

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 251**

51 Int. Cl.:

D21H 19/38 (2006.01)

B41M 5/52 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

D21H 19/56 (2006.01)

D21H 19/58 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2015** **E 15161992 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 3075905**

54 Título: **Revestimientos estirables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2018

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

KRITZINGER, JOHANNES;
SCHOELKOPF, JOACHIM;
LARSSON, MIKAEL y
RAGNARSSON, MICAEL

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 669 251 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

Revestimientos estirables

5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento acuosas para revestimientos estirables en aplicaciones de papel, así como al uso de tales composiciones de revestimiento acuosas como revestimientos estirables en aplicaciones de papel.

10 En el campo de la fabricación de papel, resulta de gran interés proporcionar productos en forma de lámina, por ejemplo, fabricados con papel o plástico, que pueden estar conformados tridimensionalmente, bien grabando en relieve los papeles o bien conformándolos para obtener recipientes, tales como bandejas o tazas, que son especialmente útiles para proporcionar productos reciclables, por ejemplo, en la industria alimentaria.

15 Sin embargo, no solo los sustratos tienen que ser conformables en 3D, sino que también cualquier revestimiento aplicado a su superficie por distintas razones tales como para proporcionar una mejor impresión, resistencia a la formación de fisuras, propiedades ópticas, etc.

20 Las capas de revestimiento de papeles revestidos son normalmente estructuras rígidas que se rompen una vez están deformadas más allá de su límite de fractura. Son ejemplos fisuras de pliegue de papeles o cartones revestidos sin pasta mecánica o roturas en el grabado en relieve. En la conformación en 3D de papel el material experimenta muy elevados niveles de elongación. Los revestimientos comunes, por lo tanto, no pueden usarse porque se romperán debido a su limitado estiramiento.

25 Los revestimientos deben ser tan igualmente estirables como el sustrato al que se aplica sin formar ningún defecto de superficie, tal como fisuras y debe mejorar la superficie del sustrato tal como proporcionando una mayor blancura, una mejor suavidad, etc. Además, no deben desprenderse del sustrato, lo cual no es únicamente indeseable en vista de la pérdida de función, sino especialmente importante si se usa en aplicaciones alimentarias.

30 Este y otros problemas se han investigado ya en la técnica anterior, por ejemplo, en el documento JP 2004-034456 A y en el documento JP 2006-082384 A que tratan de láminas de grabación de chorro de tinta que comprenden un sustrato, que puede ser papel o un material sintético y una capa receptora de tinta, en donde el sustrato es un material conformable. Para evitar problemas como fisuras, etc., se sugiere combinar un agente aglutinante que comprende cualquier tipo de resina, pero en cualquier caso que tiene un módulo de elongación del 100 % en un intervalo de 0,1 a 40 MPa y una carga. El contenido del agente aglutinante en tal capa receptora de tinta estable en elongación es preferentemente de 30 a 45 % en peso, es decir, relativamente alto, y el contenido de carga es preferentemente de 43 a 50 % en peso. Además pueden añadirse plastificantes, sustancias catiónicas y otros aditivos para conseguir el resultado deseado.

40 En vista de las soluciones conocidas para proporcionar revestimientos, que son adecuados para ser sometidos a procedimientos de conformación sobre sustancias específicas en un mínimo de formación de fisuras e impacto negativo en las propiedades ópticas, aún existe una necesidad de proporcionar tales revestimientos, que son aplicables a distintos sustratos en un nivel de aglutinante mínimo, que es altamente deseable desde un punto de vista medioambiental y económico, así como una impresión mejorada cuando se utilizan procedimientos de impresión que requieren una capa de revestimiento absorbente.

45 Se ha encontrado que una adecuada selección de aglutinantes que tienen ciertas temperaturas de transición vítreas (T_g) y cargas inorgánicas que tienen ciertas áreas de superficie específicas BET y una combinación de lo mismo a una determinada relación de peso, resuelve el anterior problema.

50 Por lo tanto, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento acuosas para revestimientos estirables en aplicaciones de papel y cartón que comprenden:

- al menos un aglutinante polimérico que tiene una T_g de -3 °C o inferior y
- al menos una carga inorgánica que tiene un área de superficie específica BET en el intervalo de 1,0 a 30,0 m²/g,

55 donde la relación de peso seco de el al menos un aglutinante polimérico con respecto a la al menos una carga inorgánica es de 15: 100 a 20: 100.

60 En general, el al menos un aglutinante polimérico puede ser cualquier aglutinante convencional usado en el campo del revestimiento de papel y cartón, pinturas y revestimientos, tratamiento textil e impregnaciones, que tienen una T_g de -15 °C o inferior.

