

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 743**

51 Int. Cl.:

D21H 19/62 (2006.01)

D21H 25/14 (2006.01)

D21H 21/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2010 PCT/EP2010/053301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2010 WO10106023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2010 E 10713151 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2408966**

54 Título: **Composición para revestimiento de papel**

30 Prioridad:

16.03.2009 IT VA20090020

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

26.03.2018

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti, Via Piave 18
21041 Albizzate, IT**

72 Inventor/es:

**FEDERICI, FRANCO;
COSTA, GABRIELE;
BOSSI, THIERRY;
FUMAGALLI, STEFANO;
VAGO, RICCARDO y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 660 743 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 para revestimiento de papel**

5

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención hace referencia a composiciones para el revestimiento del papel que contienen poliuretanos peine hidrocópicos solubles en agua que contienen cadenas laterales de polioxietileno como desfloculantes y agentes de retención de agua.

ANTECEDENTES DE TÉCNICA

15

Es bien sabido que la superficie de impresión de los folios de papel está comúnmente recubierta con una formulación de revestimiento de papel que mejora la capacidad de impresión y para que sea lisa y brillante.

20 Las composiciones de revestimiento de papel generalmente comprenden materiales de cargas o pigmentos dispersos en agua, aglutinantes poliméricos, modificadores reológicos, agentes de retención de agua y agentes dispersantes.

25 Los agentes dispersantes son indispensables para reducir la viscosidad en presencia de los altos contenidos de sólidos que son habituales en las composiciones para el revestimiento de papel y para mantener una constante de viscosidad de procesamiento deseada; ejemplos de agentes dispersantes convencionales son los fosfatos complejos, sales de ácido polifosfórico y sales de ácidos policarboxílicos.

30 Los agentes de retención de agua evitan la deshidratación de la composición de revestimiento al contacto con la superficie del folio de papel; un agente de retención de agua habitual para la composición de revestimiento de papel es la carboximetilcelulosa.

Los modificadores de la reología se añaden para modular la viscosidad del recubrimiento del papel.

35 Los aglutinantes son los responsables de la cohesión final del revestimiento y de su sujeción al folio de papel.

40 Se conoce que algunos aditivos para el revestimiento de papel convencionales realizan más de una función; a modo de ejemplo, la carboximetilcelulosa actúa tanto como modificador de la reología así como como agente de retención de agua, mientras que el alcohol de polivinilo actúa como agente de retención de agua y como potenciador del brillo óptico.

45 Los documentos WO 01/96007, WO 2004/044022, WO 2004/041883 y WO 2007/069037 describen el uso de copolímeros aniónicos poliacrílicos en la industria del papel, para la fabricación o para el revestimiento del papel; los copolímeros aniónicos poliacrílicos contienen al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado que tiene funcionalidad monocarboxílica y al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado que tiene funcionalidades poli(C₂₋₄-óxido alquileo). Se dice que éstas son útiles como agentes dispersantes y/o de pulido, como agentes para mejorar la activación del brillo óptico, como agentes de retención de agua, como potenciadores de la viscosidad y del brillo.

50 Desafortunadamente, cuando se utilizan las sustancias iónicas conocidas en dispersiones acuosas de acuerdo con la técnica anterior, su eficacia depende del valor de pH de la dispersión.

55 Ahora se ha descubierto que poliuretanos peine hidrófilos específicos, son adecuados como agentes de retención de agua y como potenciadores de brillo para composiciones de revestimiento de papel; las composiciones para revestimiento de papel de la invención son estables en un amplio intervalo de viscosidad, independientemente de su valor de pH, y otorgan una buena capacidad de impresión y de brillo al papel con recubrimiento.

60 Los poliuretanos peine hidrófilos que contienen cadenas laterales de polioxietileno son conocidos y se han descrito en la bibliografía de patentes.

65 El documento EP 60,430 describe un proceso para fabricar un poliuretano que tiene cadenas laterales de óxido de polialquileo, pero no menciona el uso del poliuretano en composiciones para el revestimiento de papel.

El documento WO 03/046038 describe una amplia familia de dispersantes de poliuretano que comprende de 35 a 90% en peso de poli(C₂₋₄-óxido de alquileo) en base al peso total del polímero de poliuretano, pero

no menciona nada acerca de la posibilidad de usar los poliuretanos en composiciones para revestimiento de papel.

