo 0.6 partes en peso seco de alcohol polivinílico, producen “viscosidades de alto corte evidentes” mayores que las usuales. Una “viscosidad de alto corte evidente” mayor que la usual particular se obtiene con la composición de recubrimiento de ejemplo 9 que contiene 0.1 partes en peso seco del modificador de reología del ejemplo 1 y 0.06 partes en peso seco del modificador de reología del ejemplo 8 como modificador de reología adicional, seguido por la composición de recubrimiento de ejemplo 10.

- 15 Determinación de las propiedades de retención de agua de composiciones de recubrimiento de los ejemplos 9 a 12

Las propiedades de retención de agua se determinan como se describe para las composiciones de recubrimiento del ejemplo 7 y Ejemplos Comparativos 4 y 5.

Las propiedades de retención de agua se muestran en la Figura 5.

REIVINDICACIONES

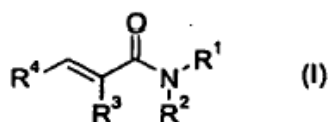
1. Un proceso para preparar una composición de recubrimiento que comprende las etapas de

(i) proporcionar modificadores de reología,

(ii) opcionalmente formar una solución acuosa o emulsión inversa (agua en aceite) de los modificadores de reología, y

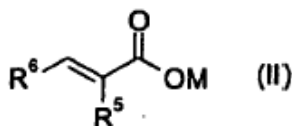
(iii) mezclar los modificadores de reología de la etapa (i) o la solución acuosa o emulsión inversa de los modificadores de reología obtenidos en la etapa (ii) con un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento, en donde los modificadores de reología son polímeros solubles en agua que tienen un peso molecular medio ponderado (pM) de por lo menos 1'000'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de por lo menos 2.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño, y en donde los polímeros solubles en agua están en la forma de partículas de sólidas, y en donde los polímeros se componen de unidades de monómero derivadas de

(i) por lo menos un monómero de la fórmula I



R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₅₋₈, o R¹ y R² junto con el nitrógeno al cual se adhieren pueden formar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₈, halógeno, arilo o NHCOalquilo C₁₋₄, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y

(ii) otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales, en donde los otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales comprenden por lo menos un monómero de la fórmula II



por lo cual

R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₈, halógeno, arilo o NHCOalquilo C₁₋₄, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y

M es hidrógeno, amonio, mono-, di-, tri- o tetra alquilamonio C₁₋₄, metal alcalino o metal alcalinotérreo.

2. Una composición de recubrimiento que se puede obtener mediante el proceso de la reivindicación 1.

3. Un proceso para recubrir un sustrato que comprende las etapas de

(i) proporcionar los modificadores de reología de la reivindicación 1,

(ii) opcionalmente formar una solución acuosa o emulsión inversa (agua en aceite) del modificador de reología de la reivindicación 1,

(iii) mezclar los modificadores de reología de la etapa (i) o la solución acuosa o emulsión inversa de los modificadores de reología obtenidos en la etapa (ii) con un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento, y

(iv) aplicar la composición de recubrimiento obtenida en la etapa (iii) sobre el sustrato.

4. El proceso de la reivindicación 3 en donde el sustrato se hace de papel, caja o polímero.

5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el sustrato se hace de papel.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde la composición de recubrimiento se aplica mediante recubrimiento de cortina sobre el sustrato.

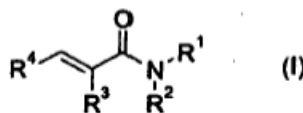
7. Un sustrato recubierto mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6.

5 8. Uso del modificador de reología de la reivindicación 1 para operaciones de recubrimiento.

9. Uso de los modificadores de reología de la reivindicación 1 para operaciones de recubrimiento de cortina.

10. Una composición de recubrimiento, que comprende una mezcla de modificadores de reología que comprende un primer modificador de reología, que es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular medio ponderado (pM) de por lo menos 1'000'000 g/mol y una viscosidad intrínseca de por lo menos 2.5 dl/g, ambas se determinan mediante cromatografía de exclusión de tamaño, y un segundo modificador de reología, que tiene un peso molecular medio ponderado de 2'000 g/mol a 800'000 g/mol, según se determina mediante cromatografía de exclusión de tamaño, un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales, en donde el primer modificador de reología es un polímero compuesto de unidades de monómero derivadas de

(i) por lo menos un monómero de la fórmula I



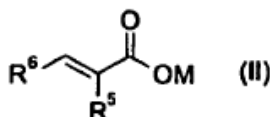
15

por lo cual

R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₅₋₈, o R¹ y R² junto con el nitrógeno al cual se adhieren pueden formar un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₈, halógeno, arilo o NHCOalquilo C₁₋₄, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y