65 La "temperatura de transición vítrea (T_g)" es un parámetro bien conocido para los expertos en la técnica y es el intervalo de temperatura, en el que un polímero termoendurecible cambia de un estado más plegable, sin resistencia o "gomoso" a un estado duro, rígido o "vítreo" al enfriarse. La T_g se mide normalmente usando una Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): ASTM E1356, "Método de ensayo estándar para asignar la temperatura de transición

del estado vítreo mediante calorimetría diferencial de barrido". La T_g es realmente un intervalo de temperatura, más que una temperatura específica. La convención, sin embargo, es informar sobre una única temperatura definida como el punto medio del intervalo de temperatura, delimitada por las tangentes a las dos regiones planas de la curva de flujo térmico.

5 Para el fin de la presente invención, puede ser ventajoso que la T_g sea inferior a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente inferior a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ e incluso más preferentemente inferior a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Puede, por ejemplo, encontrarse en el intervalo de -5 a $-46\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de -10 a $-40\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente de -15 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de -20 a $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

10 En una realización preferente de la invención el al menos un aglutinante polimérico se selecciona entre el grupo que comprende homopolímeros acrílicos, homopolímeros metacrílicos y copolímeros compuestos de al menos dos monómeros distintos, un monómero que tiene un grupo funcional acrílico o metacrílico y el otro monómero que tiene un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, vinilo y alilo; y mezclas de los mismos. Es especialmente preferente que el al menos un aglutinante polimérico es un homopolímero acrílico, un copolímero
15 vinil-acrílico, un copolímero estireno acrílico o mezclas de los mismos.

El al menos una carga inorgánica usada en la presente invención tiene un área de superficie específica BET en el intervalo de 1 a $30\text{ m}^2/\text{g}$. En una realización preferida, tiene un área superficial específica BET en el intervalo de 2 a $20\text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente en el intervalo de 4 a $15\text{ m}^2/\text{g}$ y lo más preferentemente en el intervalo de 5 a $13\text{ m}^2/\text{g}$.

20 El área de superficie específica BET en el significado de la presente invención se define como el área de superficie de las partículas dividida por la masa de las partículas. Tal como se usa en el presente documento el área superficial específica se mide mediante adsorción usando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y se especifica en m^2/g .

25 Por consiguiente, puede resultar ventajoso usar partículas de carga relativamente grandes que tengan un área de superficie específica más pequeña. Además, si hay partículas demasiado finas en altas cantidades, pueden formar escamas que aumenten la tendencia a la fisuración del revestimiento. Por consiguiente, la cantidad de partículas de carga muy pequeñas se mantiene preferentemente baja. Sin embargo, si las partículas de carga son demasiado grandes o gruesas, la superficie de impresión puede volverse demasiado áspera, lo que puede resultar en un brillo
30 y/o luminosidad no satisfactorios.

Puede resultar ventajoso que la al menos una carga inorgánica tenga una mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} en el intervalo de $0,1$ a $5\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente en el intervalo de $0,3$ a $3\text{ }\mu\text{m}$, más preferentemente en el intervalo de $0,4$ a $2\text{ }\mu\text{m}$, y lo más preferentemente en el intervalo de $0,5$ a $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

35 Además, puede ser preferente que el tamaño de partícula d_{98} de el al menos una carga inorgánica se encuentre en el intervalo de 1 a $20\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente en el intervalo de 2 a $12\text{ }\mu\text{m}$, y lo más preferentemente en el intervalo de 3 a $6\text{ }\mu\text{m}$.

40 El valor d_x representa el diámetro con respecto al cual $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor d_{98} es el tamaño de partícula en el cual el 98% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{98} también se denomina "corte superior". El valor d_{50} es, por lo tanto, la mediana del tamaño de partícula en peso, es decir, el 50% en peso de todos los granos son mayores y el 50% en peso restante son más pequeños que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica
45 como la mediana del tamaño de partícula en peso, d_{50} , salvo que se indique lo contrario. Para determinar el valor d_{50} de la mediana del tamaño de partícula en peso o el valor d_{98} del tamaño de partícula del corte superior puede usarse un dispositivo Sedigraph 5100 o 5120 de la empresa Micromeritics, EE.UU.).

50 La al menos una carga orgánica se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende material que contiene carbonato cálcico, talco, caolín, arcilla, dióxido de titanio, satén blanco, bentonita y mezclas de los mismos y se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende material que contiene carbonato cálcico, arcilla, caolín y mezclas de los mismos, y es más preferente un material que contiene carbonato cálcico.