5 SUMARIO DE LA INVENCION

El objeto de la invención es una composición para el revestimiento de papel según la reivindicación 1.

10 DESCRIPCION DETALLADA

15 Las composiciones para el revestimiento de papel de la invención comprenden: a) de 30 a 80% en peso de pigmento inorgánico; b) de 0,05 a 3,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de pigmento del poliuretano en peine descrito anteriormente; c) al menos 15% en peso de agua, d) de 0,01 a 3% en peso de un agente dispersante; e) de 1 a 15% en peso de un aglutinante, y tienen una viscosidad Brookfield® a 25°C y 100 rpm de menos de 3.000 mPa*s, preferiblemente de 500 a 2.000 mPa*s.

20 Las composiciones para el revestimiento de papel de acuerdo con la presente invención también comprenden de 0,01 a 3% en peso de un agente dispersante, porque el poliuretano en peine no actúa per se como dispersante de pigmento; las composiciones también pueden contener un modificador reológico específico.

25 Ejemplos de agentes dispersantes útiles son los derivados de poliacrilato aniónicos no reticulados, tales como poliacrilato de sodio, que tienen un peso molecular de 5.000 a 40.000.

Los modificadores de la reología habitualmente útiles son carboximetil celulosa, hidroxipropil guar, hidroxipropilmetil celulosa, xantano, polímeros ASA (por sus siglas en inglés de *Alkali Swellable Acrylic polymers*, o polímeros acrílicos hinchables en álcali).

30 Los agentes dispersantes, que son ingredientes comunes de las composiciones de revestimiento de papel, generalmente no pueden evitar la floculación de las partículas más finas, especialmente cuando la composición de revestimiento de papel se aplica sobre la hoja de papel, es decir, bajo condiciones de alto estrés y la floculación de partículas es perjudicial para lo liso y para el brillo del papel recubierto resultante.

35 Los poliuretanos en forma de peine que contienen cadenas laterales de polioxietileno que tienen cada peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2.000 a 20.000, y contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso son particularmente eficaces como defloculantes, evitando la formación de grupos de partículas finas, que pueden tienden a asentarse, y caracterizan las composiciones de revestimiento de papel de la presente invención.

40 Los pigmentos inorgánicos de las composiciones para el revestimiento de papel, que tienen preferiblemente de 40 a 90% de partículas más finas que 2 micrómetros, son los empleados normalmente en el revestimiento de papel, y son particularmente caolín, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, yeso y sus mezclas. Las composiciones para el revestimiento de papel de la invención normalmente también comprenden de 1 a 15% en peso de un aglutinante, preferiblemente un aglutinante acrílico polimérico.

45 Entre el aglutinante acrílico polimérico preferido para la realización de la invención, citamos los polímeros de ésteres de ácido acrílico o metacrílico, los copolímeros de monómeros de éster acrílico y acetato de vinilo, estireno, butadieno o mezclas de los mismos.

Otros aditivos convencionales, tales como agentes antiespumantes, biocidas, abrillantadores ópticos, pueden estar presentes en las composiciones de revestimiento de papel.

55 El poliuretano en peine soluble en agua útil para la realización de la invención comprende una cadena principal (cadena principal) que contiene enlaces de uretano y urea con múltiples puntos de ramificación trifuncionales (puntos de ramificación) de cada una de las cuales emanan cadenas laterales de polioxietileno.

60 En el presente texto, con la expresión "cadenas laterales de polioxietileno" nos referimos a cadenas laterales que contienen $-(CH_2CH_2O)_n-$ unidades con $n \geq 9$.

65 La cadena principal que contiene enlaces uretano y urea tiene puntos de ramificación espaciados uniformemente, cuya distribución puede predecirse a partir de las relaciones molares y la naturaleza química de los reactivos y no depende de las condiciones de reacción o los catalizadores utilizados. Por lo tanto, la estructura fina del poliuretano en peine puede reproducirse ventajosamente y posiblemente modularse según se desee.

ES 2 660 743 T3

La columna de poliuretano debe ser per se insoluble en agua y, preferiblemente, que no contenga ninguna cadena de polioxietileno interna o terminal.

- 5 En el poliuretano en peine, el contenido total de óxido de etileno, es decir, la suma de $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ unidades, es preferiblemente superior a 50% en peso, más preferiblemente superior a 70% en peso.

- Los poliuretanos en peine preferidos tienen un peso molecular superior a 100,000, más preferiblemente de 300,000 a 3,000,000, y cadenas laterales de polioxietileno que tienen un peso molecular de 2.000 a 20.000
10 y contenido de óxido de etileno de 90 a 99,9% en peso.

Las cadenas laterales de polioxietileno del poliuretano en forma de peine están distribuidas a lo largo de la cadena principal a intervalos de menos de 100, preferiblemente de menos de 50, enlaces covalentes.

- 15 Los poliuretanos peine hidrófilos de alto peso molecular se pueden preparar mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica.

- Las cadenas laterales de polioxietileno del poliuretano en peine se introducen haciendo reaccionar en una de las etapas de preparación un grupo isocianato orgánico con al menos un compuesto que tiene un peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2.000 a 20.000, más preferiblemente de 4000 a 6000, óxido de etileno contenido de 80 a 99,9% en peso, preferiblemente de 90 a 99,9% en peso, y que tiene un grupo que reacciona con isocianatos.
20

- Los poliuretanos en peine combinados que tienen cadenas laterales de polioxietileno con un peso molecular de 2.000 a 20.000 y contenido de óxido de etileno de 90 a 99,9% en peso son preferidos para su uso en composiciones de revestimiento de papel, porque imparten mejor retención de agua, con solo una ligera pérdida en los valores de brillo.
25

- Se puede usar cualquier compuesto que tenga un peso molecular superior a 500, contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso y que tenga un grupo que reaccione con isocianatos para introducir las cadenas laterales de polioxietileno en el poliuretano en peine.
30

- Ejemplos convenientes de tales compuestos son C_1 - C_4 poli(oxietileno) monoalquil éter, tal como poli(oxietileno) monometil éter y poli(oxietileno) monobutil éter, poli(oxietileno) monometil éter siendo los que tienen un peso molecular de 4.000 a 6.000 el compuesto más preferido.
35

El término peso molecular utilizado en este texto significa el peso molecular promedio en número cuando se trata de polímeros.

- Los procedimientos de preparación de los poliuretanos en peine de la invención comprenden, como intermedio clave, un isocianato bifuncional que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen cada peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2.000 a 20.000, y contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso que se hace reaccionar con uno o más compuestos que tienen un peso molecular de 34 a 300 y dos grupos que reaccionan con isocianatos, para extender la cadena principal, aumentar el peso molecular del isocianato bifuncional y obtener un poliuretano en peine de alto peso molecular .
40
45

- De acuerdo con un procedimiento preferido de preparación (Procedimiento A), el poliuretano en peine se obtiene haciendo reaccionar en una primera etapa aproximadamente un mol de un compuesto que tiene un peso molecular de 92 a 1.200 y teniendo tres grupos que reaccionan con isocianatos con aproximadamente 3 moles de un diisocianato (etapa a1); en una segunda etapa, el isocianato trifuncional así obtenido se hace reaccionar con cantidades equimolares de uno o más compuestos que tienen un peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2,000 a 20,000, con contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso y que tiene un grupo que reacciona con isocianatos (etapa a2); en una tercera etapa, el isocianato bifuncional así obtenido se hace reaccionar con uno o más compuestos que tienen un peso molecular de 34 a 300 y que tienen dos grupos que reaccionan con isocianatos (etapa a3).
50
55

- Según otro procedimiento preferido de preparación (procedimiento B), el poliuretano en peine se obtiene haciendo reaccionar en una primera etapa un poliisocianato con uno o más compuestos que tienen un peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2,000 a 20,000, con contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso y que tiene un grupo que reacciona con isocianatos (etapa b1) para obtener, en promedio, un isocianato bifuncional; en una segunda etapa, el isocianato así obtenido se hace reaccionar con uno o más compuestos que tienen un peso molecular de 34 a 300 y que tienen dos grupos que reaccionan con isocianatos (etapa b2).
60

- De acuerdo con otro procedimiento preferido de preparación (Procedimiento C), el poliuretano en peine se obtiene haciendo reaccionar en una primera etapa un diisocianato con cantidades equimolares de uno o más compuestos que tienen un peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2,000 a 20,000, con
65

