

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 546**

51 Int. Cl.:

**D21H 19/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830096 .1**

96 Fecha de presentación: **23.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1957711**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Composición acuosa de insolubilizante, basada en glioxilo, para el tratamiento superficial de papel y cartón**

30 Prioridad:

**02.12.2005 FR 0512250**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**11.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**11.12.2012**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY P.O. BOX 662  
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:

**TROUVE, CLAUDE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 392 546 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

Composición acuosa de insolubilizante, basada en glioxilo, para el tratamiento superficial de papel y cartón

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de insolubilizantes para el tratamiento superficial de papel y/o cartón y a su aplicación en la industria papelera.
- En la industria papelera es conocido modificar el acabado superficial del papel dependiendo de las aplicaciones deseadas. Así, para determinados usos, especialmente para la impresión offset, se necesita un papel que no sólo tenga rigidez y opacidad, sino también una superficie que produzca una buena impresión, al tiempo que posea una buena abrasión en húmedo, repelado en húmedo, resistencia al desprendimiento y formación de polvo y también una buena inercia al agua. Con el fin de conseguir esto, se propone tratar los papeles con fundas de revestimiento que contienen, entre otras cosas, pigmentos minerales y/o cargas tales como dióxido de titanio, arcillas o carbonatos de calcio, combinados en determinados casos con aglutinantes del tipo: almidón, caseína, almidón modificado o además látices del tipo SBR, por ejemplo.
- 10
- 15 La naturaleza hidrófila del aglutinante requiere el uso de un insolubilizante que reticule al aglutinante, haciéndole así más hidrófobo y, así, mejora las propiedades superficiales del papel tratado.
- 20 La introducción de glioxal, resinas aminoplastos basadas en urea y/o melanina y formaldehído, glioxal o además mezclas de glioxal-formaldehído y, a veces, de sales de zirconio en las fundas de revestimiento se describe en las patentes US-A-3 869 296, 3 197 659, 4 343 655, 4 455 416 y 4 471 087.
- 25 Sin embargo, estos agentes insolubilizantes tienen numerosas desventajas. Las resinas aminoplastos que comprenden formaldehído liberan a éste en el curso de los tratamientos, lo cual hace su uso incompatible con determinadas legislaciones, especialmente debido a los conocidos efectos alérgicos e irritantes del formaldehído.
- Las sales de zirconio son prácticamente ineficaces con almidones. El glioxal tiene excelentes propiedades de insolubilización, pero no puede utilizarse en fundas de revestimiento alcalinas. Además de ello, los papeles revestidos con fundas de revestimiento que comprenden glioxal en estado libre o combinado se amarillean fácilmente y no pueden tolerar altas temperaturas de secado.
- 30
- 35 La solicitud de patente EP-A-0 637 644 describe composiciones de insolubilizantes que comprenden, en disolución acuosa, una mezcla constituida por glioxal, urea, una sal de metal alcalino de un ácido con contenido en oxígeno de boro y un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Sin embargo, estas composiciones tienen un contenido en glioxal muy alto.
- Se siguen buscando composiciones de insolubilizantes que se puedan utilizar en el tratamiento de superficies de papel y cartón que tengan el menor contenido posible en glioxal, sin reducir al mismo tiempo la inercia al agua, la abrasión en húmedo, repelado en húmedo, resistencia a la formación de polvo y al desprendimiento, y sin echar a perder la blancura de los papeles tratados.
- 40
- 45 Un objeto de la presente invención es una composición acuosa de insolubilizante, destinada al tratamiento superficial de papel y cartón, que comprende una mezcla compuesta por glioxal y por al menos un ortofosfato de metal alcalino, estando el pH de dicha composición por debajo de 7.
- En calidad de ortofosfato que se puede utilizar en las composiciones de acuerdo con la invención se pueden citar, por ejemplo, ortofosfatos de sodio, potasio y litio. Como ejemplos se puede hacer mención a los siguientes compuestos específicos: dihidrógeno-fosfato de litio ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ), ortofosfato monosódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), ortofosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), ortofosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), ortofosfato hemisódico ( $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ ), ortofosfato monopotásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), ortofosfato dipotásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) y ortofosfato tripotásico ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ).
- 50
- De acuerdo con la invención, los ortofosfatos de metales alcalinos se pueden utilizar solos o en combinación.
- 55 Los ortofosfatos de metales alcalinos que se pueden utilizar de acuerdo con la invención están comercialmente disponibles y se pueden utilizar de acuerdo con la invención en su forma anhidra o hidratada.
- Ventajosamente, se utilizará un ortofosfato de sodio y, más particularmente, ortofosfato trisódico dodecahidrato, también denominado monofosfato trisódico dodecahidrato.
- 60
- Un objeto de la invención es, más particularmente, composiciones según se definen arriba que comprenden, en