55 Si la al menos una carga orgánica es un material que contiene carbonato cálcico, se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en carbonato cálcico molido (CCM) natural, carbonato cálcico precipitado (PCC), dolomita y mezclas de los mismos, y es preferentemente carbonato cálcico molido (CCM) natural.

60 A este respecto, puede seleccionarse carbonato cálcico molido natural entre el grupo que consiste en mármol, piedra caliza, yeso y mezclas de los mismos y el carbonato cálcico precipitado puede seleccionarse entre R-PCC (PCC romboédrico), S-PCC (PCC escalenoédrico) y A-PCC (PCC aragonítico).

65 El al menos un aglutinante polimérico y la al menos una carga inorgánica preferentemente constituyen al menos un 90% en peso, más preferentemente al menos un 92% en peso, incluso de forma más preferente al menos un 95% en peso, y lo más preferente de al menos un 98% en peso de la composición, basado en el peso seco de la composición.

- 5 Se encontró adicionalmente que el estiramiento del revestimiento se mejora en relaciones relativamente altas de el al menos un aglutinante con respecto a la al menos una carga inorgánica. Parece que una relación relativamente alta evita la formación de fisuras puesto que la película formada por el aglutinante se ve menos interrumpida cuando la cantidad de carga es inferior. Por otro lado, si la relación es demasiado alta, la impresión de la superficie de revestimiento puede ser insuficiente.
- 10 Por lo tanto, la relación de peso seco de el al menos un aglutinante polimérico con respecto a la al menos una carga inorgánica es de 15: 100 a 20: 100, preferentemente de 16:100 a 19:100 y, más preferentemente, de 17:100 a 18:100.
- 15 La al menos una carga inorgánica está preferentemente presente en la composición de revestimiento acuosa de la presente invención en un intervalo de 75 a 87 % en peso, más preferentemente en un intervalo de 78 a 85 % en peso, y lo más preferentemente en un intervalo de 80 a 82 % en peso, basado en el peso seco de la composición de revestimiento.
- 20 En cuanto el al menos un aglutinante polimérico, es preferente que esté presente en la composición acuosa de la presente invención en un intervalo del 12 al 17 % en peso, más preferentemente, en un intervalo de 13 a 15 % en peso, por ejemplo, 14 % en peso, basado en el peso seco de la composición de revestimiento.
- 25 A este respecto, cabe destacar que los porcentajes en peso anteriores de la al menos una carga orgánica y el al menos un aglutinante polimérico pueden seleccionarse independientemente entre sí, es decir, pueden no resultar en un porcentaje del 100 % en peso.
- 30 Por consiguiente, la composición de revestimiento acuosa de la presente invención, también puede además contener aditivos convencionales bien conocidos en la técnica y preferentemente contiene al menos un aditivo adicional seleccionado entre el grupo que comprende espesantes, lubricantes, dispersantes, adyuvantes de trituración, modificantes reológicos, antiespumantes, abrillantadores ópticos, colorantes, agentes controladores del pH y mezclas de los mismos.
- 35 Independientemente de las cantidades de al menos una carga inorgánica y al menos un aglutinante polimérico, el al menos un aditivo adicional puede estar presente en un intervalo de 0,1 a 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 6 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 4 % en peso, basado en el peso seco de la composición de revestimiento.
- 40 La composición de revestimiento acuosa preferentemente tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 50 al 75 % en peso, preferentemente en el intervalo del 60 al 72 % en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 65 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.
- 45 A este respecto, cualquiera uno de los componentes puede, independientemente entre sí, proporcionarse en forma seca o en la forma de suspensiones, dispersiones, pastas o soluciones y puede mezclarse en cualquier orden. Si uno cualquiera de los componentes se añade en forma seca, debe añadirse agua para obtener una composición de revestimiento acuosa.
- La mezcla de los componentes puede llevarse a cabo mediante cualquier medio de mezcla adecuado conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, un molino caddie.
- 50 En una realización especial la composición de revestimiento acuosa puede contener disolventes adicionales tales como éteres de alcohol, alcoholes, hidrocarburos alifáticos, éteres y mezclas de los mismos.
- Debido a sus propiedades superiores cuando se estira un sustrato revestido con la composición de revestimiento acuosa según la presente invención, es un aspecto adicional de la presente invención usarla como revestimiento estirable en aplicaciones de papel.
- 55 Por consiguiente, el sustrato puede revestirse, una o varias veces, con la composición de revestimiento acuosa según la presente invención, donde el revestimiento puede llevarse a cabo mediante técnicas convencionales bien conocidas en la técnica y adecuadas para los sustratos respectivos, por ejemplo, revestimiento con cuchilla o con rodillo, revestimiento con prensa de película, revestimiento por cortina o cualquier otra tecnología conocida para los expertos en la técnica.
- 60 El peso del revestimiento de cada capa de revestimiento puede ser de 4 a 40 g/m², preferentemente de 5 a 35 g/m², más preferentemente de 5 a 30 g/cm², lo más preferentemente de 8 a 25 g/m², por ejemplo, de 15 a 20 g/m².
- 65 El sustrato puede ser un sustrato seleccionado entre el grupo que comprende papel natural y sintético, cartón y papel de pared, y es preferentemente estirable o conformable, respectivamente.
- Su capacidad de estiramiento (medida según ISO 1924/3) del sustrato es preferentemente al menos el 3 % en la

dirección de máquina (DM) y/o en la dirección transversal (DT), más preferentemente al menos 5 o 7 % en la dirección de máquina (DM) y/o la dirección transversal (DT), lo más preferentemente al menos 12 % o 14 % en la dirección de máquina (DM).

5 Un ejemplo de un material adecuado para un sustrato de papel es FibreForm® comercializado por BillerudKorsnäs AB (Suecia). En FibreForm®, la capacidad de estiramiento es de al menos el 7 % en la DT y al menos del 13 % en la DM.

10 Un sustrato de papel o una capa de papel que tiene una capacidad de estiramiento de al menos el 5 % en la dirección de máquina (DM) y/o dirección transversal (DT) se obtiene preferentemente al menos a partir de pasta química, que generalmente tiene fibras más largas que la pasta mecánica. Por ejemplo, el sustrato de papel o capa de papel que tiene tal capacidad de estiramiento puede estar compuesto de papel Kraft.

15 El sustrato, preferentemente sustrato de papel, puede comprender al menos dos capas, una capa superior y una capa inferior, tales como, por ejemplo, en laminados, donde, preferentemente, la capa superior estará revestida con la composición. Opcionalmente, la capa inferior también puede estar revestida con la composición.

El sustrato revestido se seca ventajosamente, bien a temperatura ambiente o bien a temperaturas elevadas.

20 El sustrato revestido resultante puede conformarse mediante cualquier proceso conocido en la técnica para tales fines, por ejemplo, mediante conformación al vacío, termoconformación, conformación a presión de aire y conformación al vacío/presión de aire, moldeo, etc.

25 Después de la etapa de conformación, la composición de revestimiento de la presente invención preferentemente no forma fisuras graves que tienen un impacto negativo sobre la estructura del artículo conformado o su función y no afecta significativamente sus propiedades ópticas, es decir, blancura o suavidad de la lámina revestida final que podría también imprimirse de antemano.

30 Las siguientes figuras, ejemplos y ensayos ilustrarán la presente invención, aunque no están previstos para limitar la invención de ningún modo.

Descripción de las figuras:

35 Las figuras 1a - d muestran una vista superior en diagonal (fig. 1a), vista lateral (fig. 1b), vista superior (fig. 1c) y vista frontal (fig. 1d) de un analizador de conformabilidad de 3D.

Las figuras 2a - e muestran imágenes microscópicas y resultados de análisis de imagen de muestras usando distintos aglutinantes.

La figura 3 muestra imágenes microscópicas y resultados de análisis de imagen de muestras que tienen distintos niveles de aglutinante.

40 La figura 4 muestra imágenes microscópicas y resultados de análisis de imagen de muestras que tienen distintos tamaños de partícula.

La figura 5 muestra los resultados de la medición de blancura CIE de distintos revestimientos.

La figura 6 muestra los resultados de las mediciones de suavidad de distintos revestimientos.

45 Ejemplos

I. Métodos de medición

En lo sucesivo, se describen los métodos de medición implementados en los ejemplos.

50

Distribución del tamaño de partículas

Los valores d_{50} y d_{98} se midieron usando un Sedigraph 5120 de la empresa Micromeritics, Estados Unidos. El método y el instrumento son conocidos por las personas expertas y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de grano de las cargas y los pigmentos. Las mediciones se llevaron a cabo en una solución acuosa que comprendía un 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador de alta velocidad y supersónico. Para la medición de muestras dispersadas, no se añadieron agentes de dispersación adicionales.

55

Contenido en sólidos de una suspensión acuosa

60

El contenido en sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determinó usando un analizador de humedad MJ33 disponible de la empresa Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes ajustes: temperatura de secado de 160 °C, apagado automático si la masa no cambia en más de 1 mg durante un período de 30 seg, secado estándar de 5 a 20 g de suspensión.