- 5 contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso y que tiene un grupo que reacciona con isocianatos (etapa c1); en una segunda etapa, el isocianato monofuncional así obtenido se hace reaccionar con cantidades equimolares de uno o más compuestos que tienen un peso molecular de 34 a 300 y que tienen al menos un grupo -NH- que reacciona con isocianatos y al menos dos grupos hidroxilo que reaccionan con isocianatos (etapa c2); en una tercera etapa, el compuesto así obtenido que tiene dos grupos que reaccionan con isocianatos se hace reaccionar con diisocianatos con el fin de obtener un compuesto intermedio cubierto por dos grupos laterales de isocianato (etapa c3); en una cuarta etapa, el isocianato bifuncional así obtenido se hace reaccionar con uno o más compuestos que tienen un peso molecular de 34 a 300 y que tienen dos grupos que reaccionan con isocianatos (etapa c4).
- 10 El compuesto de la etapa a1 que tiene un peso molecular de 92 a 1.200 y que tiene tres grupos que reaccionan con isocianatos es preferiblemente un alcohol trifuncional. Ejemplos de alcoholes trifuncionales útiles son glicerina, polipropilenglicol triol, trimetilolpropano, trimetiletano,
- 15 Se puede usar cualquier diisocianato orgánico que tenga un peso molecular por debajo de 500 y una funcionalidad promedio de -NCO de 2,0 a 2,1 en la etapa a1 y c1 como el diisocianato.
- 20 Ejemplos de diisocianatos útiles son diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI); diisocianato de tetrametileno; 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (o diisocianato de isoforona) (IPDI); 4,4'-díciclohexil-metandiisocianato; 2,4-toluendiisocianato, solo o mezclado con diisocianato de 2,6-tolueno (TDI); diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI); diisocianato de metatetrametilxilililendio (TMXDI); diisocianato de 1,5-naftaleno, y sus mezclas; se prefieren diisocianato cicloalifático y alifático, siendo el más preferido IPDI.
- 25 Los compuestos que tienen un peso molecular de 34 a 300 y dos grupos que reaccionan con isocianatos usados en las etapas a3, b2 y c4 son preferiblemente diaminas. Ejemplos de diaminas utilizables son hidrazina, etilendiamina, piperazina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-dihexanodiamina, isoforonodiamina, dietilentriamina.
- 30 Las etapas a3, b2 y c4 se realizan preferiblemente dispersando el isocianato bifuncional en agua y añadiendo a la dispersión la diamina, posiblemente disuelta en agua.
- El compuesto que tiene un peso molecular de 34 a 300 de la etapa c2 es preferiblemente dietanolamina.
- 35 Cualquier poliisocianato orgánico con una funcionalidad media de -NCO de 2,4 a 3,8 (isocianato trifuncional) y que tenga un peso molecular por debajo de 800 se puede usar en la etapa b1.
- 40 Ejemplos de isocianatos trifuncionales son los compuestos obtenidos a partir de trimerización, biuretización, uretanización o alofanación de isocianatos difuncionales, tales como los mencionados anteriormente, y sus mezclas.
- Los isocianatos trifuncionales útiles son HDI biuret, isocianurato HDI, trímeros IPDI y la combinación de los isocianatos trifuncionales anteriores con diisocianatos.
- 45 Los isocianatos trifuncionales preferidos son el isocianurato y el biuret obtenidos a partir de diisocianato de hexametileno, por ejemplo, isocianurato de HDI en forma asimétrica, biuret de HDI en forma de baja viscosidad y los obtenidos mediante las combinaciones de trímeros de IPDI y trímeros de HDI.
- 50 Para el propósito de la presente invención, con el fin de obtener el poliuretano en peine de alto peso molecular deseado, se prefiere minimizar la cantidad de diisocianato que puede estar presente junto con los isocianatos trifuncionales durante la etapa b1, lo cual es bien conocido por una persona experta en la materia.
- 55 Para el propósito de la presente invención, la relación entre los equivalentes de grupos isocianato y el equivalente de grupos que reaccionan con isocianato durante la etapa c3 está entre 1,1 y 2,3.
- Los poliuretanos en peine solubles en agua son preferiblemente compuestos no iónicos, desprovistos de grupos ácidos, tales como grupos de ácido carboxílico y sulfónico.
- 60 Se pueden utilizar disolventes adecuados en las etapas de preparación, pero también es posible realizar todas las etapas de preparación con los reactivos puros, sin el uso de agua o disolventes orgánicos.
- 65 Los poliuretanos en peine solubles en agua de acuerdo con la invención son útiles como agentes de retención de agua, desfloculantes y estabilizadores de la viscosidad para composiciones de revestimiento de papel y proporcionan un papel con un revestimiento que tiene una excelente capacidad de impresión, brillo y lustre.

Otra característica ventajosa de los poliuretanos de la invención es el hecho de que actúan como tampones de retención de reología y de agua sobre diferentes lotes de composiciones para el revestimiento del papel industrial que tienen la misma receta; esto significa que, en el proceso de recubrimiento industrial, las desviaciones habituales de las cantidades teóricas de los ingredientes del recubrimiento de papel no afectan las características de retención de reología y de agua.

EJEMPLOS

En los ejemplos, se utilizaron los siguientes materiales:

TRIOL1: polipropilenglicol triol, peso molecular 1000 g/mol, Voranol CP 1055, de Dow Chemical Company.

ETHOXY1: butanol polietoxilado, peso molecular 3000 g/mol.

ETHOXY2: metanol polietoxilado, peso molecular 5000 g/mol.

ETHOXY3: butanol polietoxilado, peso molecular 5000 g/mol.

ETHOXY4: metanol polietoxilado, peso molecular 750 g/mol.

DIISOCIANATO 1: isoforonadiisocianato, peso molecular 222,3 g / mol, Desmodur I de Bayer Material Science.

TRIIISOCYANATE1: trímero de diisocianato de hexametileno, contenido de NCO 24,0%, funcionalidad NCO 3,1, Desmodur XP2410 de Bayer Material Science.

AMINE1: isoforona diamina, peso molecular 170,3 g/mol, de Sigma Aldrich.

AMINE2: dietanolamina, peso molecular 105,14 g/mol, de Sigma Aldrich

AMINE3: etilendiamina, peso molecular 60,10 g/mol, de Sigma Aldrich.

AMINE4: solución de hidrato de hidrazina al 24%, peso molecular 32,3 g/mol, de Sigma Aldrich.

EJEMPLO I

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento A

Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 100,0 g de TRIOL1 y 300,0 g de ETHOXY1. La mezcla se calentó en condiciones de agitación a 85°C y se añadieron 0,15 g de ácido fosfórico al 85%. A 85°C, se cargaron 69,0 g de DIISOCYANATO 1 en la mezcla homogénea, bajo agitación; después de 20 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutilindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo en 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos libres de

-NCO aún presentes dieron un valor calculado de 1,7% (valor determinado en este ejemplo y en los otros ejemplos según el procedimiento estándar ASTM D2572).

300 g del producto obtenido se dispersaron por agitación vigorosa en 890 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se añadieron 9,7 g de AMINE1 disueltos en 39,3 g de agua.

[0060] El producto obtenido tenía un contenido sólido del 25,55%, una viscosidad de 48 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 6,5.

EJEMPLO II

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento A

Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera

ES 2 660 743 T3

5 de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 50,0 g de TRIOL1 y 250,0 g de ETHOXY2. La mezcla se calentó bajo agitación a 85°C y se añadieron 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. A 85°C, se cargaron 34,5 g de DIISOCYANATO 1 en la mezcla homogénea bajo condiciones de agitación; después de 20 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutiltindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo en 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres aún presentes dio un valor calculado de 1,26%.

Se dispersaron 300 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 893,1 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se añadieron 6,9 g de AMINE1 disueltos en 27,4 g de agua.

10 El producto obtenido tenía un contenido sólido del 26,15%, una viscosidad de 62 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 6,4.

EJEMPLO III

15

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento B

20 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 300,0 g de ETHOXY1 y 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se calentó en condiciones de agitación a 85 ° C y se cargaron 56,6 g de TRIISOCYANATO1; después de 20 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutiltindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo en 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres aún presentes dio un valor calculado del 2,5%.

25

Se dispersaron 300 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 862,6 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se añadieron 12,8 g de AMINE1 disueltos en 51,5 g de agua.

30 El producto obtenido tenía un contenido de sólidos del 25,98%, una viscosidad de 196 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 6,6.

EJEMPLO IV

35

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento B

40 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y refrigerador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 274,5 g de ETHOXY 2 y 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se calentó bajo agitación a 85°C y se cargaron 31,1 g de TRIISOCYANATO1; después de 20 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutiltindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo a 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres aún presentes dio un valor calculado de 1,6%.

45

Se dispersaron 275 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 795,3 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se añadieron 7,6 g de AMINE1 disueltos en 30,2 g de agua.

50 El producto obtenido tenía un contenido sólido del 25,51%, una viscosidad de 246 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 5,5.

EJEMPLO V

55

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento B

60 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 300,0 g de ETHOXY3 y 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se calentó bajo agitación a 85°C y se cargaron 22,0 g de TRISCOIANATO 1 y 10,1 g de DIISOCIANATO 1; después de 20 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutiltindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo a 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres aún presentes dio un valor calculado del 1,8%.

65

ES 2 660 743 T3

Se dispersaron 280 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 826,4 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se añadieron 9,4 g de AMINE4 disueltos en 9,8 g de agua.

5 El producto obtenido tenía un contenido sólido del 26,07%, una viscosidad de 412 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 6,8.

EJEMPLO VI

10

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento B

15 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 300,0 g de ETHOXY3 y 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se calentó bajo agitación a 85°C y se cargaron 22,0 g de TRISCOIANATO 1 y 10,1 g de DIISOCIANATO 1; después de 20 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutilindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo a 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres aún presentes dio un valor calculado del 1,8%.

20

Se dispersaron 280 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 838,1 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se añadieron 2,7 g de AMINE3 disueltos en 10,0 g de agua.

25 El producto obtenido tenía un contenido de sólidos del 25,84%, una viscosidad de 256 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 6,8.

EJEMPLO VII

30

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento C

35 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 300,0 g de ETHOXY2 y 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se calentó bajo agitación a 85°C y se cargaron 15,3 g de DIISOCYANATO 1; después de 10 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutilindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se llevó a 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres aún presentes dio un valor calculado del 0,9%. A continuación se enfrió la mezcla a 55°C y se cargaron gota a gota 6,6 de AMINE2 disueltos en 6,6 g de N-metilpirrolidona. Después de 20 minutos, la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres dio un valor calculado del 0,0%. La temperatura de reacción se llevó después a 85°C y se cargaron 28,5 g de DIISOCYANATO1 y se hizo reaccionar hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres dio un valor calculado del 1,5%.

40

45 Se dispersaron 300 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 898,0 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se dejaron caer 2,9 g de AMINE3 disueltos en 10,7 g de agua.

50 El producto obtenido tenía un contenido sólido del 24,99%, una viscosidad de 194 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm) y un pH de 6,3.

EJEMPLO VIII

55

Preparación de un poliuretano en peine con el procedimiento B

60 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, en una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 300,0 g de ETHOXY4 y 0,11 g de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se calentó bajo agitación a 85°C y se cargaron 226,2 g de TRIISOCYANATO1; después de 10 minutos, se añadieron 0,3 g de dibutilindilaurato (DBTL). La temperatura de reacción se mantuvo a 85°C hasta que la determinación titrimétrica de los grupos -NCO libres todavía presentes dio un valor calculado del 5,9%. Se dispersaron 470 g del producto obtenido por agitación vigorosa en 1360 g de agua enfriada a 18°C. Después de 20 minutos, se colocaron 16,7 g de AMINE3 disueltos en 62,1 g de agua.

65

El producto obtenido tenía un contenido sólido del 25,1%.

Ejemplos de aplicaciones

5 Se prepararon composiciones para el revestimiento del papel basadas en carbonato al 100% (Hydrocarb 90, de Omya, Suiza) usando los poliuretanos en peine de los Ejemplos I-VIII y con un agente de retención de agua de la técnica anterior.

10 La constitución de las composiciones para el revestimiento del papel se muestran en la tabla 1; las cantidades de los ingredientes son partes en peso.

Las composiciones para el revestimiento del papel se definieron realizando las siguientes mediciones:

- 15
- pH
 - Viscosidad Brookfield @, 100 rpm
 - Materia seca
 - Retención de agua -Procedimiento Tappi T710

20 Los datos obtenidos también se muestran en la tabla 1.

25 Las composiciones para el revestimiento de papel se aplicaron (13 g/m²) en láminas offset (80 g/m²); las láminas se acondicionaron durante 24h a 21°C y 50% de humedad relativa y calandrado (temperatura de los cilindros 55°C, presión 67,5 kg/cm, 4 puntos de contacto). El brillo y el lustre se midieron y se muestran en la tabla 2.

30 **Tabla 1**

COMPOSICIONES PARA EL REVESTIMIENTO DE PAPEL:	1	2	3	4	5	6	7	8	9 ⁶⁾
HYDROCARB 90	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dow LATEX 935 ¹⁾	10	10	10	10	10	10	10	10	10
REOTAN A ²⁾	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
DEFOMEX 108 ³⁾	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TINOPAL ABP-Z ⁴⁾	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ejemplo 1	0,45	/	/	/	/	/	/	/	/
Ejemplo 2	/	0,45	/	/	/	/	/	/	/
Ejemplo 3	/	/	0,45	/	/	/	/	/	/
Ejemplo 4	/	/	/	0,45	/	/	/	/	/
Ejemplo 5	/	/	/	/	0,45	/	/	/	/
Ejemplo 6	/	/	/	/	/	0,45	/	/	/
Ejemplo 7	/	/	/	/	/	/	0,45	/	/
Ejemplo 8	/	/	/	/	/	/	/	0,45	/
Viscolam GP37 ⁵⁾	/	/	/	/	/	/	/	/	0,15

ES 2 660 743 T3

CARACTERÍSTICAS DE LAS COMPOSICIONES PARA RECUBRIMIENTO DE PAPEL									
Materia seca (%)	70,32	70,40	70,18	70,16	69,95	69,95	69,97	70,21	70,18
pH	8,85	9,02	8,85	8,91	8,97	9,08	9,06	8,87	8,95
Viscosidad (mPa*s)	550	655	570	650	600	770	650	450	960
Retención de agua (g/m ²)	150	140	155	145	130	145	140	165	112
1) Aglutinante, látex de estireno butadieno (Dow Chemical Co., EE.UU.) 2) Dispersante, poliacrilato de sodio (Lamberti SpA., IT) 3) Agente antiespumante, (Lamberti SpA., IT) 4) Abrillantador óptico (CIBA., CH) 5) ASE Thickener de Lamberti SpA. 6) Comparativo.									

5

Tabla 2

COMPOSICIONES PARA EL REVESTIMIENTO DE PAPEL:	°Brillo ¹⁾	Gloss @ 75° ²⁾
1	100,8	72,5
2	100,6	72,1
3	101,1	72,8
4	100,5	72,0
5	100,3	72,4
6	100,4	72,7
7	100,9	72,6
8	100,6	75,2
9 ³⁾	99,2	65,8
1) Brillo, procedimiento Tappi T452 2) Lustre especular a 75°, procedimiento Tappi T480 3) comparativo		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composiciones para el revestimiento de papel que comprenden a) de 30 a 80% en peso de pigmento inorgánico; b) de 0,05 a 3,0 partes en peso de cada 100 partes en peso de pigmento de al menos un poliuretano en peine no iónico soluble en agua que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen cada una un peso molecular superior a 500 y un contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso; c) al menos 15% en peso de agua; d) de 0,01 a 3% en peso de un agente dispersante; e) de 1 a 15% en peso de un aglutinante, las composiciones de revestimiento de papel tienen una viscosidad Brookfield® a 25°C y 10 100 rpm de menos de 3.000 mPa*s.
2. Composiciones para el revestimiento de papel según la reivindicación 1, en las que el poliuretano en peine tiene un contenido total de óxido de etileno superior al 50% en peso.
- 15 3. Composiciones para el revestimiento de papel según la reivindicación 2, en las que el poliuretano en peine tiene un contenido total de óxido de etileno superior al 70% en peso.
4. Composiciones para el revestimiento de papel según la reivindicación 2 ó 3, en las que el poliuretano en peine tiene un peso molecular superior a 100,000 y cadenas laterales de polioxietileno que tienen un peso 20 molecular de 2.000 a 20.000 y contenido de óxido de etileno del 90 al 99,9% en peso.
5. Composiciones para el revestimiento de papel según la reivindicación 1 donde el poliuretano en peine se obtiene haciendo reaccionar un isocianato bifuncional que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen cada una un peso molecular superior a 500 y un contenido de óxido de etileno de 80 a 99,9% en peso con uno o más compuestos que tienen peso molecular de 34 a 300 y dos grupos que reaccionan con 25 isocianatos.
6. Composiciones para el revestimiento de papel según la reivindicación 1, en las que el agente dispersante se deriva de poliacrilato aniónico no reticulado que tiene un peso molecular de 5.000 a 40.000. 30
7. Composiciones para el revestimiento de papel según la reivindicación 1 donde el pigmento inorgánico tiene de 40 a 90% en peso de partículas que son más finas que 2 micras y que se elige entre caolines, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, yeso y sus mezclas.