

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 018**

51 Int. Cl.:

D21C 9/10 (2006.01)

D21H 19/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2014** **E 14000349 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** **EP 2902544**

54 Título: **Composición acuosa que comprende un metal polivalente complejado por carbonato y ligandos de ácido carboxílico, y uso de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.10.2017

73 Titular/es:

ARCHROMA FRANCE SAS (100.0%)
Rue du Flottage
60350 Trosly-Breuil, FR

72 Inventor/es:

CORPET, DAMIEN JULIEN;
LETOFFET CABELLO RODRIGUEZ, CHRISTINE
JEANNINE y
BERDON, VIRGINIE ANGÈLE GEORGETTE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 636 018 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 que comprende un metal polivalente complejoado por carbonato y ligandos de ácido carboxílico, y uso de la misma

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende un complejo de un metal polivalente complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico, y al uso de dicha composición como agente insubilizante en baños de recubrimiento para el tratamiento de sustratos basados en fibra, tal como papel, cartón, materiales no tejidos y textiles.

10 El documento US 4.350.788 enseña que los pigmentos de óxido de zinc pueden usarse para reticular los polímeros adhesivos. Se sabe que los pigmentos de óxido de zinc pueden usarse para hacer insolubles, en solución acuosa, los aglutinantes sintéticos, tales como látex o alcohol polivinílico, y formar películas insolubles, mejorando de este modo la resistencia al agua, a la fricción, al calor y a los disolventes.

15 Sin embargo, como el pigmento de óxido de zinc, en su forma sólida, proporciona solo una superficie reactiva limitada, el uso de estos polvos tiene la desventaja de proporcionar solo eficacia muy limitada. De este modo, el uso de estos pigmentos no da resultados satisfactorios, particularmente en relación con la resistencia del recubrimiento al frote húmedo.

Los documentos US 3.740.366 y EP 0 182 628 enseñan que los complejos de metal polivalente acuosos, tal como diglicinato de zinc (ZDG), pueden usarse para hacer insolubles, en solución acuosa, los aglutinantes sintéticos, tales como látex o alcohol polivinílico, y para formar películas insolubles, mejorando de este modo la resistencia al agua, a la fricción, al calor y a los disolventes.

20 Estas soluciones de diglicinato de metal polivalente se usan en numerosos campos tecnológicos, en particular, en tinta acuosa y formulaciones de pintura y posiblemente en baños de recubrimiento previstos para el recubrimiento o impregnación de papel o cartón con el fin de mejorar la apariencia, la resistencia a la abrasión húmeda, la recolección, la tensión y la capacidad de recibir impresión.

25 Sin embargo, el uso de estas soluciones tiene la desventaja de proporcionar solo eficacia muy limitada. De este modo, el uso de estas composiciones no da resultados satisfactorios, particularmente en relación con la resistencia del recubrimiento al frote húmedo.

30 El documento WO 99/06478 enseña que los complejos de metal polivalente, tales como las soluciones de diacetato de zinc (ZDA), pueden usarse para reticular polímeros. Se sabe que las composiciones acuosas de estos complejos pueden usarse para hacer insolubles, en solución acuosa, los aglutinantes sintéticos, tales como látex o alcohol polivinílico, y para formar películas insolubles, mejorando de este modo la resistencia al agua, a la fricción, al calor y a los disolventes. En el documento WO 99/06478 se describe que estas composiciones acuosas que comprende un complejo de metal polivalente, tal como diacetato de zinc, se usan en dispersiones de polímero acuosas.

El documento US 2009/317549 A se refiere a una composición que comprende una sal soluble en agua de un metal divalente, un agente formador de complejos para el metal divalente y un abrillantador óptico.

35 Sin embargo, estas composiciones no se usan en baños de recubrimiento pigmentados previstos para el recubrimiento o la impregnación de papel o cartón, ya que el uso de estas composiciones tiene la desventaja de mostrar fuertes incompatibilidades con baños de recubrimiento pigmentados convencionales de papel e industrias textiles. Esta incompatibilidad da como resultado la desestabilización de baños de recubrimiento comunes y fuertes aumentos de viscosidad, haciendo a los baños de recubrimiento inusables para aplicación.

40 Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue proporcionar composiciones acuosas novedosas de metales polivalentes en forma complejada para usarse en la industria textil y/o de papel, en particular, composiciones que son compatibles con los baños de recubrimiento pigmentados convencionales y proporcionar recubrimientos con una resistencia mejorada al frote húmedo.

La composición acuosa solucionó este objeto según la reivindicación 1.

45 Las realizaciones de la composición acuosa según la invención son materias objeto de las reivindicaciones dependientes de la misma.

Sumario de la invención

50 De manera sorprendente, se ha descubierto que una composición acuosa que comprende un complejo que comprende al menos un metal polivalente en la que al menos un metal polivalente está complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico, caracterizada porque el al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrógeno-carbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de potasio, y combinaciones o mezclas de los mismos y el al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina y combinaciones de los mismos, hace que sea posible que se obtengan resistencias satisfactorias al frote húmedo, mientras que se mantiene la compatibilidad

completa con baños de recubrimiento pigmentados convencionales.

De este modo, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende un complejo que comprende al menos un metal polivalente, en la que el al menos un metal polivalente está complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico, en la que el al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de potasio, y combinaciones o mezclas de los mismos y el al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina y combinaciones de los mismos.

En una realización particular, el al menos un metal polivalente se selecciona entre metales de transición y metales de grupos principales. Preferentemente, el al menos un metal polivalente es zinc o aluminio.

En una realización particular, la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre el correspondiente carbonato de metal, cloruro de metal, óxido de metal, sulfato de metal, y mezclas o combinaciones de los mismos.

Preferentemente, la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre carbonato de zinc, cloruro de zinc (ZnCl_2), óxido de zinc, sulfato de zinc, cloruro de aluminio, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, y mezclas o combinaciones de los mismos.

En una realización particular, la relación molar entre el al menos un ligando de carbonato y el al menos un ligando de ácido carboxílico es de al menos aproximadamente el 10 % molar, preferentemente de al menos aproximadamente el 20 % molar, incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 30 % molar, y hasta aproximadamente el 65 % molar, preferentemente hasta aproximadamente el 60 % molar, incluso más preferentemente hasta aproximadamente el 50 % molar, lo más preferentemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 50 % molar de ligando de carbonato; y de al menos aproximadamente el 35 % molar, preferentemente de al menos aproximadamente el 40 % molar, incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 % molar, y hasta aproximadamente el 90 % molar, preferentemente hasta aproximadamente el 80 % molar, y lo más preferentemente hasta aproximadamente el 70 % molar, lo más preferentemente entre aproximadamente el 50 y aproximadamente el 70 % molar de ligando de ácido carboxílico, en la que la cantidad de ligando de ácido carboxílico y ligando de carbonato es en total del 100 % molar.

En una realización particular, la fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre una sal de carbonato inorgánica, por ejemplo, la fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, y combinaciones o mezclas de los mismos.

En una realización particular, la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre óxido de zinc, carbonato de zinc, y combinaciones o mezclas de los mismos; y la fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de amonio, y combinaciones o mezclas de los mismos; y la fuente del al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina, y combinaciones o mezclas de los mismos.

En una realización particular, el valor de pH de la composición es alcalino. Preferentemente, el valor de pH de la composición es más de 7, o más de aproximadamente 8, o más de aproximadamente 9 y menos de aproximadamente 10.

En una realización particular, la concentración de iones de Zn o Al, expresada como ZnO o Al_2O_3 , está en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en peso.

En una realización particular, la composición comprende además al menos un aditivo. Preferentemente, dicho al menos un aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en agentes estabilizantes.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de la composición, tal como se desvela en el presente documento, que comprende la mezcla de al menos una sal de un metal polivalente y con al menos una sal de carbonato y al menos un ácido carboxílico, en la que la al menos una sal de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de potasio, y combinaciones o mezclas de los mismos y el al menos un ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina y combinaciones o mezclas de los mismos.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de un sustrato basado en fibra, por ejemplo, un sustrato basado en celulosa, tal como un papel, cartón, sustrato no tejido o textil, que comprende la etapa de poner en contacto dicho sustrato con la composición, tal como se desvela en el presente documento.

En otro aspecto más, la presente solicitud se refiere al uso de la composición, tal como se desvela en el presente documento, como un agente insubilizante en una composición acuosa para el tratamiento, por ejemplo, impregnación o recubrimiento, de un sustrato basado en fibra, por ejemplo, un sustrato basado en celulosa, tal como papel, cartón, material no tejido o textil.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un baño de recubrimiento pigmentado que comprende la composición, tal como se desvela en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

5 De este modo, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende un complejo que comprende al menos un metal polivalente, en la que el al menos un metal polivalente está complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico.

El término «complejo», tal como se usa en el presente documento, comprende al menos un metal polivalente que está complejoado por al menos dos ligandos.

10 El complejo según la presente solicitud comprende al menos un metal polivalente que está complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico.

Los carbonatos a usar dentro del ámbito de la presente solicitud son hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio o hidrogenocarbonato de potasio, o una mezcla de tales compuestos; siendo preferido el hidrogenocarbonato de potasio y de amonio.

15 El ligando de ácido carboxílico se deriva de un ligando de ácido monocarboxílico que comprende ácido glicólico, ácido láctico y glicina.

En el contexto de la presente invención, el término «metal polivalente» se refiere a un metal que es al menos bivalente. El metal puede estar presente en el complejo en forma atómica o iónica. En una realización, el metal está presente en forma iónica.

20 En una realización particular, el al menos un metal polivalente se selecciona entre metales de transición y metales de grupos principales según el PSE (sistema periódico de los elementos). En una realización, el al menos un metal polivalente es zinc o aluminio.

En una realización particular, la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre el correspondiente carbonato de metal, cloruro de metal, óxido de metal, sulfato de metal, y mezclas o combinaciones de los mismos.

25 Preferentemente, la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre carbonato de zinc, cloruro de zinc (ZnCl_2), óxido de zinc, sulfato de zinc, cloruro de aluminio, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, y mezclas o combinaciones de los mismos.

El carbonato de zinc, cloruro de zinc (ZnCl_2), óxido de zinc, y sulfato de zinc que pueden usarse según la invención son productos comerciales generalmente disponibles en la forma sólida.

30 Típicamente, las composiciones de la presente invención se preparan mediante reacción del compuesto de zinc con una solución acuosa de un carbonato y un ácido carboxílico. La reacción del compuesto de zinc con el dicho carbonato y dicho ácido carboxílico puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o mediante calentamiento.

35 Según una realización preferida, después de haberse añadido, a temperatura ambiente, el compuesto de zinc a la solución acuosa de dicho carbonato y dicho ácido carboxílico, la solución obtenida se lleva con agitación a una temperatura de entre 30 y 80 °C, preferentemente a 70 °C, durante 1 h hasta 24 h, preferentemente de 7 h hasta 24 h.

40 En una realización particular, la relación molar entre el al menos un ligando de carbonato y el al menos un ligando de ácido carboxílico es de al menos aproximadamente el 10 % molar, preferentemente de al menos aproximadamente el 20 % molar, incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 30 % molar, y hasta aproximadamente el 65 % molar, preferentemente hasta aproximadamente el 60 % molar, incluso más preferentemente hasta aproximadamente el 50 % molar, lo más preferentemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 50 % molar de ligando de carbonato; y de al menos aproximadamente el 35 % molar, preferentemente de al menos aproximadamente el 40 % molar, incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 % molar, y hasta aproximadamente el 90 % molar, preferentemente hasta aproximadamente el 80 % molar, y lo más preferentemente hasta aproximadamente el 70 % molar, lo más preferentemente entre

45 aproximadamente el 50 y aproximadamente el 70 % molar de ligando de ácido carboxílico, en la que la cantidad de ligando de ácido carboxílico y ligando de carbonato es en total del 100 % molar.

50 La fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre una sal de carbonato inorgánica. Preferentemente, la fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, y combinaciones o mezclas de los mismos.

La fuente del al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina, y combinaciones o mezclas de los mismos.

- En una realización particular, la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre óxido de zinc, carbonato de zinc, y combinaciones o mezclas de los mismos; y la fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de amonio, y combinaciones o mezclas de los mismos; y la fuente del al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina, y combinaciones o mezclas de los mismos.
- En una realización particular, el valor de pH de la composición es alcalino. Preferentemente, el valor de pH de la composición es más de 7, o más de aproximadamente 8, o más de aproximadamente 9 y menos de aproximadamente 10.
- En una realización particular, la concentración, expresada como ZnO o Al_2O_3 , está en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en peso. Esta relación y la manera de determinar la misma, es decir, en la forma de óxidos respectivos, también se aplica a todos los otros complejos de metal polivalente que se encuentra dentro del ámbito de la presente solicitud.
- En una realización particular, la composición comprende además al menos un aditivo. Preferentemente, dicho al menos un aditivo se selecciona entre el grupo que consiste en agentes estabilizantes.
- La estabilidad de las composiciones acuosas de la presente invención puede mejorarse mediante la adición de un agente estabilizante, tal como se ha descrito en el estado de la técnica. En una realización, el agente estabilizante se selecciona entre poliácidos, tales como ácido tartárico. El agente estabilizante se añade ventajosamente en la proporción del 1 al 2 % aproximadamente con respecto al peso de la solución final. El agente estabilizante puede añadirse antes de la reacción entre el compuesto de zinc y el carbonato o después, preferentemente antes de la reacción. En una realización, la composición acuosa comprende un agente estabilizante seleccionado entre ácidos policarboxílicos y un complejo que comprende un metal polivalente complejoado por un ligando de carbonato y un ligando de ácido monocarboxílico funcionalizado con al menos un grupo hidrófilo adicional. Preferentemente, el ácido poli-carboxílico está presente como ácido libre en la composición.
- En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de la composición, tal como se desvela en el presente documento, que comprende la mezcla de al menos una sal de un metal polivalente con al menos una sal de carbonato y al menos un ácido carboxílico, en el que la al menos una sal de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de potasio, y combinaciones o mezclas de los mismos y el al menos un ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina y combinaciones o mezclas de los mismos.
- Las composiciones obtenidas según la invención son estables a lo largo del tiempo y presentan propiedades ventajosas cuando se introducen en composiciones para el tratamiento de productos basados en fibra, en particular, productos basados en celulosa y, en particular, en baños de recubrimiento pigmentados.
- Estos hacen posible, en particular, que se mejore la resistencia a la abrasión húmeda, la resistencia a la recogida húmeda y la inercia con respecto al agua de los sustratos tratados, tales como sustratos basados en fibra, tales como materiales no tejidos, materiales textiles, papel o cartón; tal como, por ejemplo, papel del tipo para la impresión de escritura, papel prensa, papel reciclado, papel para envolver, papel del tipo de fibras recicladas, papel de soporte para etiquetas autoadhesivas o cartón en la parte plana.
- De este modo, en otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de un sustrato basado en fibra, por ejemplo, un sustrato basado en celulosa, tal como un papel, cartón, sustrato no tejido o textil, que comprende la etapa de poner en contacto dicho sustrato con la composición, tal como se desvela en el presente documento.
- En otro aspecto más, la presente invención se refiere al uso de la composición según la invención como agente insubilizante en una composición acuosa para el tratamiento, por ejemplo, impregnación o recubrimiento, de un sustrato basado en fibra, por ejemplo, un sustrato basado en celulosa, tal como papel, cartón, material no tejido o textil.
- En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un baño de recubrimiento pigmentado que comprende la composición desvelada en el presente documento. Preferentemente, dicho baño de recubrimiento es para la impregnación o recubrimiento de papel, cartón, material no tejido o textil.
- En una realización particular, el sustrato basado en fibra es un producto basado en celulosa.
- En una realización particular, el producto basado en celulosa se selecciona entre papel y cartón.
- En una realización particular, el producto basado en fibra se selecciona entre materiales no tejidos y textiles.
- En el contexto de la presente invención, el término «baño de recubrimiento» se refiere a una mezcla acuosa que comprende al menos un aglutinante, un agente insubilizante y un pigmento, y también, opcionalmente, aditivos funcionales. Generalmente, los pigmentos usados se eligen entre caolina, carbonato de calcio, dióxido de titanio y

sus mezclas. Otros pigmentos, tales como hidrato de alúmina, blanco satín, silicatos y pigmentos sintéticos, también pueden usarse para aplicaciones específicas.

5 En el contexto de la presente invención, el término «agente insubilizante» se refiere a una composición capaz de reticular el al menos un aglutinante comprendido en un baño de recubrimiento, haciendo de este modo que sea más hidrófoba. Un agente insubilizante funciona para mejorar las características superficiales de los productos basados en fibra tratados con un baño de recubrimiento que comprende dicho agente insubilizante, en particular, para mejorar la resistencia a la abrasión húmeda de dicho producto basado en fibra.

Según una realización preferida de implementación de la invención, el agente insubilizante es una composición acuosa basada en zinc que comprende un hidrogenocarbonato de potasio y/o amonio y ácido glicólico y/o glicina.

10 En la presente invención, el baño de recubrimiento puede:

- depositarse en la superficie sobre el producto basado en fibra en una o más capas al tiempo que limita la penetración dentro de la superficie a tratar, una operación comúnmente conocida como recubrimiento;
- o ponerse en contacto con el producto basado en fibra con el objetivo de obtener penetración dentro del producto basado en fibra en una o más etapas, una operación comúnmente conocida como impregnación.

15 Los aglutinantes pueden ser de origen natural o sintético.

Entre los aglutinantes naturales se pueden citar almidón, almidón modificado (por ejemplo, oxidado o modificado por enzimas), proteína de soja y caseína.

Más comúnmente, se hace uso de aglutinantes sintéticos, tales como látex de estireno/butadieno, látex de acetato de polivinilo, látex de estireno/acrilato y acrilato o alcohol polivinílico.

20 Según un aspecto preferido, los aglutinantes usados en la presente invención pueden elegirse entre látex modificados funcionalmente, por ejemplo, látex modificados con grupos hidroxilo, particularmente con grupos carboxilo, en particular, grupos carboxilato de sodio. Se puede citar, a modo de ejemplo, el látex DL 950 de estireno/butadieno comercializado por Dow.

25 Los baños de recubrimiento que pueden usarse en la presente invención también pueden comprender aditivos, tales como dispersantes, modificadores de viscosidad (carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa, por ejemplo), agentes lubricantes, bactericidas, agentes de control de pH, repelentes, agentes de brillo, colorantes o agentes antiespumantes.

El pH de dichos baños de recubrimiento está generalmente entre 7 y 9, preferentemente entre 7 y 8,7.

30 Generalmente, la cantidad de agente insubilizante de la presente invención en el baño de recubrimiento está entre 1 y 20 partes como tal por 100 partes de aglutinante en condiciones secas, preferentemente entre 3 y 15 partes como tal por 100 partes de aglutinante en condiciones secas.

El baño de recubrimiento se aplica mediante los procedimientos conocidos por el experto en la materia. Se puede citar, a modo de ejemplo, el procedimiento con un rodillo aplicador, prensa de encolado o prensa de encolado de premedición.

35 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de un sustrato basado en fibra, preferentemente papel, cartón, materiales no tejidos o textiles, preferentemente un producto basado en celulosa, en el que un baño de recubrimiento que comprende al menos un aglutinante, un agente insubilizante y un pigmento, se aplica en la superficie de dicho producto basado en fibra, caracterizado porque el agente insubilizante es una composición acuosa que comprende un complejo que comprende al menos un metal polivalente, en el que dicho al menos un metal polivalente está complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico, tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, dicho agente insubilizante es una composición acuosa basada en zinc que comprende un carbonato y un ácido carboxílico.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de un sustrato basado en fibra, tal como un producto basado en celulosa, preferentemente papel o cartón, materiales no tejidos o textiles, en el que un baño de recubrimiento que comprende al menos un aglutinante, un agente insubilizante y, opcionalmente, un pigmento se pone en contacto con dicho producto basado en fibra, caracterizado porque el agente insubilizante es una composición acuosa que comprende al menos un metal polivalente, en el que dicho al menos un metal polivalente está complejoado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico, tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, dicho agente insubilizante es una composición acuosa basada en zinc que comprende un carbonato y un ácido carboxílico, tal como se ha descrito anteriormente.

La invención se ilustra sin limitación implícita mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

El uso de nanodispersión de óxido de zinc comercial, que contiene el 40 % de ZnO seco, nanodispersado en agua

Ejemplo comparativo 2

- 5 Preparación de un dicarbonato de amonio y zinc que comprende el 13 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y 2 moles de carbonato por mol de zinc.

Se ponen 61,7 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 25,3 g de bicarbonato de amonio, seguido de 13,0 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %). Cuando se completa la adición, el pH de esta suspensión se ajusta a pH básico con amoníaco y después la solución se calienta a 77 °C durante 4 horas.

- 10 Después se enfría la solución a 30 °C.

Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente que tienen un fuerte olor de amoníaco.

Ejemplo comparativo 3

Preparación de un diacetato de zinc que comprende el 10 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y 2 moles de ácido acético por mol de zinc.

- 15 Se ponen 79,9 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 20,1 g de diacetato de zinc comercial. Cuando se completa la adición, la suspensión se agita hasta que se completa la disolución.

Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

Ejemplo comparativo 4

- 20 Preparación de un diglicinato de zinc que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y 2 moles de glicina por mol de zinc.

Se ponen 61,9 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 38,1 g de diglicinato de zinc comercial. Cuando se completa la adición, el pH se ajusta a pH básico con amoníaco y después se agita la suspensión hasta completar la disolución.

Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

25 Ejemplo 5

Preparación de una solución de zinc que contiene tanto hidrogenocarbonato de amonio como glicinato, con una relación molar 50:50 de hidrogenocarbonato de amonio y glicinato, y que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal. Se usaron 1 mol de carbonato y 1 mol de glicina por mol de zinc.

- 30 Se ponen 54,8 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 14,4 g de glicina, seguido de 15,6 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 15,2 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, el pH de esta suspensión se ajusta a pH básico con amoníaco y después la solución se calienta a 78 °C durante 2 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

35 Ejemplo 6

Preparación de una solución de zinc que contiene tanto hidrogenocarbonato de amonio como glicinato, con una relación molar del 40 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 60 % de glicinato, y que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y, por lo tanto, 0,8 mol de carbonato y 1,2 mol de glicina por mol de zinc.

- 40 Se ponen 55 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 17,2 g de glicina, seguido de 15,6 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 12,2 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, el pH de esta suspensión se ajusta a pH básico con amoníaco y después la solución se calienta a 70 °C durante 5 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

45

Ejemplo 7

Preparación de una solución de zinc que contiene tanto hidrogenocarbonato de amonio como glicinato, con una relación molar del 30 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 70 % de glicinato, y que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y, por lo tanto, 0,6 mol de carbonato y 1,4 mol de glicina por mol de zinc.

- 5 Se ponen 55,1 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 20,2 g de glicina, seguido de 15,6 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 9,1 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, el pH de esta suspensión se ajusta a pH básico con amoniaco y después la solución se calienta a 70 °C durante 7 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

- 10 Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

Ejemplo 8

Preparación de una solución de zinc que contiene tanto hidrogenocarbonato de amonio como glicinato, con una relación molar del 20 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 80 % de glicinato, y que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y, por lo tanto, 0,4 mol de carbonato y 1,6 mol de glicina por mol de zinc.

- 15 Se ponen 55,2 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 23,1 g de glicina, seguido de 15,6 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 6,1 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, el pH de esta suspensión se ajusta a pH básico con amoniaco y después la solución se calienta a 70 °C durante 24 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

- 20 Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

Ejemplo 9

Preparación de una solución de zinc que contiene tanto hidrogenocarbonato de amonio como glicinato, con una relación molar del 10 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 90 % de glicinato, y que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y, por lo tanto, 0,2 mol de carbonato y 1,8 mol de glicina por mol de zinc.

- 25 Se ponen 55,4 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 25,9 g de glicina, seguido de 15,6 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 3,0 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, el pH de esta suspensión se ajusta a pH básico con amoniaco y después la solución se calienta a 70 °C durante 3 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

- 30 Se obtienen 100 g de una solución incolora transparente.

Ejemplo 10

Preparación de una solución de carbonato y lactato de zinc, que comprende el 13,1 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y, por lo tanto, 1 mol de carbonato y 1 mol de lactato por mol de zinc.

- 35 Se ponen 58,7 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 16,1 g de ácido láctico al 90 % y el pH se ajusta a pH básico con amoniaco. Después, se añaden 13,1 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 12,1 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, la solución se calienta a 70 °C durante 5 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

Se obtienen 100 g de una solución transparente.

- 40 **Ejemplo 11**

Preparación de una solución de carbonato y lactato de zinc, que comprende el 15 % de ZnO seco con respecto a la solución como tal y, por lo tanto, 0,6 mol de carbonato y 1,4 mol de lactato por mol de zinc.

- 45 Se ponen 55,9 g de agua en agitación, a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 19,2 g de ácido láctico al 90 % y el pH se ajusta a pH básico con amoniaco. Después, se añaden 15,6 g de óxido de zinc (pureza aproximadamente del 97 %), seguido de 9,3 g de hidrogenocarbonato de amonio. Cuando se completa la adición, la solución se calienta a 70 °C durante 24 horas.

Después se enfría la solución a 30 °C.

Se obtienen 100 g de una solución transparente.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

5 Se hizo uso de un carbonato de calcio comercializado por Omya (Hydrocarb® 90), una caolina comercializada por Huber Engineered Materials (Hydragloss®), un látex de estireno/butadieno comercializado por Dow (DL 950), y carboximetilcelulosa (CMC) comercializada por Noviant (Finfix® 10).

Se prepararon diversas Formulaciones F0 a F14, cuyas composiciones se dan en las Tablas 1.1 y 1.2 más adelante. Las cantidades se dan como partes secas.

La Formulación F0 no comprende un agente insubilizante.

La Formulación F1 corresponde al uso de una nanodispersión comercial de óxido de zinc (Ejemplo comparativo 1).

10 La Formulación F2 corresponde al uso de una composición de dicarbonato de zinc (Ejemplo comparativo 2).

La Formulación F3 corresponde al uso de una composición de diacetato de zinc (Ejemplo comparativo 3).

La Formulación F4 corresponde al uso de un diglicinato de zinc comercial (Ejemplo comparativo 4).

La Formulación F5 corresponde al uso de una composición de zinc, glicinato y carbonato, según la invención, con la relación molar del 50 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 50 % de glicinato. (Ejemplo 5).

15 La Formulación F6 corresponde al uso de una composición de zinc, glicinato y carbonato, según la invención, con la relación molar del 40 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 60 % de glicinato. (Ejemplo 6).

La Formulación F7 corresponde al uso de una composición de zinc, glicinato y carbonato, según la invención, con la relación molar del 30 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 70 % de glicinato. (Ejemplo 7).

20 La Formulación F8 corresponde al uso de una composición de zinc, glicinato y carbonato, con la relación molar del 20 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 80 % de glicinato. (Ejemplo 8).

La Formulación F9 corresponde al uso de una composición de zinc, glicinato y carbonato, con la relación molar del 10 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 90 % de glicinato. (Ejemplo 9).

La Formulación F10 corresponde al uso de una composición de zinc, lactato y carbonato, con la relación molar del 50 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 50 % de ácido láctico. (Ejemplo 10).

25 La Formulación F11 corresponde al uso de una composición de zinc, lactato y carbonato, con la relación molar del 30 % de hidrogenocarbonato de amonio y el 70 % de ácido láctico. (Ejemplo 9).

TABLA 1.1 (= Ejemplos comparativos 1 a 4)

	F0	F1	F2	F3	F4
carbonato de calcio	50	50	50	50	50
caolina	50	50	50	50	50
látex	10	10	10	10	10
CMC	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
agente insubilizante		2			
(Ej. comparativo 1)					
agente insubilizante (Ej. comparativo 2)			2		
agente insubilizante (Ej. comparativo 3)				2	
agente insubilizante (Ej. comparativo 4)					2
pH	8,7	8,7	8,7	8,75	8,7

TABLA 1.2 (= Ejemplos según la invención)

	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
carbonato de calcio	50	50	50	50	50	50	50
caolina	50	50	50	50	50	50	50
látex	10	10	10	10	10	10	10
CMC	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
agente insubilizante (Ejemplo 5)	2						
	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
agente insubilizante (Ejemplo 6)		2					
agente insubilizante (Ejemplo 7)			2				
agente insubilizante (Ejemplo 8)				2			
agente insubilizante (Ejemplo 9)					2		
agente insubilizante (Ejemplo 10)						2	
agente insubilizante (Ejemplo 11)							2
pH	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7

Se midió la viscosidad de cada formulación.

Se midieron las viscosidades con un viscosímetro Brookfield, a una velocidad de 100 rpm, y se expresaron en mPa.s. Las viscosidades deben permanecer entre 700 y máximo 1000 mPa.s. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 2.1 y 2.2 a continuación. Cuando se observa un aumento importante de la viscosidad, también se indica la desestabilización del baño de recubrimiento, mostrando la incompatibilidad del agente insubilizante con el baño de recubrimiento.

TABLA 2.1 (= Ejemplos comparativos 1 a 4)

	F0	F1	F2	F3	F4
Viscosidad de baño (en mPa.s)	769	645	3000	8000	857
Desestabilización	No	No	Sí	Sí	No

El análisis de los resultados mencionados en la Tabla 2.1 muestra que, con respecto a las tiras de recubrimiento preparadas según las técnicas de la técnica anterior, la composición F2, usando dicarbonato de zinc (ZDC), la composición F3, usando diacetato de zinc (ZDA), ambas usadas como ejemplos comparativos, dan una desestabilización visual del baño, haciéndola usable para aplicación. El dicarbonato de zinc (ZDC) y el diacetato de zinc (ZDA), ambos descritos en el estado de la técnica, no son usables.

TABLA 2.2 (= Ejemplos según la invención)

	F0	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
Viscosidad de baño (en mPa.s)	769	754	756	780	724	756	800	1000
Desestabilización	No	No	No	No	No	No	No	No

El análisis de los resultados mencionados en la Tabla 2.2 muestra que las composiciones según la invención (Ejemplos 5-11) no tienen el inconveniente de desestabilizar el baño y permiten obtener baños usables.

En los ejemplos, se hizo uso de papel no recubierto que presentaba un gramaje de 80 g/m².

El papel se recubrió con las Formulaciones F0, F4 a F11 con una deposición de aproximadamente 20 g/m² usando una varilla roscada, seguido de secado en horno a 105 °C en un horno durante 2 minutos.

La abrasión húmeda de Taber se determinó posteriormente en el papel recubierto.

- 5 La abrasión húmeda de Taber se llevó a cabo según la norma francesa modificada Q 03-055, con muestras de prueba anulares con diámetros externos e internos de 120 y 7 mm respectivamente, con 10 revoluciones, ruedas CS O, en una presión de 1N, en presencia de 10 ml de agua, seguido de aclarado con 10 ml de agua; estos 20 ml de agua se recogen y se completan hasta 25 ml con agua y después se determina la turbidez de estos 25 ml de agua con un turbidímetro Hach. La turbidez hallada se expresa en unidades NTU (cuanto más bajos son los valores de turbidez, mejor es la resistencia a la abrasión húmeda del recubrimiento) y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3 a continuación.

TABLA 3 Valores de turbidez

	F0	F1	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
Turbidez (en NTU)	218	152	218	37	40	50	54	107	28	29

- 10 El análisis de los resultados mencionados en la Tabla 3 muestra que, con respecto a las tiras de recubrimiento preparadas según la técnica anterior (Formulación comparativa F4), el uso de ZDG no puede proporcionar un recubrimiento que tenga una suficiente resistencia a la abrasión húmeda.

Las Formulaciones F5-F11 según la presente invención, sin embargo, proporcionan recubrimientos que tienen una resistencia a la abrasión húmeda mejorada.

- 15 Otras ventajas de la composición según la presente invención son una preparación muy rápida y solo un ligero olor a amoníaco.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa que comprende un complejo que comprende al menos un metal polivalente, en la que el al menos un metal polivalente está complejado por al menos un ligando de carbonato y al menos un ligando de ácido carboxílico,
- 5 **caracterizada porque** el al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de potasio, y combinaciones o mezclas de los mismos y el al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina, y combinaciones o mezclas de los mismos.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el al menos un metal polivalente se selecciona entre metales de transición y metales de grupos principales, preferentemente en la que el al menos un metal polivalente es zinc o aluminio.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre el correspondiente carbonato de metal, cloruro de metal, óxido de metal, sulfato de metal, y combinaciones o mezclas de los mismos, preferentemente se selecciona entre carbonato, cloruro de zinc (ZnCl_2), óxido de zinc, sulfato de zinc, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio (AlCl_3) y combinaciones o mezclas de los mismos.
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación molar entre el al menos un ligando de carbonato y el al menos un ligando de ácido carboxílico es de al menos aproximadamente el 10 % molar, preferentemente de al menos aproximadamente el 20 % molar, incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 30 % molar, y hasta aproximadamente el 65 % molar, preferentemente hasta aproximadamente el 60 % molar, incluso más preferentemente hasta aproximadamente el 50 % molar, lo más preferentemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 50 % molar de ligando de carbonato; y de al menos aproximadamente el 35 % molar, preferentemente de al menos aproximadamente el 40 % molar, incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 % molar, y hasta aproximadamente el 90 % molar, preferentemente hasta aproximadamente el 80 % molar, y lo más preferentemente hasta aproximadamente el 70 % molar, lo más preferentemente entre aproximadamente el 50 y aproximadamente el 70 % molar de ligando de ácido carboxílico, en la que la cantidad de ligando de ácido carboxílico y ligando de carbonato es en total del 100 % molar.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fuente del al menos un metal polivalente se selecciona entre óxido de zinc, carbonato de zinc, y combinaciones o mezclas de los mismos; y la fuente del al menos un ligando de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de amonio, y combinaciones o mezclas de los mismos; y la fuente del al menos un ligando de ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina, y combinaciones o mezclas de los mismos.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el valor de pH de la composición es alcalino, preferentemente más de 7, o más de aproximadamente 8, o más de aproximadamente 9 y menos de aproximadamente 10.
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración de iones de Zn, expresada como ZnO , está en el intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en peso.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además al menos un aditivo, preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en agentes estabilizantes.
9. Procedimiento de fabricación de la composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la mezcla de al menos una sal de un metal polivalente con al menos una sal de carbonato y al menos un ácido carboxílico,
- 45 **caracterizado porque** el al menos una sal de carbonato se selecciona entre hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de potasio, y combinaciones o mezclas de los mismos y el al menos un ácido carboxílico se selecciona entre ácido glicólico, ácido láctico, glicina, y combinaciones o mezclas de los mismos.
10. Procedimiento de recubrimiento de un sustrato basado en fibra, por ejemplo, un sustrato basado en celulosa, tal como un papel, cartón, sustrato no tejido o textil, que comprende la etapa de poner en contacto dicho sustrato con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como un agente insubilizante en una composición acuosa para el tratamiento, por ejemplo, impregnación o recubrimiento, de un sustrato basado en fibra, por ejemplo, un sustrato basado en celulosa, tal como papel, cartón, material no tejido o textil.
12. Baño de recubrimiento pigmentado que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.