65

Área de la superficie específica (ASE)

El área de la superficie específica se midió a través del método BET según ISO 9277 usando nitrógeno, después del acondicionamiento de la muestra mediante calor a 250 °C durante un período de 30 minutos. Antes de tales medidas, la muestra se filtra en un embudo Büchner, se enjuaga con agua desionizada y se seca toda la noche de 90 a 100 °C en un horno. Posteriormente, la pasta seca se muele a conciencia en un mortero y el polvo resultante se coloca en una balanza de humedad a 130 °C hasta que se alcanza un peso constante.

Blancura CIE

La blancura CIE se determinó a través de mediciones de blancura según ISO 11457.

Suavidad de Parker de Superficies Impresas (PPS)

La suavidad de superficie dada como Superficie Impresa de Parket se determinó según ISO 8791-4.

II. Material

1. Sustrato

Papel 3D FibreForm® del 100 % de fibra primaria; peso base de 100 g/m² (disponible de BillerudKorsnäs; Suecia). El papel se caracteriza por su alta elongación de rotura.

2. Cargas

Carga 1: carbonato cálcico molido natural; $d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$; $d_{98} = 5,0 \mu\text{m}$; ASE BET = 11,5 m²/g; contenido en sólidos del 78 % en peso (disponible de Omya, Suiza)
 Carga 2: carbonato cálcico molido natural; $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$; $d_{98} = 10,0 \mu\text{m}$; ASE BET = 6,8 m²/g; contenido en sólidos del 78 % en peso (disponible de Omya, Suiza)
 Carga 3: carbonato cálcico molido natural; $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$; $d_{98} = 2,0 \mu\text{m}$; ASE BET = 18,0 m²/g; contenido en sólidos del 75 % en peso (disponible de Omya, Suiza)

3. Aglutinantes

Appretan® E2100: dispersión acrílica pura; T_g -30 °C (disponible de Archroma)
 Appretan® E6200: dispersión estireno/acrílica; T_g -20 °C (disponible de Archroma)
 Appretan® E4250: dispersión vinil/acrílica; T_g -15 °C (disponible de Archroma)
 Primal® 325 GB: dispersión estireno/acrílica; T_g -25 °C (disponible de Dow Chemical Company)
 Primal® P-308 MS: dispersión estireno/acrílica; T_g +8 °C (disponible de Dow Chemical Company)

III. Métodos

1. Preparación de revestimiento

Se prepararon distintas composiciones de revestimiento y se evaluaron tal como se describe a continuación. Las suspensiones de carga respectiva y suspensiones de aglutinante se combinaron en un vaso de precipitados mediante una mezcla sutil resultando en composiciones de revestimiento que tienen un contenido en sólidos inicial que se proporciona en las tablas a continuación. Posteriormente, la composición de revestimiento acuosa se mezcló en condiciones de alta cizalla sin extraer aire hasta que las fases individuales de la composición están visualmente mezcladas de forma homogénea. Para el ajuste de un contenido en sólidos final de la composición de revestimiento acuosa se añaden cantidades calculadas de agua mezclando de nuevo con condiciones de alta cizalla sin extracción de aire. Todas las etapas de mezcla se realizaron con un disolvente de laboratorio de Pendraulik, modelo LD 50.

2. Revestimiento de papel

Los revestimientos se aplicaron al sustrato tal como se describe a continuación.

3. Método de ensayo de capacidad de estiramiento

Las capas de revestimiento aplicadas al papel estirable se sometieron a ensayo con un analizador de conformabilidad 3D desarrollado novedosamente que se desarrolló por Omya y se construyó por Norbert Schläfli Maschinen (Zofingen). Los dibujos esquemáticos que indican dimensiones mayores del analizador de conformabilidad fabricado con aluminio se muestran en la Figura 1. El elemento clave es una rueda perfilada con un diámetro de 125 mm y una anchura de 30 mm. El perfil cubre la mitad de la circunferencia de la rueda y se desarrolla como una membrana en ensayos de abombamiento desde una superficie plana a un semicírculo. El nivel de estiramiento se desarrolla continuamente a lo largo del perfil teniendo una longitud de ensayo total de 19,6 cm

(diámetro de rueda * pi / 2) desde el 0 % (30 mm de longitud de estiramiento y 30 mm de material estirado) en el punto de inicio al 57 % (30 mm de longitud de estiramiento y 47,1 mm de material estirado) en el punto final. La rueda forma parte de un cuerpo superior del instrumento de ensayo y está conectada a dos carriles paralelos que también forman parte del cuerpo superior y guían la rueda cuando se tira manualmente para el ensayo. La superficie del cuerpo superior que se muestra hacia el cuerpo inferior es plana con la sección no perfilada de la rueda. El cuerpo inferior del instrumento de ensayo en un bloque masivo de aluminio con una ranura de 30 mm de ancho con bordes quebrados que no cortan el papel durante el ensayo cuando el perfil se presiona en el papel. Para evitar el deslizamiento del papel durante la formación de lija puede pegarse justo por encima del borde para sostener firmemente el papel de ensayo entre el cuerpo superior e inferior del instrumento de ensayo.

Para el ensayo, el papel se fija entre el cuerpo superior e inferior del instrumento de ensayo con la superficie revestida mostrándose en la hendidura del cuerpo inferior. Debido al hecho de que los papeles, por ejemplo, FibreForm® tienen una mayor elongación de rotura en la dirección de máquina (la dirección en la que el papel se fabrica, DM) la muestra debe cortarse en la dirección transversal del papel (DT) para usar una mayor capacidad de estiramiento en la DM, la rueda se enrolla en la DT y el estiramiento desarrollado por la anchura de la rueda se aplica en la DM, respectivamente. Una persona capacitada hace funcionar el instrumento de ensayo para garantizar resultados comparables con respecto a la velocidad de ensayo, fuerza de fijación y punto de inicio de la medición. La rueda se enrolla sobre el papel debido a la fricción entre el papel y la superficie de la rueda y presiona el perfil en el papel. Las roturas obvias de material Fibre-Form® sin revestimiento tal como se ha descrito anteriormente tienen niveles de estiramiento de ca. 35-40 % o rotura después de ca. de 12 cm de longitud de ensayo. Las muestras revestidas se sometieron a ensayo después de 10 cm de longitud de ensayo o un 29 % de estiramiento.

Para visualizar mejor las fisuras, la superficie se pinta con Neocarmin W (MERCK) un líquido de ensayo para colorear fibras de celulosa que son visibles en las fisuras y se limpian cuidadosamente con un tejido suave. Las muestras suficientemente grandes para su evaluación microscópica se cortan a partir de la mitad del área de ensayo a una longitud de ensayo de 10 cm y se pegan a un cartón plano. Se usa un estereomicroscopio para formar la imagen de la muestra (Leica) a aproximadamente 16 veces de ampliación.

Estas imágenes pueden usarse para la evaluación cualitativa o analizarse adicionalmente mediante medios de análisis de imágenes: véase el código fuente ilustrativo para Octave a continuación, devolviendo la cantidad de píxeles asociados con una fisura detectada en una imagen de entrada a continuación así como proporcionando una imagen que resalta las fisuras extraídas. Para una mejor comparación, uno podría escalar el valor de resultado por el número total de píxeles en una imagen.

35 Código fuente ejemplar para Octave:

```
function scm ();
dirlist=dir(pwd);
Result=[];
40 for i=3:length(dirlist)-2
    dirlist(i).name
    img=imread(dirlist(i).name);
    d=edge(img,"Prewitt");
    d=bwmorph(d,"dilate",2);
45 imgname=dirlist(i).name;
imgname=imgname(:,1:5);
imlabel=strcat(imgname,"A",".jpg")
imwrite(d,imlabel);
50 d=d(3:size(d,1)-3,3:size(d,2)-3);
res=sum(d(:));
Result=[Result;i,res];
end
save RESULTS.txt "Result"
"-ascii endfunction
```

55 **(IV). Experimentos**

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo para investigar la capacidad de estiramiento de varios revestimientos en la conformación 3D en términos de la formación de fisuras y la influencia sobre la densidad de color de los revestimientos impresos.

Por consiguiente, se revistió un sustrato y se imprimió, respectivamente, y se sometió a conformación 3D. Posteriormente, la formación de fisuras y la densidad de color fueron evaluadas.

65 **1. Formación de fisuras**

El revestimiento se aplicó al sustrato con un revestidor de ensayo de pintura de laboratorio de velocidad variable (K Control Coater 303 Modelo 625 disponible de Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania; 12 etapas de velocidad aumentando de 2 y 40 m/min y 10 varillas de aplicación permitiendo el aumento de los pesos de aplicación a velocidades dadas).

5 Las muestras revestidas se estiraron en el analizador de conformabilidad 3D tal como se ha descrito anteriormente.

Posteriormente, se investigó la formación de fisuras mediante la evaluación de imágenes microscópicas.

10 Las imágenes microscópicas muestran superficies revestidas que se expusieron a un nivel de estiramiento de aprox. 29 %. El "eje-y" represente la dirección de máquina del papel, el "eje-x" la dirección transversal del papel. La longitud de borde de la imagen es de aproximadamente 4 mm.

15 La primera fila de imágenes respectiva muestra las imágenes microscópicas de superficies revestidas, la segunda fila muestra los resultados obtenidos mediante análisis de imágenes.

1.1. Evaluación del tipo de aglutinante

20 Para evaluar los tipos de aglutinantes útiles en la presente invención, se prepararon e investigaron las siguientes composiciones de revestimiento.

25 El revestimiento se aplicó al sustrato con un revestidor de ensayo de pintura de laboratorio de velocidad variable (K Control Coater 303 Modelo 625 disponible de Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania; 12 etapas de velocidad aumentando de 2 a 40 m/min y 10 varillas de aplicación permitiendo el aumento de los pesos de aplicación a velocidades dadas) y las muestras analizadas con el método de ensayo de conformabilidad 3D tal como se ha descrito anteriormente.

Tabla 1

Revestimiento	C1	C2	C3	C4	C5
Carga 1 (partes en peso)	100	100	100	100	100
Appretan E2100 (partes en peso)	20				
Appretan E4250 (partes en peso)		20			
Appretan E6200 (partes en peso)			20		
Primal 325 GB (partes en peso)				20	
Primal P-308 MS (partes en peso)					20
Varilla n.º / Etapa de velocidad	3/4	3/4	3/3	3/2	3/2
Peso de revestimiento (g/m ²)	20,2	20,6	19,4	20,5	20,2
Contenido en sólidos inicial (% en peso)	69,7	71,2	70,6	71,0	71,0
Contenido en sólidos final (% en peso)	61,4	61,5	61,5	60,8	61,5

30 La Tabla 2 resume los típicos "valores de fisura", definidos como el número de píxeles de fisura divididos por el número total de píxeles en la imagen y proporciona un breve resumen de la evaluación visual de las imágenes que se muestran en la figura 2:

Tabla 2

	Evaluación visual
C1	Sin fisuras visibles
C2	Diminutas fisuras locales
C3	Sin fisuras visibles
C4	Sin fisuras visibles
C5	Gran predominio de fisuras

35 La T_g de aglutinantes acrílicos juega obviamente un papel importante, tal como se puede observar a partir de las figuras 2a - e. Para las muestras de la invención con aglutinantes con baja T_g (C1, C3 y C4) no se pueden observar casi fisuras en la imagen original. Para la muestra de la invención C2 hay fisuras visibles, pero son muy cortas y ubicadas de forma muy local. La visibilidad de estas fisuras no conlleva a una exclusión del aglutinante correspondiente de consideraciones adicionales. El ejemplo comparativo C5, sin embargo, muestra un gran predominio de fisuras, que son claramente no deseables.

40

Por consiguiente, puede resumirse que los aglutinantes que tienen valores de T_g bajos son los aglutinantes de elección para los revestimientos estirables, donde los aglutinantes a base de acrílicos parecen ser especialmente ventajosos.

5 1.2. Evaluación de relación de carga/aglutinante

Para evaluar las relaciones de carga/aglutinante útiles en la presente invención, se prepararon e investigaron las siguientes composiciones de revestimiento.

10 El revestimiento se aplicó al sustrato con un revestidor de ensayo de pintura de laboratorio de velocidad variable (K Control Coater 303 Modelo 625 disponible de Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania; 12 etapas de velocidad aumentando de 2 y 40 m/min y 10 varillas de aplicación permitiendo el aumento de los pesos de aplicación a velocidades dadas) y las muestras analizadas con el método de ensayo de conformabilidad 3D tal como se ha descrito anteriormente.

15

Tabla 3

Revestimiento	T1	T2	T3
Carga 1 (partes en peso)	100	100	100
Appretan E2100 (partes en peso)	10	15	20
Varilla n.º / Etapa de velocidad	3/4	3/4	3/3
Peso de revestimiento (g/m ²)	20,4	19,2	19,1
Contenido en sólidos inicial (% en peso)	73,2	71,3	69,7
Contenido en sólidos final (% en peso)	63,0	63,1	61,4

La Tabla 4 resume los típicos “valores de fisura”, definidos como el número de píxeles de fisura divididos por el número total de píxeles en la imagen y proporciona un breve resumen de la evaluación visual de las imágenes que se muestran en la figura 3:

20

Tabla 4

	Número de fisuras	Evaluación visual
T1	0,0963	Fisuras claramente visibles
T2	0,0580	Algunas fisuras
T3	0,0442	Casi sin fisuras

La figura 3 muestra imágenes microscópicas de revestimiento son distintos niveles de aglutinante (T1 - T3), la segunda fila de imágenes según los resultados obtenidos a partir de la detección de fisuras mediante análisis de imágenes.