20

(ii) otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales, en donde los otros monómeros insaturados etilénicamente opcionales comprenden por lo menos un monómero de la fórmula II



25 por lo cual

R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₅₋₈, halógeno, arilo o NHCOalquilo C₁₋₄, por lo cual el alquilo C₁₋₆ se puede sustituir con amino, hidroxilo, halógeno, alcoxi C₁₋₄, arilo o mono- o dialquilamino C₁₋₄, y

30

M es hidrógeno, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio C₁₋₄, metal alcalino o metal alcalinotérreo, y en donde la segunda reología se prepara a partir de una mezcla de monómero que comprende por lo menos un monómero acrílico.

11. Un proceso para preparar una composición de recubrimiento que comprende las etapas de

(i) proporcionar la mezcla de modificadores de reología de la reivindicación 10

35

(ii) mezclar la mezcla de modificadores de reología de la etapa (i) con un aglutinante, un pigmento, un solvente portador y aditivos opcionales con el fin de formar una composición de recubrimiento.

12. Un proceso para recubrir un sustrato que comprende las etapas de

(i) proporcionar la composición de recubrimiento de la reivindicación 10, y

(ii) aplicar la composición de recubrimiento obtenida en la etapa (iii) sobre el sustrato.

13. El proceso de la reivindicación 12 en donde el sustrato se hace de papel, caja o polímero.

14. El proceso de la reivindicación 13, en donde el sustrato se hace de papel.

5 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la composición de recubrimiento se aplica mediante recubrimiento con cuchilla sobre el sustrato.

16. Un sustrato recubierto mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.

17. Uso de la composición de recubrimiento de la reivindicación 10 para operaciones de recubrimiento con cuchilla.

18. Un método para reducir el "white pitch" en la producción de papel recubierto que comprende la etapa de recubrir el papel con una composición de recubrimiento de la reivindicación 10.

Fig 1:

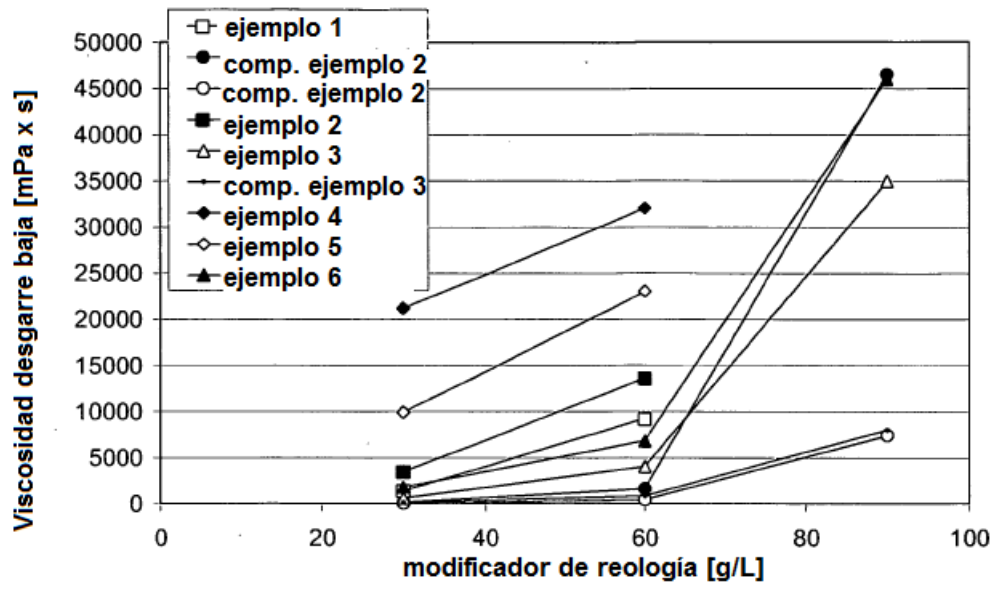


Fig 2:

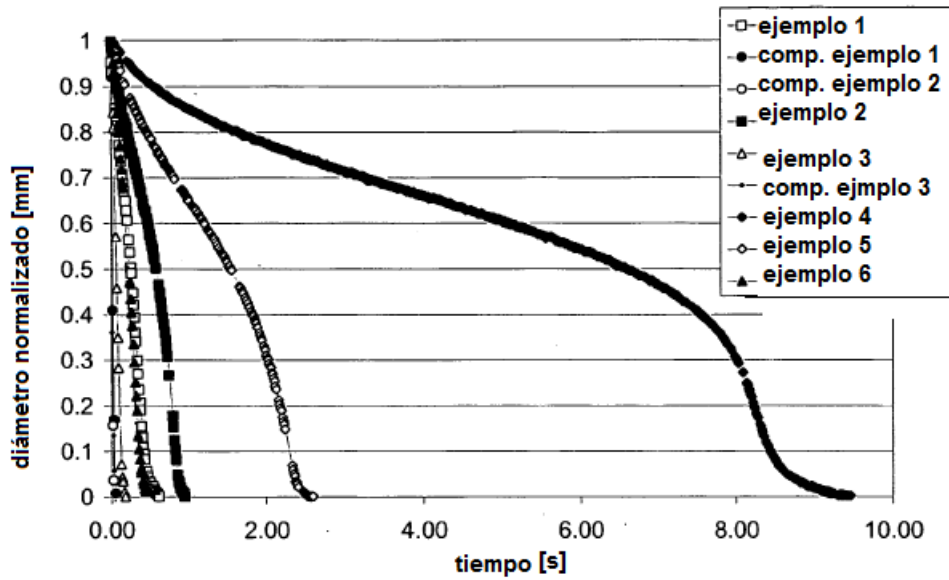


Fig 3:

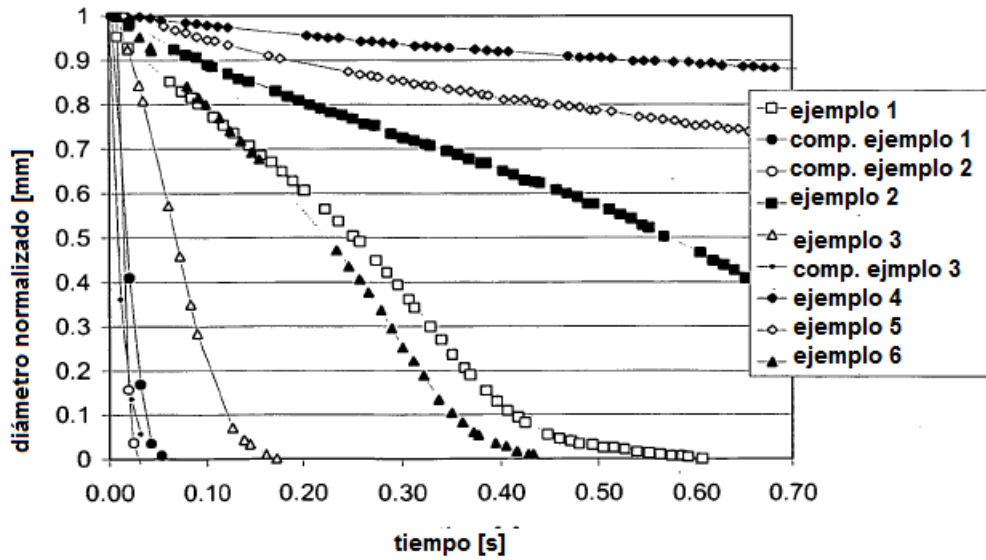


Fig 4.

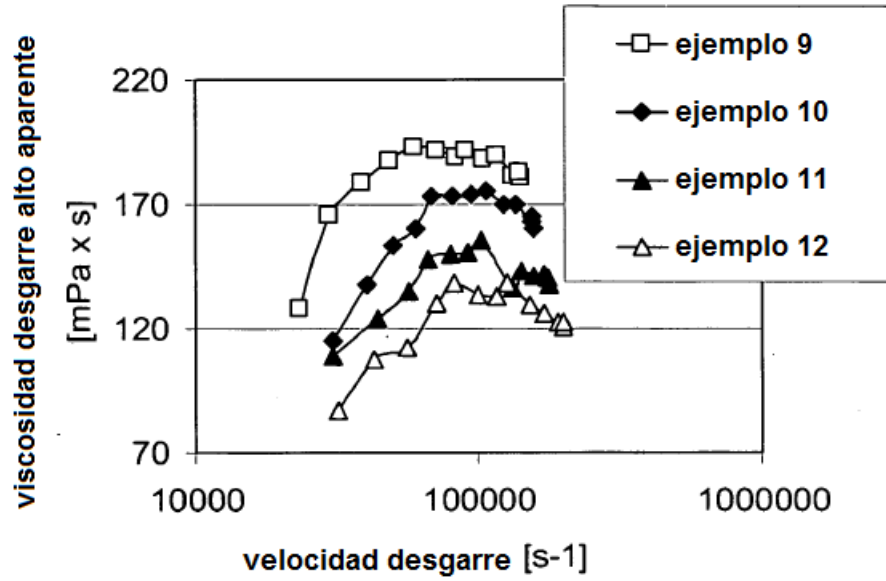


Fig 5:

