

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 089**

51 Int. Cl.:

D21H 21/30 (2006.01)

C07D 251/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2010 E 10754929 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2478152**

54 Título: **Agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo en aplicaciones de recubrimiento**

30 Prioridad:

17.09.2009 EP 09170579

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.04.2015

73 Titular/es:

**BLANKOPHOR GMBH & CO. KG (100.0%)
Schulstrasse 3
49577 Ankum, DE**

72 Inventor/es:

**HUNKE, BERNHARD;
KRAEMER, MICHAEL;
TAUBER, ANDREI y
KLUG, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 534 089 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

Agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo en aplicaciones de recubrimiento

5 La presente invención se refiere al uso de agentes blanqueadores de tipo disulfo para abrillantar ópticamente o preparar composiciones de recubrimiento, a composiciones de recubrimiento en sí y a su uso para la producción de papeles abrillantados.

10 Es bien conocido que la blancura de papel y de cartón puede mejorarse mediante la adición de agentes blanqueadores fluorescentes. Los agentes blanqueadores fluorescentes más importantes usados en la industria del papel y el cartón son derivados de bistriazinilo de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico (ácido flavónico) sustituidos con anilino. De estos agentes blanqueadores fluorescentes son conocidos los tipos disulfo, tetrasulfo y hexasulfo. Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo sin grupos de ácido sulfónico en los anillos de anilina tienen una solubilidad baja en agua y una afinidad elevada por fibras de celulosa. Son especialmente
15 adecuados para su uso en la fase final en húmedo del procedimiento de fabricación de papel. Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo hexasulfo con dos grupos de ácido sulfónico en cada anillo de anilina tienen una solubilidad alta en agua y una afinidad baja por fibras de celulosa. Son productos más especiales cuando se desea una blancura muy alta. Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo tetrasulfo con un grupo de ácido sulfónico en cada anillo de anilina muestran un comportamiento que se encuentra entre los agentes blanqueadores
20 fluorescentes de tipo disulfo y los de tipo hexasulfo y son los que se usan más comúnmente para blanquear papel o cartón.

25 El abrillantamiento de papeles no recubiertos o de papeles recubiertos no tratados puede efectuarse usando en la pulpa y/o la aplicación de superficie agentes blanqueadores fluorescentes, que están presentes para este fin, habitualmente, en forma disuelta. En la producción de papeles recubiertos, la adición de agentes blanqueadores fluorescentes a la composición de recubrimiento es habitual, de modo que, en el papel recubierto acabado, los agentes blanqueadores fluorescentes están también presentes en la capa de pigmento aplicada al papel. Los papeles recubiertos son particularmente adecuados para la producción de impresiones de alta calidad. Existe una
30 tendencia progresiva hacia papeles recubiertos que tienen una blancura elevada y, por lo tanto, un demanda de agentes blanqueadores fluorescentes que sean lo más eficaces posible como componentes de composiciones de recubrimiento.

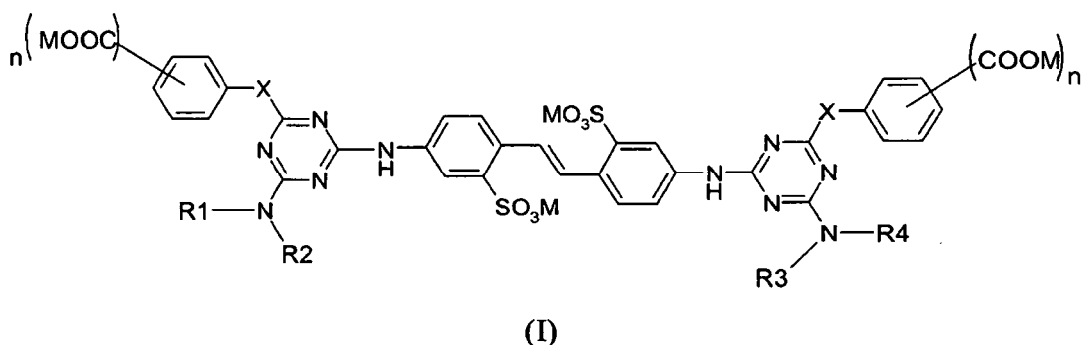
35 Los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo sin grupos de ácido sulfónico en los anillos de anilina tienen una solubilidad baja en agua que provoca problemas en formulaciones líquidas concentradas, por ejemplo, se forman precipitados y, por lo tanto, se requieren sustancias auxiliares solubilizantes, tales como urea, trietanolamina o dietilenglicol, que, no obstante, contaminan el efluente de la fábrica de papel después de batir nuevamente el papel triturado recubierto y, por ello, no son deseados.

40 El documento EP-A-1 355 004 describe agentes blanqueadores fluorescentes de tipo tetrasulfo para el abrillantamiento de composiciones de recubrimiento. El documento WO 2006/045714 A1 divulga composiciones que contienen agentes blanqueadores fluorescentes, un polímero formado por un monómero o mezcla de monómeros etilénicamente insaturados y, opcionalmente, polietilenglicol, para aplicaciones de recubrimiento, de prensa de encolado o de prensa de película. El documento EP-A-1 752 453 enseña soluciones estables al almacenamiento de
45 agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo que contienen contraiones específicos para los grupos de ácido sulfónico, contraiones que están derivados de aminoalcoholes específicos. El documento WO 02/055646 A1 divulga soluciones acuosas concentradas que contienen una mezcla de dos agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo específicos. Además, por el documento EP-A- 0 884 312 se conocen dispersiones o dispersiones densas de agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo en agua.

50 El documento WO 01/19804 A1 se refiere a compuestos de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico que son útiles como agentes blanqueadores fluorescentes o para eliminar manchas en materiales fotográficos. El documento WO 98/42685 A1 se refiere a otros compuestos de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico específicos útiles como agentes blanqueadores fluorescentes o para inhibir (inactivar) el efecto de agentes blanqueadores fluorescentes aniónicos en sustratos. El documento WO 03/078724 A1 divulga un proceso para mejorar el factor de
55 protección solar de materiales de fibra celulósica que comprende poner en contacto dichos materiales con compuestos de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico definidos.

60 Sorprendentemente, se ha encontrado que los problemas de la técnica anterior pueden superarse usando agentes blanqueadores de tipo disulfo específicos que tienen grupos de ácido carboxílico en los anillos de anilina en composiciones de recubrimientos. Estos agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo tienen una solubilidad mayor en agua que los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo sin grupos de ácido sulfónico en los anillos de anilina que se usan comúnmente. Adicionalmente, se ha encontrado que estos agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo tienen un rendimiento de blanqueado significativamente mejorado en composiciones de
65 recubrimiento.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al uso de al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I)



en la que

X representa, independientemente uno de otro, O o NR', donde R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

5 n es 1 ó 2;

R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxialquilo C₁-C₄, en la que alquilo es lineal o ramificado; o R₁ y R₂ o R₃ y R₄, independientemente uno de otro, junto con el átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o -

10 (CH₂)₁-SO₃M, en el que 1 es 1, 2 ó 3; o - (CH₂)_i-COOR, -(CH₂)_i-CONHR, -(CH₂)_i-OR, en las que i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C₁-C₃ o tiene el mismo significado que M; M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio, o amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄;

para el blanqueado (abrillantamiento) de composiciones de recubrimiento que contienen al menos un aglutinante sintético y al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético.

15 La invención también se refiere a composiciones de recubrimiento que contienen al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I), y a su uso para preparar papeles recubiertos y al papel obtenible mediante un proceso que usa dicha composición de recubrimiento. Además, la invención se refiere a una preparación que contiene al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I) y polietilenglicol. En la descripción posterior, las figuras y las reivindicaciones se describen realizaciones preferentes de la invención.