- disolución acuosa, una relación ponderal de ortofosfato de metal alcalino/glioxal entre aproximadamente 0,35 y 1,75, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 1,2, y más particularmente entre aproximadamente 0,8 y 1.
- 5 Entre estas últimas composiciones, se puede hacer mención a las caracterizadas porque tienen contenidos en sólidos entre aproximadamente 20% y 60% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 35% y 45% en peso, y más particularmente de aproximadamente 40% en peso.
- 10 Un rasgo clave de las composiciones de acuerdo con la invención es el pH de dichas composiciones, que debe estar por debajo de 7 para prevenir la degradación del glioxal.
- Determinados ortofosfatos de metales alcalinos tienen, en disolución acuosa, un pH de carácter bastante ácido tal como monofosfato sódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), mientras que otros son de carácter bastante básico tal como fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) o fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).
- 15 En determinados casos, y dependiendo de los ortofosfatos de metales alcalinos utilizados, es necesario ajustar el pH de dichas composiciones a un valor por debajo de 7, preferiblemente entre 3 y 6, más particularmente entre 4 y 5 mediante la adición de un ácido. Por ejemplo, se pueden emplear ácidos inorgánicos o ácidos carboxílicos.
- 20 En calidad de ácido carboxílico se puede hacer mención a ácido acético o, además, a ácido cítrico.
- Preferiblemente se utiliza un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y, más particularmente, ácido fosfórico.
- 25 Un objeto de la invención son, especialmente, composiciones que contienen, en disolución acuosa, una relación ponderal de ortofosfato trisódico dodecahidrato/glioxal entre aproximadamente 0,35 y 1,75, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y 1,2, y más particularmente entre aproximadamente 0,8 y 1.
- Entre estas últimas composiciones, se puede hacer mención a las que tienen un contenido en sólidos entre aproximadamente 20% y 60% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 35% y 45% en peso y, más particularmente, de aproximadamente 40% en peso.
- 30 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden obtener mediante simple mezcladura de sus constituyentes en agua.
- 35 La invención también se refiere a un método para preparar una composición tal como se describe arriba, que comprende las etapas que consisten en:
- introducir la cantidad deseada de ortofosfato de metal alcalino en una disolución acuosa de glioxal;
  - si es necesario, añadir agua para ajustar el porcentaje de sólidos en la
  - 40 composición; y
  - si es necesario, ajustar el pH de la composición a un valor por debajo de 7 mediante la adición de un ácido.
- 45 El glioxal utilizado está preferentemente en forma de una disolución acuosa al 20% en peso hasta 60% en peso, preferiblemente al 30% en peso hasta 50% en peso.
- Más particularmente, las composiciones de acuerdo con la invención se preparan a partir de una disolución acuosa de glioxal al 40% en peso en la cual, con agitación y a la temperatura ambiente, se introducen la cantidad deseada de ortofosfato de metal alcalino y luego agua, si es necesario para ajustar el porcentaje de sólidos de la composición.
- 50 Bajo condiciones todavía más preferidas, las composiciones de acuerdo con la invención se obtienen introduciendo en la disolución acuosa de glioxal, con agitación y a la temperatura ambiente, la cantidad deseada de ortofosfato de metal alcalino y luego la cantidad deseada de ácido para ajustar el pH a un valor por debajo de 7 y, finalmente, agua, si es necesario para ajustar el porcentaje de sólidos de la composición.
- 55 Las composiciones de acuerdo con la invención tienen propiedades ventajosas cuando se introducen en fundas de revestimiento basadas en pigmentos minerales y aglutinante o aglutinantes, destinadas para el revestimiento del papel. Especialmente, hacen posible mejorar la abrasión en húmedo, repelado en húmedo, resistencia a la formación de polvo y al desprendimiento y también la inercia al agua de papeles tratados con fundas de revestimiento que
- 60 comprenden las composiciones de acuerdo con la invención.

Además de ello, estas mejoras se obtienen sin echar a perder la blancura de los papeles, a pesar del hecho de que comprenden glioxal, que se sabe que vuelve amarillo al papel cuando las condiciones del secado son duras. Estas propiedades justifican su aplicación en la industria papelera para obtener baños de revestimiento tales como fundas de revestimiento, y las diversas formulaciones de revestimiento con prensa de encolado, destinadas especialmente para la aplicación superficial sobre papeles.