La Fig. 1 es un diagrama que muestra el rendimiento de blanqueado de diferentes agentes blanqueadores fluorescentes en composiciones de recubrimiento.

25 La Fig. 2 es otro diagrama que muestra el rendimiento de blanqueado de diferentes agentes blanqueadores fluorescentes en composiciones de recubrimiento.

La Fig. 3 es otro diagrama que muestra el rendimiento de blanqueado de diferentes agentes blanqueadores fluorescentes en composiciones de recubrimiento.

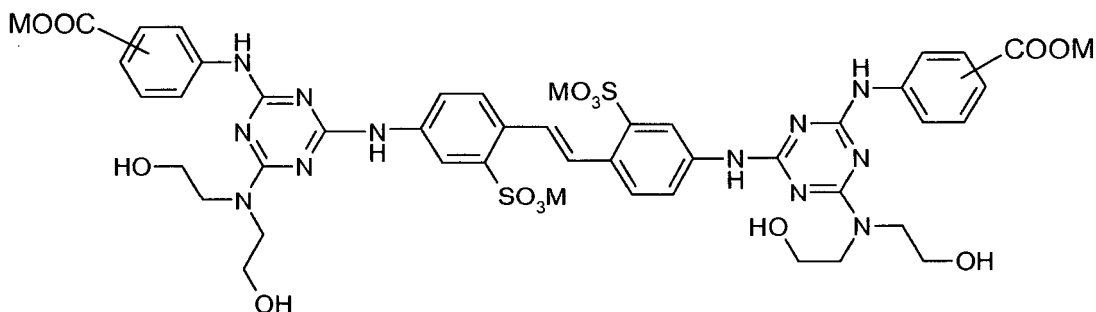
30 La Fig. 4 es un diagrama que muestra el rendimiento de blanqueado de diferentes agentes blanqueadores fluorescentes con o sin polietilenglicol en composiciones de recubrimiento.

Según la invención se usa al menos un agente blanqueador fluorescente de la fórmula (I) definida anteriormente. En una realización preferente, X representa NR' en la fórmula (I). En otra realización preferente, n es 1. En el contexto de la invención, en la fórmula (I), el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, y los sustituyentes posibles del grupo alquilo, que son grupos alcoxi, ciano y/o hidroxilo, pueden estar unidos en cualquier posición de la cadena de alquilo. En la presente invención, alcoxialquilo C₁-C₄ significa alquilo C₁-C₄ sustituido con alcoxi C₁-C₄. En una realización preferente, R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidroalquilo C₂-C₄, alcoxialquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄, preferentemente hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxialquilo C₁-C₄, en particular hidroxietilo o hidroxiisopropilo. Del modo más preferente, R₁, R₂, R₃ y R₄ representan hidroxietilo o hidroxiisopropilo. Los grupos carboxilo en los anillos de anilina pueden estar en la posición *orto*, *meta* o *para*, preferentemente están en la posición *orto* o *para*, en particular en la posición *para*.

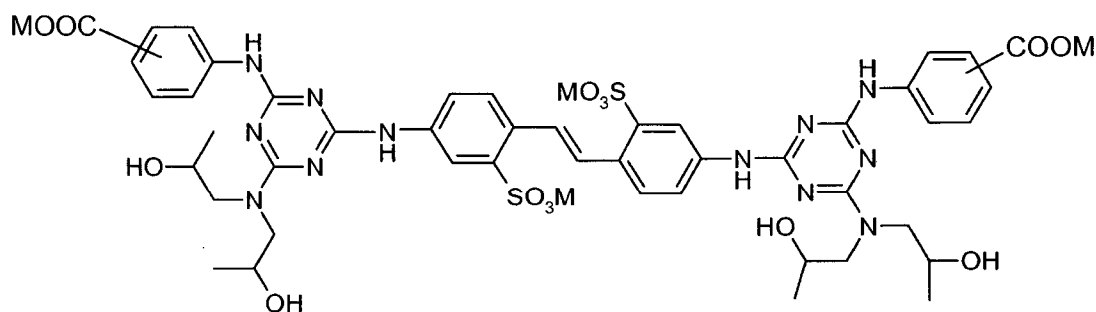
45 Realizaciones preferentes de M son hidrógeno, Na, K, Ca, Mg, en particular M es Na, K o hidrógeno, del modo más preferente es Na.

Agentes blanqueadores fluorescentes preferentes son los agentes blanqueadores fluorescentes de la fórmula (Ia) y la fórmula (Ib) siguientes, en las que los restos de ácido carboxílico están, independientemente uno de otro, en la posición *orto* o *para*, preferentemente en la posición *para*:

50



(Ia)



(Ib)

Los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmula (I) pueden prepararse mediante procedimientos conocidos, y se usan como ácidos libres o como sales de los mismos, preferentemente sales de metales alcalinos. En general, los compuestos se preparan haciendo reaccionar cloruro cianúrico con ácido 4,4'-diaminostilbeno-2,2'-disulfónico o una sal del mismo, un derivado que contiene un grupo de ácido carboxílico adecuado, por ejemplo ácido 2- o 4-aminobenzoico, y aminas alifáticas sustituidas o compuestos heterocíclicos. La patente PL 61710 divulga la preparación de algunos agentes blanqueadores fluorescentes específicos de la fórmula (I) definida anteriormente con un grupo de ácido carboxílico en la posición p de cada anillo de anilina. La patente GDR (DDR) 55 668 divulga otro proceso de preparación de algunos agentes blanqueadores fluorescentes de la fórmula (I) definida anteriormente con uno o dos grupos de ácido carboxílico en cada anillo de anilina. La purificación de los agentes blanqueadores fluorescentes de fórmula (I) es sencilla y, por lo tanto, más económica que para los agentes blanqueadores fluorescentes de tipo disulfo que se usan comúnmente, ya que pueden obviarse etapas de aislamiento. La purificación podría llevarse a cabo, por ejemplo, mediante una filtración con membrana. A diferencia de las etapas de evaporación de agua o de precipitación de sal divulgadas en la patente PL 61710, la purificación de los agentes blanqueadores fluorescentes de la fórmula (I) puede lograrse mediante una filtración con membrana y el producto obtenido puede usarse como tal. Esto es debido a la solubilidad sorprendentemente más elevada del agente blanqueador fluorescente de fórmula (I).

Se usan uno o más agentes blanqueadores fluorescentes de fórmula (I) para la preparación de abrillantadores de las composiciones de recubrimiento. En una realización preferente, se usa un agente blanqueador fluorescente de la fórmula (I). En otra realización preferente, se usan dos o tres agentes blanqueadores fluorescentes de la fórmula (I). También es posible que se usen adicionalmente otros agentes blanqueadores fluorescentes conocidos.

En una realización preferente, los agentes blanqueadores fluorescentes se usan en forma de preparaciones acuosas.

Pueden prepararse preparaciones acuosas a partir de soluciones brutas, a partir de soluciones concentradas y desalinizadas o a partir de tortas de prensa que contienen agua. Para lograr una blancura particularmente buena, es ventajoso incorporar las denominadas sustancias vehículo a las preparaciones acuosas de agente blanqueador fluorescente.

Las preparaciones acuosas de agente blanqueador fluorescente contienen preferentemente

- a) del 10 al 40 % en peso de al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I),
- b) del 0 al 30 % en peso de agente de normalización,
- c) del 0 al 2 % en peso de sales inorgánicas, y
- d) del 28 al 90 % en peso de agua,

5

en cada caso en base al 100 % en peso de la preparación.

Agentes de normalización habituales son, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, glicerina, ϵ -caprolactama, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. En cada caso, son preferentes las preparaciones exentas de agentes de normalización. Las sales inorgánicas son sales inorgánicas procedentes del proceso de producción.

10

En otra realización preferente, las preparaciones acuosas de agente blanqueador fluorescente contienen:

15

- a) del 5 al 40 % en peso de al menos un agente blanqueador fluorescente de la fórmula (I),
- b) del 1 al 50 % en peso de al menos una sustancia vehículo,
- c) del 0 al 2 % en peso de sales inorgánicas, y
- d) del 8 al 94 % en peso de agua,

20

en cada caso en base al 100 % en peso de la preparación.

Sustancias vehículo adecuadas son, en general, polímeros hidrófilos que tienen la capacidad de formar enlaces de puente de hidrógeno. Sustancias vehículo preferentes son poli(alcoholes vinílicos), carboximetilcelulosas, polietilenglicoles o mezclas de estas sustancias, siendo posible modificar opcionalmente estos polímeros. Poli(alcoholes vinílicos) preferentes son los que tienen un grado de hidrólisis > 85 %. Carboximetilcelulosas preferentes son las que tienen un grado de sustitución $DS > 0,5$. Polietilenglicoles preferentes son los que tienen un peso molecular promedio en número M_n de 200 a 8.000 g/mol, preferentemente de 800 a 4.000 g/mol. Vehículos adecuados son también, por ejemplo, almidones naturales, derivados o degradados, alginatos, caseína, proteínas, poli(acrilamidas, poli(ácidos acrílicos), hidroxialquilcelulosa y polivinilpirrolidona. Del modo más preferente, se usan como vehículos polietilenglicoles.

25

30

Además, tanto las preparaciones exentas de vehículo como las que contienen vehículo pueden contener pequeñas cantidades, habitualmente cantidades inferiores al 5 % en peso, de otras sustancias auxiliares, tales como dispersantes, espesantes, anticongelantes, conservantes, agentes complejantes, etc., o subproductos orgánicos e inorgánicos procedentes de la síntesis de agente blanqueador fluorescente que no se han eliminado completamente durante el procesamiento.

35

Las preparaciones que contienen vehículo pueden contener adicionalmente agentes de normalización para aumentar la solubilidad y la vida útil.

40

Las preparaciones acuosas de agente blanqueador fluorescente exentas de vehículo pueden prepararse, en general, ajustando una solución de agente blanqueador fluorescente (bruto o filtrado a través de una membrana) con una base hasta un valor del pH de neutro a débilmente alcalino, opcionalmente añadiendo y disolviendo uno o más agentes de normalización y, opcionalmente, diluyendo con agua a la concentración final deseada. Si el agente blanqueador fluorescente se usa en forma de una torta de prensa con agua-humedad o de polvo seco, una cantidad de la torta de prensa o del polvo se disuelve completamente en agua con la adición de base y con agitación y, opcionalmente, a temperatura elevada y, opcionalmente, se ajusta a la concentración deseada mediante otra adición de agua.

45

50

Las bases preferentes para este fin son hidróxidos de metales alcalinos, siendo el agua desmineralizada preferente para la dilución. El valor establecido del pH se encuentra preferentemente en el intervalo de 7 a 11, preferentemente de 8 a 10. Las temperaturas de 25 a 80 °C son habituales para la disolución.

55

Las preparaciones que contienen vehículo pueden prepararse, en general, de un modo análogo, añadiendo también la sustancia vehículo en cualquier momento deseado durante el procedimiento de preparación. Si se añade la sustancia vehículo en forma sólida, se disuelve, en general, completamente con agitación y, opcionalmente, a temperaturas elevadas, de modo que se forme una preparación líquida homogénea. La viscosidad de las preparaciones que contienen vehículo a temperatura ambiente es preferentemente inferior a 3.000 mPas. La temperatura de disolución habitual se encuentra en el intervalo de 25 a 100 °C.

60

Las preparaciones acuosas concentradas de agente blanqueador fluorescente se caracterizan habitualmente por el denominado valor E1/1. Para este fin, la extinción de una solución muy diluida de la preparación se determina mediante procedimientos de espectroscopia UV/VIS conocidos por el experto en la técnica, en una celda de 1 cm a una determinada longitud de onda. Esta longitud de onda corresponde a la longitud de onda de absorción máxima de la molécula de agente blanqueador fluorescente respectiva. En el caso de agente blanqueador fluorescente flavonato, es aproximadamente de 350 nm. El valor E1/1 corresponde entonces al valor de extinción imaginario

65

estimado para una solución con el 1 % de fuerza.

Los valores E1/1 del agente blanqueador fluorescente usado según la invención son preferentemente de 50 a 180, de modo particularmente preferente de 70 a 140.

5 Las composiciones de recubrimiento que se van a abrillantar según la invención contienen al menos un aglutinante sintético, en particular un aglutinante de látex o poliacrilatos, y al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético.

10 Aglutinantes sintéticos adecuados son, por ejemplo, látices basados en estireno/butadieno, estireno/acrilato o acetato de vinilo. Estos polímeros pueden modificarse opcionalmente con otros monómeros, tales como acrilonitrilo, acrilamida, ácidos carboxílicos α,β -insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o ácido maleico, acrilatos, ésteres vinílicos, etileno, cloruro de vinilo, etc. En general, todos los aglutinantes sintéticos habituales, en particular aglutinantes de látex y poliacrilatos, que se usen en la preparación de composiciones de recubrimiento de papel son adecuados. Aglutinantes de látex preferentes son los basados en estireno/butadieno.

15 Coaglutinantes sintéticos adecuados diferentes de los aglutinantes sintéticos son, por ejemplo carboximetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, poli(alcohol vinílico) y/o espesantes sintéticos basados en acrilato. Otros coaglutinantes adecuados son los mismos compuestos que los descritos anteriormente para los vehículos. Coaglutinantes sintéticos preferentes son poli(alcoholes vinílicos), en particular los que tienen un grado de hidrólisis > 85 % y, en particular, una viscosidad Brookfield de 2 - 80 mPas (medida en una solución acuosa al 4 % de fuerza a 20 °C), carboximetilcelulosas, en particular las que tienen un grado de sustitución > 0,5 y, en particular, una viscosidad Brookfield de 5 a 5000 mPas (medida en una solución acuosa al 2 % de fuerza a 25 °C) y mezclas de estas dos sustancias. Los coaglutinantes más preferentes son poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa o una mezcla de los mismos.

20 Las composiciones de recubrimiento que se van a abrillantar según la invención contienen además, preferentemente, pigmentos blancos. Comúnmente los pigmentos blancos usados son carbonato de calcio en forma natural o precipitada, caolín, talco, dióxido de titanio, blanco satén, hidróxido de aluminio y sulfato de bario, a menudo también en forma de mezclas de los mismos.

25 Las composiciones de recubrimiento que se van a abrillantar según la invención pueden contener dispersantes como ingredientes adicionales opcionales. Para ese fin se usan comúnmente poliacrilatos, polifosfatos y citrato de Na. Además, es también adecuado el poli(ácido aspártico). Otros aditivos opcionales son agentes reticulantes. Ejemplos de los mismos son resinas de urea/formaldehído, resinas de melamina/formaldehído, glioxal y carbonato de amonio/circonio. Además, también son adecuados como agentes reticulantes agentes para aumentar la resistencia a la humedad basados en resinas de poliamidoamina/epiclorhidrina, poli(acrilamidas glioxaladas o poliisocianatos hidrofiliados, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-825 181. Además, pueden usarse antiespumantes, biocidas, agentes complejantes, bases para el ajuste del pH, estearato de Ca, abrillantadores ópticos diferentes de los de fórmula (I) y colorantes de matizado como aditivos opcionales. A veces se añaden también colas de superficie para impartir repelencia al agua a la composición de recubrimiento. Ejemplos de las mismas son soluciones poliméricas basadas en estireno/ácido acrílico, estireno/anhídrido maleico u oligoureanos, y dispersiones poliméricas basadas en acrilonitrilo/acrilato o estireno/acrilato. Estos últimos describen, por ejemplo, en el documento WO-A-99/42490.

35 Las composiciones de recubrimiento que se van a abrillantar según la invención contienen el aglutinante sintético preferentemente en una cantidad del 2 al 20 % en peso, en particular del 3 al 15 % en peso, y el coaglutinante sintético en una cantidad del 0,1 al 3 % en peso, en particular del 0,15 al 2 % en peso, en base, en cada caso, al 100 % en peso del pigmento blanco en la composición de recubrimiento.

40 La invención se refiere también a una composición de recubrimiento, en particular una composición de recubrimiento acuosa o preparación de pigmento acuosa, que contiene

45 al menos un pigmento blanco,
50 al menos un aglutinante sintético,
55 al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético, y
al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I)

60 Preferentemente, la cantidad de aglutinante sintético (calculada como sustancia seca) es del 2 al 20 % en peso, en particular del 3 al 15 % en peso, e independientemente de la misma la cantidad de coaglutinante es preferentemente del 0,1 al 3 % en peso, en particular del 0,15 al 2 % en peso. Preferentemente, la cantidad de agente blanqueante fluorescente de la fórmula (I) es del 0,025 al 1 % en peso, en particular del 0,03 al 0,75 % en peso, en base, en cada caso, al 100 % en peso del pigmento blanco.

65 Las realizaciones preferentes para el pigmento blanco, aglutinante sintético, coaglutinante sintético, agente blanqueador fluorescente y otros aditivos son las mismas que se han descrito anteriormente.

La composición de recubrimiento contiene adicionalmente, preferentemente, al menos un dispersante, en particular en una cantidad del 0,05 al 1 % en peso, en base al 100 % en peso del pigmento blanco en la composición de recubrimiento. Dispersantes adecuados son preferentemente poli(ácido acrílico) y sales correspondientes. El contenido de agua de la composición de recubrimiento es preferente del 20 al 50 % en peso, en particular del 25 al 45 % en peso, en base a la cantidad total de composición de recubrimiento.

La invención se refiere también al uso de las composiciones de recubrimiento según la invención para la producción de papeles recubiertos.

Las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse preferentemente al papel una vez o varias veces mediante todos los procedimientos de aplicación adecuados para este fin, tales como mediante recubrimiento con cuchilla en diversas realizaciones, cepillo de aire, rasqueta, recubridor de rodillo, prensa de película, procedimientos de colada, etc. La inmovilización y el secado de la composición de recubrimiento se efectúan habitualmente inicialmente por secado sin contacto con aire caliente y/o IR, seguido habitualmente mediante secado con contacto por medio de rodillos calentados. Después se lleva a cabo habitualmente un calandrado por compactación, que suaviza, o influye en, el brillo del papel recubierto, por ejemplo por medio de una calandra.

Los papeles de base sin recubrir o papeles, cartulinas y cartones con recubrimiento sin tratar adecuados son papeles, cartulinas y cartones producidos a partir de fibras que contienen papel de desecho y destintadas, blanqueadas o sin blanquear, que contiene madera o están exentas de madera. Estas pueden contener además cargas minerales, tales como creta natural o precipitada, caolín, talco o analinas. Los papeles, cartulinas y cartones sin recubrir pueden encolarse a máquina y/o encolarse superficialmente, con el resultado, entre otros, de que la penetración y la adhesión de la composición de recubrimiento se ven influenciados. Las colas de encolado a máquina usadas comúnmente son dímeros de alquilceteno (AKD), anhídrido alquénilsuccínico (ASA) y una combinación de cola de colofonia y alumbre, y las colas de superficie comúnmente usadas son las soluciones poliméricas mencionadas anteriormente basadas en estireno/ácido acrílico, estireno/anhídrido maleico u oligoureanos, y dispersiones poliméricas basadas en acrilonitrilo/acrilato o estireno/acrilato. Para controlar las propiedades de blancura deseadas del papel recubierto resultante, los papeles de base pueden abrillantarse en la pulpa y/o abrillantarse en superficie, para cuyo fin, por ejemplo, se usan abrillantadores de flavonato.

La invención se refiere además al uso de las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente para el blanqueado de papel o la producción de papeles recubiertos y también a los papeles obtenidos con las mismas. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de abrillantamiento de una composición de recubrimiento, en particular una composición de recubrimiento acuosa, que comprende al menos un aglutinante sintético y al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético, procedimiento que comprende tratar la composición de recubrimiento con una composición de agente blanqueador fluorescente que comprende un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I) tal como se ha descrito anteriormente. Asimismo, el aglutinante sintético, el coaglutinante sintético y los aditivos opcionales adicionales son los mismos que se han descrito anteriormente.

En otra realización, la invención se refiere a una preparación que contiene al menos un agente blanqueador fluorescente de tipo disulfo de la fórmula (I) y polietilenglicol. El agente blanqueador fluorescente y el polietilenglicol son los mismos que se han definido anteriormente. La preparación está presente, preferentemente, en forma líquida. Puede prepararse a partir de agente blanqueador fluorescente, agua y polietilenglicol, y además opcionalmente alguna cantidad de base para el ajuste del pH. La preparación puede usarse para la adición a, o la preparación de, una composición de recubrimiento.

La blancura del papel producido puede caracterizarse por medio de la blancura CIE. Pueden compararse entre sí agentes blanqueadores fluorescentes distintos con respecto al comportamiento de saturación cuando se determina según la blancura CIE. En otras palabras, si se usa una cantidad más elevada de agente blanqueador fluorescente y no se observa un aumento adicional en la blancura, existe un comportamiento de saturación y pueden incluso aparecer efectos adversos sobre la blancura si se usan cantidades superiores. El efecto de saturación también se refiere al verdeado. El límite de verdeado, es decir, el punto en el cual el aumento de las cantidades del agente blanqueador fluorescente que se usa no da virtualmente como resultado un aumento adicional en la blancura, puede derivarse, por ejemplo, a partir de un diagrama a^*-b^* , en el que a^* y b^* son los coordinados de color en el sistema CIE- $L^*a^*b^*$.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y muestran realizaciones preferentes, sin limitar el alcance de protección.

EJEMPLOS

Se estudió el rendimiento de blanqueado de diferentes agentes blanqueadores fluorescentes en aplicaciones de composiciones de recubrimiento usando el procedimiento siguiente.

En primer lugar, se prepararon preparaciones de agente blanqueador fluorescente del modo siguiente. Se disolvieron tortas de prensa de los agentes blanqueadores fluorescentes en agua desmineralizada a 80 °C junto con sosa cáustica a pH de 9 a una concentración del 2,8 %. Las preparaciones de agente blanqueador fluorescente que contenían polietilenglicol se prepararon del modo siguiente. Se disolvieron tortas de prensa de los agentes blanqueadores fluorescentes en agua desmineralizada a 80 °C junto con sosa cáustica a pH de 9. Después se añadió polietilenglicol, a saber PEG 1550. La concentración resultante de agente blanqueador fluorescente fue del 2,8 % y la del PEG 1550 fue del 4,5 %. Las preparaciones se manipularon a una temperatura de 20 a 50 °C.

Se preparó una composición de recubrimiento a partir de los componentes siguientes:

- 100 partes de pigmento blanco (mezcla de creta/caolín),
- 10 partes de Litex P 7110 como un aglutinante, calculado como sustancia seca (látex de estireno/butadieno de Polymerlatex GmbH),
- 0,75 partes de Walocel CRT 10G como un coaglutinante sintético (carboximetilcelulosa de Wolff Cellulosics GmbH & Co KG),
- 0,75 partes de Polyviol LL 603 (poli(alcohol vinílico) de Wacker-Chemie),
- 0,25 partes Polysalz S como un dispersante basado en poli(ácido acrílico) (BASF AG),
- agua, y
- solución de hidróxido de sodio al 10 % de fuerza.

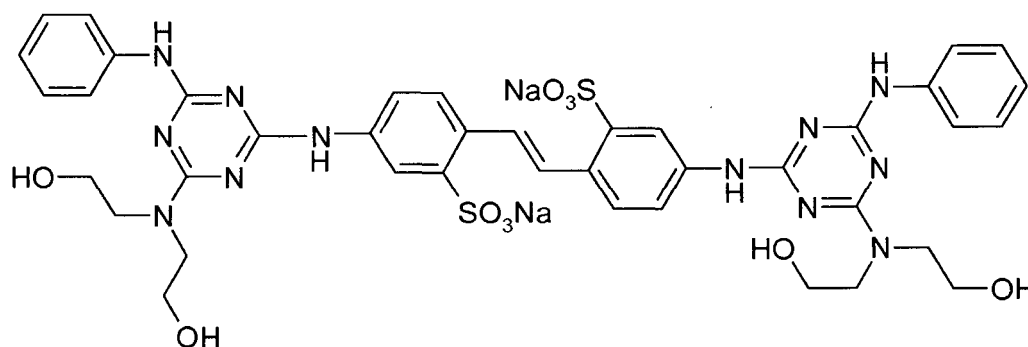
La cantidad de agua y la cantidad de solución de hidróxido de sodio se eligieron para obtener un resultado en contenido de sólidos del 60 % y un pH de 8,5.

Las composiciones de recubrimiento se dividieron en partes y se añadió preparación de agente blanqueador fluorescente a cada parte en una cantidad que daba como resultado el 0,15, el 0,22 o el 0,3 % en peso del agente blanqueador fluorescente, tal como se indica en las tablas siguientes, y después se agitó durante 10 minutos. Las cantidades añadidas se basaron en el contenido en sólidos de la composición de recubrimiento.

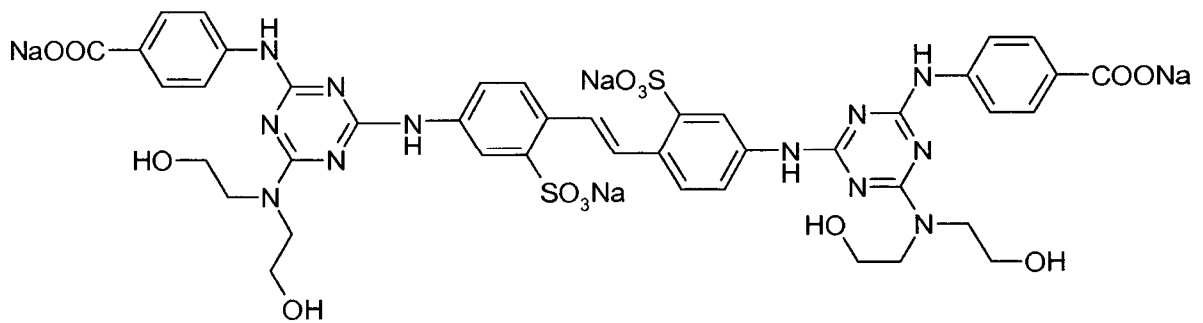
Las composiciones de recubrimiento abrillantadas obtenidas se aplicaron por medio de un recubridor de cuchilla de laboratorio (de Erichsen, recubridor K-Control Coater, modelo K202) a papeles de base exentos de madera que tienen un peso base de aproximadamente 80 g/m². Los papeles recubiertos se secaron 1 minuto a 95 °C en un cilindro de secado y después se almacenaron durante 3 horas a 23 °C y el 50 % de humedad relativa. La medición de los parámetros L*, a*, b* y la determinación de la blancura CIE se llevaron a cabo después usando un medidor de blancura (Datacolor Elre-pho SF 450), en el que la fuente de luz usada estaba basada en la norma ISO 2469.

Los agentes blanqueadores fluorescentes siguientes se usaron en los Ejemplos 1 a 4 y para la comparación (FWA (agente blanqueador fluorescente) comparativo).

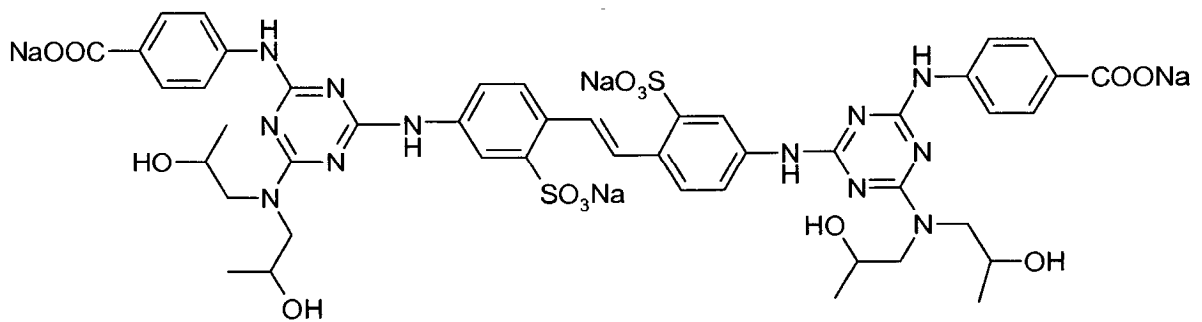
FWA comparativo



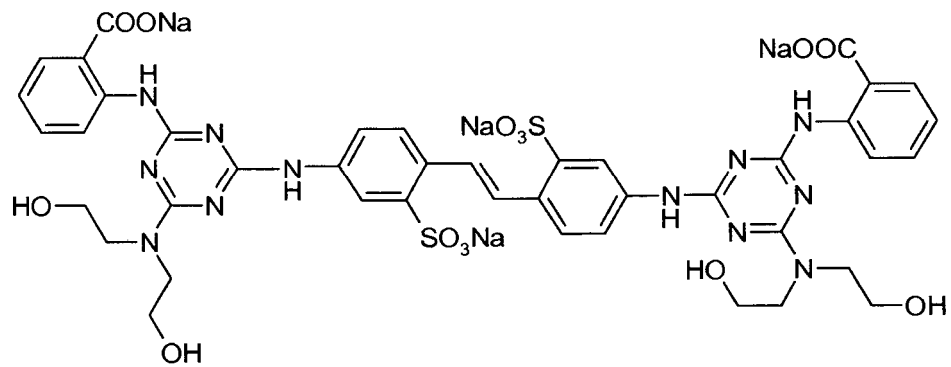
Ejemplo 1



5 Ejemplo 2

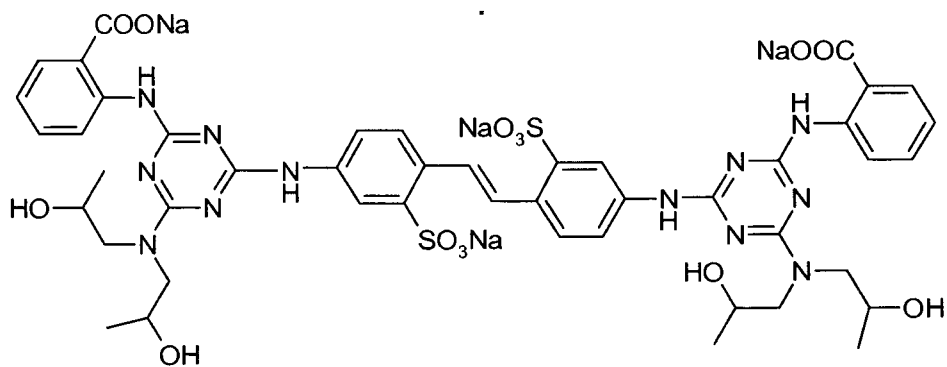


Ejemplo 3



10

Ejemplo 4



Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 1 a 4 y también se muestran en las figuras 1 a 4 correspondientes. En todas las tablas y figuras se usó el mismo FWA comparativo.

TABLA 1

FWA	Cantidad (% en peso) de FWA	Blancura CIE	L*	a*	b*
Ejemplo 1	0,15	115,83	95,04	1,38	-6,24
	0,22	118,97	95,16	1,37	-6,88
	0,30	120,62	95,25	1,30	-7,20
Ejemplo 2	0,15	115,44	94,97	1,53	-6,18
	0,22	118,69	95,07	1,59	-6,86
	0,30	121,21	95,16	1,61	-7,38
FWA comparativo	0,15	114,52	94,98	1,45	-5,97
	0,22	117,76	95,09	1,48	-6,64
	0,30	119,08	95,14	1,38	-6,91

TABLA 2

FWA	Cantidad (% en peso) de FWA	Blancura CIE	L*	a*	b*
Ejemplo 3	0,15	114,01	95,02	1,40	-5,84
	0,22	117,15	95,18	1,35	-6,46
	0,30	118,35	95,28	1,18	-6,68
FWA comparativo	0,15	111,77	94,90	1,48	-5,40
	0,22	115,70	95,09	1,51	-6,18
	0,30	116,94	95,16	1,38	-6,43

TABLA 3

FWA	Cantidad (% en peso) de FWA	Blancura CIE	L*	a*	b*
Ejemplo 4	0,15	109,17	94,73	1,28	-4,90
	0,22	111,64	94,80	1,26	-5,42
	0,30	113,37	94,85	1,23	-5,77
FWA comparativo	0,15	108,67	94,79	1,22	-4,76
	0,22	111,08	94,82	1,24	-5,28
	0,30	112,70	94,89	1,17	-5,61

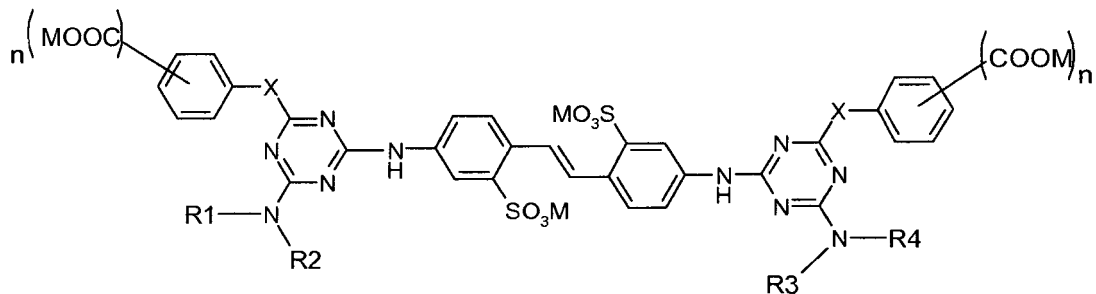
TABLA 4

FWA	Cantidad (% en peso) de FWA	Blancura CIE	L*	a*	b*
Ejemplo 1	0,15	115,83	95,04	1,38	-6,24
	0,22	118,97	95,16	1,37	-6,88
	0,30	120,62	95,25	1,30	-7,20
FWA comparativo	0,15	114,52	94,98	1,45	-5,97
	0,22	117,76	95,09	1,48	-6,64
	0,30	119,08	95,14	1,38	-6,91
Ejemplo 1 + PEG	0,15	116,15	95,04	1,46	-6,30
	0,22	120,05	95,13	1,56	-7,13
	0,30	122,34	95,17	1,60	-7,63
FWA comparativo + PEG	0,15	114,49	94,91	1,52	-6,00
	0,22	117,54	95,01	1,64	-6,63
	0,30	119,51	95,07	1,72	-7,04

Los resultados muestran que las muestras de recubrimiento preparadas usando el agente blanqueador fluorescente de tipo disulfuro según la invención muestran un rendimiento de blanqueado superior en comparación con las composiciones de recubrimiento preparadas usando un agente blanqueador fluorescente de tipos disulfuro (FWA comparativo). Además, la adición de polietilenglicol (PEG) aumenta adicionalmente el rendimiento de blanqueado de las composiciones de recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I)



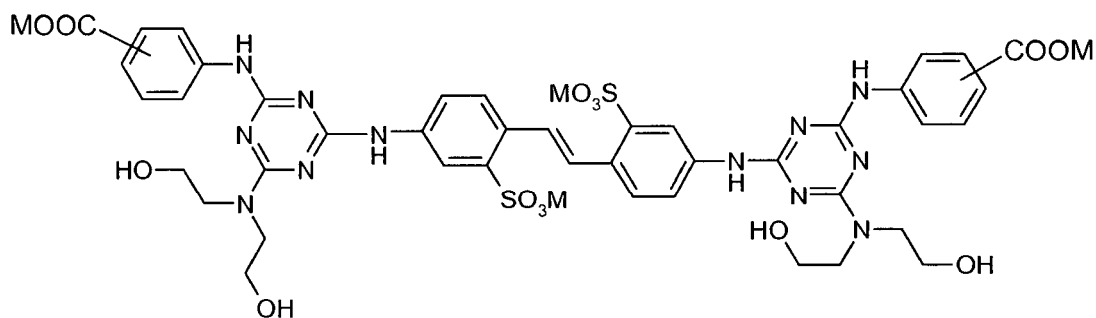
5 en la que

X representa, independientemente uno de otro, O o NR', en el que R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₃; n es 1 ó 2;

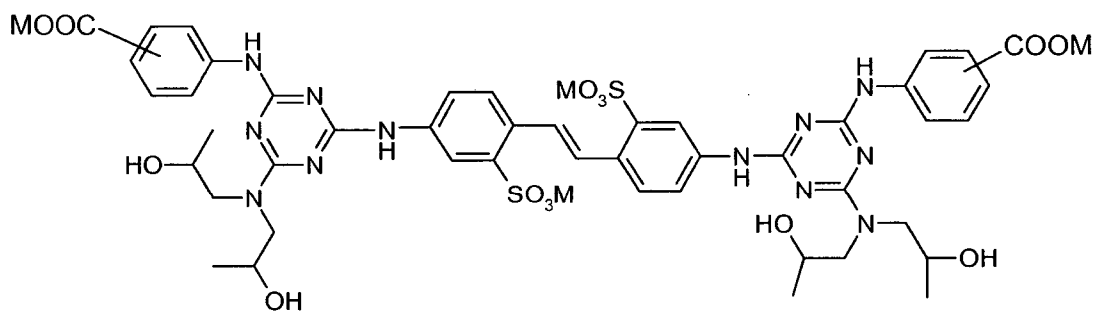
10 R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo C₁ - C₄, cianoalquilo C₂ - C₄, hidroxialquilo C₂ - C₄ o alcoxialquilo C₁ - C₄, en la que alquilo es lineal o ramificado; o R₂ y R₁ o R₃ y R₄, independientemente uno de otro, junto con el átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o -(CH₂)_i-SO₃M, en el que 1 es 1, 2 ó 3; o -(CH₂)_i-COOR, -(CH₂)_i-CONHR, -(CH₂)_i-OR, en el que i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C₁-C₃ o tiene el mismo significado que M;

15 M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio, o amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄; para el abrillantamiento de composiciones de recubrimiento que contienen al menos un aglutinante sintético y al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético.

- 20 2. El uso según la reivindicación 1, en el que el agente blanqueador fluorescente se selecciona de un compuesto de fórmula (Ia) y (Ib)



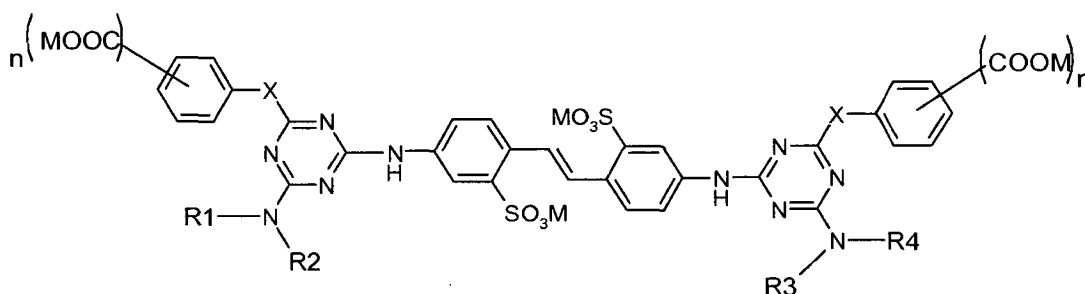
(Ia)



(Ib)

25 en las que M tiene el significado definido en la reivindicación 1.

3. El uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que X es NR', definiéndose R' como en la reivindicación 1, y R₁, R₂, R₃ y R₄ representan hidroxialquilo C₂-C₄.
- 5 4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que como aglutinante sintético se usa un aglutinante de látex basado en estireno/butadieno, estireno/acrilato o acetato de vinilo.
5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que como coaglutinante sintético se usa polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa o una mezcla de los mismos.
- 10 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de recubrimiento contiene además al menos un pigmento blanco.
7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de recubrimiento contiene el aglutinante sintético en una cantidad del 3 al 20 % en peso y el coaglutinante en una cantidad del 0,1 al 3 % en peso, en base al 100 % en peso del pigmento blanco de la composición de recubrimiento.
- 15 8. Una preparación que contiene al menos agente blanqueador fluorescente de fórmula (I)



20 en la que

X representa, independientemente uno de otro, O o NR', donde R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₃; n es 1 ó 2;

25 R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcoxialquilo C₁-C₄, en la que alquilo es lineal o ramificado; o R₂ y R₁ o R₃ y R₄, independientemente uno de otro, junto con el átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o -(CH₂)_i-SO₃M, en el que i es 1, 2 ó 3; o -(CH₂)_i-COOR, -(CH₂)_i-CONHR, -(CH₂)_i-OR, en las que i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C₁-C₃ o tiene el mismo significado que M;

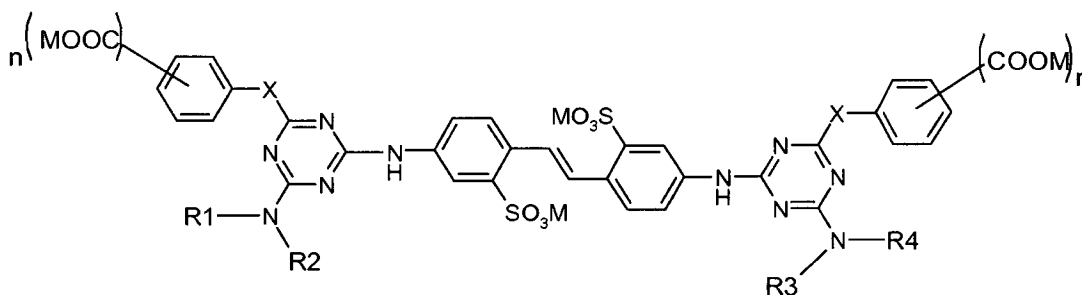
30 M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio, o amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄;

y polietilenglicol.

35 9. Una composición de recubrimiento que contiene

- al menos un pigmento blanco,
- al menos un aglutinante sintético,
- al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético, y
- al menos un agente blanqueador fluorescente de fórmula (I)

40



(I)

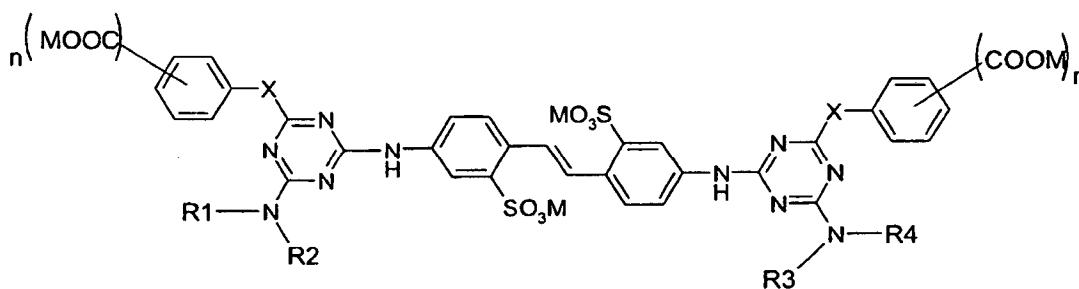
en la que

X representa, independientemente uno de otro, O o NR', donde R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
n es 1 ó 2;

R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcohalquilo C₁-C₄, en la que alquilo es lineal o ramificado; o R₂ y R₁ o R₃ y R₄, independientemente uno de otro, junto con el átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o -(CH₂)₁-SO₃M, en el que 1 es 1, 2 ó 3; o -(CH₂)_i-COOR, -(CH₂)_i-CONHR, -(CH₂)_i-OR, en las que i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C₁-C₃ o tiene el mismo significado que M;

M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio o amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄.

10. La composición de recubrimiento según la reivindicación 9, que contiene del 0,025 al 1 % en peso de agente blanqueador fluorescente de fórmula (I), del 3 al 20 % en peso de aglutinante sintético y del 0,1 al 3 % en peso de coaglutinante sintético, en cada caso en base al 100 % en peso del pigmento blanco de la composición de recubrimiento.
11. Uso de la composición de recubrimiento según la reivindicación 9 ó 10 para la producción de papeles recubiertos.
12. Papel obtenible mediante el proceso que usa la composición de recubrimiento de la reivindicación 9 ó 10.
13. Un procedimiento de abrillantamiento de una composición de recubrimiento que comprende al menos un aglutinante sintético y al menos un coaglutinante sintético diferente del aglutinante sintético que comprende tratar la composición de recubrimiento con una composición de agente blanqueador fluorescente que comprende al menos un agente blanqueador fluorescente de la fórmula (I)



(I)

en la que

X representa, independientemente uno de otro, O o NR', donde R' es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;
n es 1 ó 2;

R₁, R₂, R₃ y R₄ representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cianoalquilo C₂-C₄, hidroxialquilo C₂-C₄ o alcohalquilo C₁-C₄, en la que alquilo es lineal o ramificado; o R₂ y R₁ o R₃ y R₄, independientemente uno de otro, junto con el átomo de N forman un anillo de morfolina, piperidina o pirrolidina; o -(CH₂)₁-SO₃M, en el que 1 es 1, 2 ó 3; o -(CH₂)_i-COOR, -(CH₂)_i-CONHR, -(CH₂)_i-OR, en las que i es un número entero de 1 a 4, R es alquilo C₁-C₃ o tiene el mismo significado que M;

M representa hidrógeno, o un equivalente de un catión, en particular Li, Na, K, Ca, Mg, amonio o amonio que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₂-C₄.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que al menos un aglutinante sintético es un aglutinante de látex basado en estireno/butadieno, estireno/acrilato o acetato de vinilo.
15. El procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que al menos un coaglutinante sintético es polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa o una mezcla de los mismos.

Fig. 1

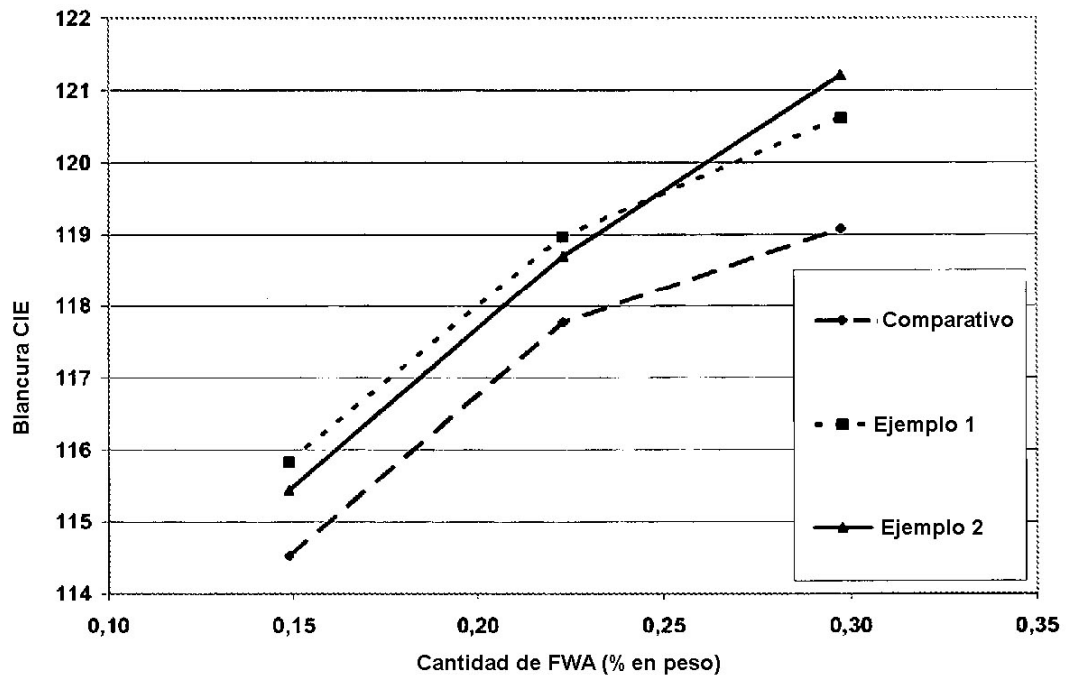


Fig. 2

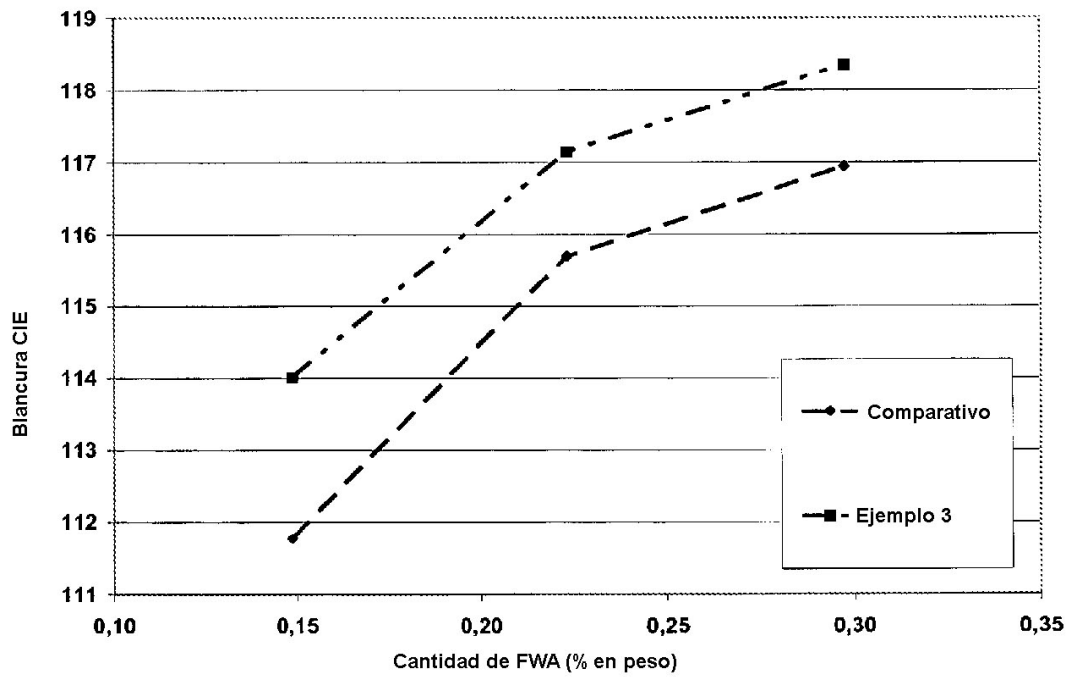


Fig. 3

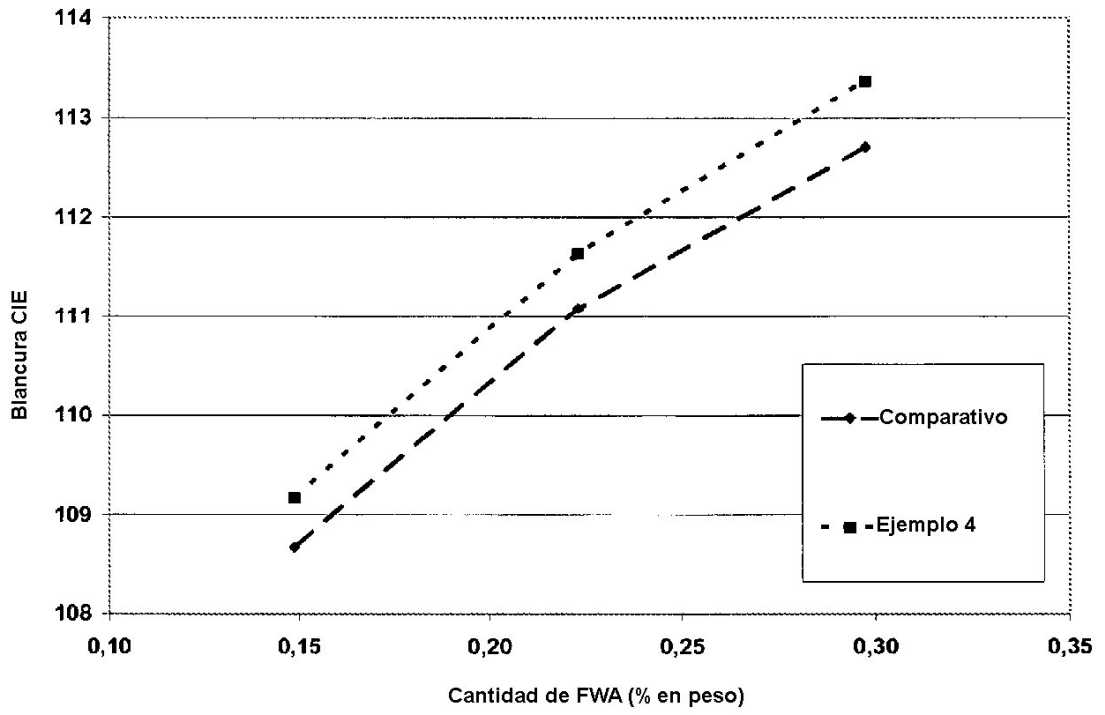


Fig. 4