Otro objeto de la invención son los baños de revestimiento que comprenden las composiciones anteriores, y también los papeles obtenidos mediante el uso de baños de revestimiento de acuerdo con la invención.

Un objeto final de la invención es el uso de al menos una composición arriba definida para el tratamiento superficial de papel y cartón.

Los ejemplos que figuran a continuación ilustran la invención de una manera no limitante.

**Ejemplo 1**

Se mezclan, con agitación a la temperatura ambiente:

- 112 g de una disolución acuosa comercial de glioxal al 40% en peso (Clariant),
- 30 g de ácido fosfórico al 85% en peso,
- 37 g de ortofosfato trisódico dodecahidrato,
- 88 g de agua.

Se obtiene una disolución transparente con un pH de 3,5, un contenido en sólidos de 37% y un contenido en glioxal 40 tal como de 42%.

La relación ponderal de fosfato trisódico dodecahidrato/glioxal es 0,83.

**Ejemplos de aplicación**

**1/Tratamiento en la prensa de encolado**

Este tratamiento se lleva a cabo en una prensa de encolado que comprende un conjunto de rodillos entre los cuales pasa la hoja para recibir un revestimiento uniforme de una funda.

Se utilizó una disolución al 14% en peso de almidón oxidado C\*5591 de Cerestar.

Se prepararon diversas formulaciones C1 a C6, cuyas composiciones se dan en la Tabla 1 que figura más abajo. Las cantidades se expresan en g de producto como tal.

La formulación C1 no contiene insolubilizante.

Las formulaciones C4 a C6 corresponden al uso de una composición de insolubilizante según se describe en el Ejemplo 1.

Las formulaciones C2 y C3, como ejemplos comparativos, corresponden al uso de una composición tal como se describe en el documento EP-A-0 637 644 y que tiene las siguientes características:

- pH = 3,5 +/- 0,5;
- contenido en sólidos = 42 +/- 1%;
- contenido en glioxal 40 como tal = 86%;
- relación ponderal de tetraborato sódico decahidrato/glioxal = 0,10.

Tabla 1

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Almidón	200	200	200	200	200	200
Insolubilizante (Ejemplo comparativo)		3,5	7			
Insolubilizante (Ejemplo 1)				3,5	7	14
Proporción		5%	10%	5%	10%	20%

(Insolubilizante seco/almidón seco)						
-------------------------------------	--	--	--	--	--	--

En los ejemplos se utilizó un papel exento de madera y no revestido, con un peso por unidad de superficie de 80 g/m<sup>2</sup>, un Cobb<sub>60</sub> de 34,7 segundos y vendido por Arjo Wiggins.

- 5 La impregnación del papel se llevó a cabo con las formulaciones C1 a C6, con un peso añadido de aproximadamente 20% tal como utilizando una prensa de encolado SP 350 de Mathis, a una tasa de 12 m/min y una presión de 3 bar, seguido de secado a 90°C durante 90 s. Luego se determinó la abrasión en húmedo Taber para el papel impregnado.
- 10 La abrasión en húmedo Taber se llevó a cabo de acuerdo con la norma francesa modificada Q 03-055 con piezas de ensayo anulares de diámetros exterior e interior, respectivamente, de 120 y 7 mm durante 10 ciclos y 20 ciclos, ruedas de abrasión CS-0, bajo una presión de 100 g, en presencia de 10 g de agua, seguido de aclarado con 10 g de agua; estos 20 g de agua se recuperan y se completan hasta 25 g con agua y después se determina la turbidez de estos 25 g de agua con un turbidómetro Hach. La turbidez observada se expresa en unidades NTU, y los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 2 que figura a continuación.

Tabla 2

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Turbidez 10 ciclos (NTU)	87	17,5	13,5	22,5	10	7
Turbidez 20 ciclos (NTU)	170	65	45	68	53	20

- 20 Los resultados demuestran que la composición de la invención tiene un efecto insolubilizante del almidón.

Además de ello, los resultados obtenidos demuestran que la composición de la invención confiere comportamientos en la resistencia a la abrasión en húmedo que son al menos equivalentes con relación a la composición de la técnica anterior, para la misma cantidad de ingrediente activo.

- 25 **2/ Tratamiento de revestimiento**
- Se utilizaron un carbonato de calcio vendido por Omya, referencia HYDROCARB® 90, un caolín vendido por Huber Engineered Materials, referencia HYDRAGLOSS® 90, un látex SBR (estireno-butadieno) vendido por Dow, referencia DL 950, y un almidón oxidado vendido por Cerestar, referencia C\*5591.

Se prepararon diversas formulaciones C7 a C11, cuyas composiciones se proporcionan en la Tabla 3 que figura más abajo. Las cantidades se expresan en g de producto como tal.

- 35 La formulación C7 no contiene insolubilizante.
- Las formulaciones C10 y C11 corresponden al uso de una composición de insolubilizante según se describe en el Ejemplo 1.
- 40 Las formulaciones C8 y C9, en calidad de ejemplos comparativos, corresponden al uso de una composición según se describe en el documento EP-A-0 637 644 y que tiene las siguientes características:
- pH = 3,5 +/- 0,5;
  - contenido en sólidos = 42 +/- 1%;
  - contenido en glioxal 40 como tal = 86%;
- 45 - relación ponderal de tetraborato sódico decahidrato/glioxal = 0,10.

Tabla 3

	C7	C8	C9	C10	C11
Carbonato de calcio	70	70	70	70	70
Caolín	30	30	30	30	30
Látex	10	10	10	10	10
Almidón	2	2	2	2	2
Insolubilizante (Ejemplo comparativo)		0,4	0,8		
Insolubilizante (Ejemplo 1)				0,4	0,8

## ES 2 392 546 T3

En los ejemplos se utilizó un papel exento de madera y no revestido, con un peso por unidad de superficie de 80 g/m<sup>2</sup>, un Cobb<sub>60</sub> de 34,7 segundos y vendido por Arjo Wiggins.

5 El revestimiento del papel se llevó a cabo con las formulaciones C7-C11, con un depósito de aproximadamente 20 g/m<sup>2</sup> utilizando una varilla de revestimiento Champion 010, seguido de secado a 105°C en una estufa durante 1 minuto. Luego se determinó la abrasión en húmedo Taber para el papel impregnado tal como se ha descrito previamente. También se llevó a cabo una medición de la turbidez después del tratamiento en estufa a 105°C durante 20 minutos en la prensa.

10 Las mediciones de la blancura WCIE se llevaron también a cabo utilizando un equipo Minolta CM 3720/lámpara D65/10.

15 Los resultados obtenidos se reseñan en la Tabla 4 que figura a continuación.

Tabla 4

	C7	C8	C9	C10	C11
Turbidez - 10 ciclos antes de tratamiento en estufa (NTU)	193	113	110	75	67
Turbidez - 10 ciclos después de tratamiento en estufa (NTU)	88	74	67	63	48
Blancura (%)	84,2	83,6	84,5	83,5	85

20 Los resultados obtenidos demuestran que la composición de insolubilizante de la invención, utilizada en el tratamiento de revestimiento de papel, tiene propiedades ventajosas en relación con la resistencia del papel tratado a la abrasión en húmedo.

25 También se puede observar que las composiciones de la invención no echan a perder la blancura de los papeles tratados.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición acuosa de insolubilizante, destinada al tratamiento superficial de papel y cartón, caracterizada porque comprende una mezcla compuesta por glioxal y por al menos un ortofosfato de metal alcalino, y porque el pH de dicha composición está por debajo de 7.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende, en disolución acuosa, una relación ponderal de ortofosfato de metal alcalino/glioxal entre aproximadamente 0,35 y 1,75.
- 10 3. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque la relación ponderal de ortofosfato de metal alcalino/glioxal está entre aproximadamente 0,5 y 1,2.
- 15 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la relación ponderal de ortofosfato de metal alcalino/glioxal está entre aproximadamente 0,8 y 1.
5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el contenido en sólidos de dicha composición está entre aproximadamente 20% y 60% en peso.
- 20 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque el contenido en sólidos de dicha composición está entre aproximadamente 35% y 45% en peso.
7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizada porque el contenido en sólidos de dicha composición es de aproximadamente 40% en peso.
- 25 8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el ortofosfato de metal alcalino es ortofosfato trisódico dodecahidrato.
9. Método para preparar una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende las etapas que consisten en:
- 30 - introducir la cantidad deseada de ortofosfato de metal alcalino en una disolución acuosa de glioxal;
- si es necesario, añadir agua para ajustar el porcentaje de sólidos en la composición; y
- 35 - si es necesario, ajustar el pH de la composición a un valor por debajo de 7 mediante la adición de un ácido.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el ortofosfato de metal alcalino es fosfato trisódico dodecahidrato, y porque el pH de dicha composición se ajusta a un valor por debajo de 7 mediante la adición de ácido fosfórico.
- 40 11. Baño de revestimiento para papel y cartón, caracterizado porque comprende una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 12. Papel o cartón con una resistencia mejorada a la abrasión en húmedo, caracterizado porque fue tratado mediante un baño de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Uso de una composición según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para el tratamiento superficial de papel o cartón.