25

Como se puede tomar a partir de la figura 3, aumentar los niveles de aglutinante disminuye la cantidad de fisuras, donde a un determinado nivel de aglutinante no puede detectarse a una mejor significativa.

30

1.3. Evaluación del tamaño de partícula de la carga

Para evaluar los tamaños de partícula de la carga útiles en la presente invención, se prepararon e investigaron las siguientes composiciones de revestimiento.

35

El revestimiento se aplicó al sustrato con un revestidor de ensayo de pintura de laboratorio de velocidad variable (K Control Coater 303 Modelo 625 disponible de Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania; 12 etapas de velocidad aumentando de 2 y 40 m/min y 10 varillas de aplicación permitiendo el aumento de los pesos de aplicación a velocidades dadas) y las muestras analizadas con el método de ensayo de conformabilidad 3D tal como se ha descrito anteriormente

40

Tabla 5

Revestimiento	P1	P2	P3
Carga 1 (partes en peso)	100		
Carga 2 (partes en peso)		100	

Revestimiento	P1	P2	P3
Carga 3 (partes en peso)			100
Appretan E2100 (partes en peso)	20	20	20
Varilla n.º / Etapa de velocidad	3/2	3/3	3/2
Peso de revestimiento (g/m ²)	19,0	19,1	19,2
Contenido en sólidos inicial (% en peso)	69,7	69,8	67,2
Contenido en sólidos final (% en peso)	63,2	61,4	56,8

Imágenes microscópicas de revestimientos realizadas a partir de partículas con distinto tamaño de partículas se muestran en la primera fila de la figura 4, según las imágenes con fisuras detectadas en la segunda fila. La Tabla 6 proporciona un resumen sobre los valores medidos.

5

Tabla 6

	Recuento	Evaluación visual
P1	0,0265	Casi sin fisuras
P2	0,0442	Algunas diminutas fisuras
P3	0,0590	Muchas fisuras muy diminutas

Como se puede tomar a partir de la figura 4, cualquiera uno de los revestimientos proporciona buenos resultados. Sin embargo, parece que partículas más finas (P2, P3) conducen a más fisuras en la capa de revestimiento, mientras que se pueden encontrar casi no fisuras y una cara de revestimiento obviamente densa para partículas más gruesas (P1).

10

2. Propiedades de superficie de papel

Se investigaron las propiedades de impresión de los revestimientos según la invención así como cambios en la imagen impresa después de la conformación del papel mediante un ensayo de revestimiento e impresión a escala de laboratorio.

15

Los revestimientos se aplicaron con una máquina de revestimiento de laboratorio continua Durrer, usando una aguja dosificadora (C23, presión de aguja de ca. 1 bar, revolución de aguja 12 rpm) a una velocidad de revestimiento de 20 m/min.

20

Las propiedades de superficie de papel revestido se evaluaron con respecto a las propiedades ópticas (blancura CIE) y suavidad (Superficies de Impresión Parker).

25

Los ensayos de conformabilidad 3D de las láminas revestidas se realizaron tal como se ha descrito anteriormente.

Tabla 7

Revestimiento	W1	W2	W3
Carga 1 (partes en peso)	100	100	100
Appretan E2100 (partes en peso)	15		
Revestimiento	W1	W2	W3
Appretan E6200 (partes en peso)		15	
Primal 325 GB (partes en peso)			15
Peso de revestimiento (g/m ²)	19,5	19,0	18,0
Contenido en sólidos inicial (% en peso)	72,1	72,4	71,3
Contenido en sólidos final (% en peso)	58,3	58,7	58,1

Como se esperaba, el revestimiento mejora de forma significativa la calidad de la superficie del papel en términos de blancura (figura 5) y suavidad (figura 6). La conformación llevó a algunas diminutas fisuras en las capas de revestimiento indicando claramente el extremo inferior de niveles de aglutinante aceptable.

30

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento acuosa para revestimientos estirables en aplicaciones de papel y cartón que comprende:
- 5
- al menos un aglutinante polimérico que tiene una T_g de -3°C o inferior y
 - al menos una carga inorgánica que tiene un área de superficie específica BET en el intervalo de 1,0 a 30,0 m^2/g ,
- 10 donde la relación de peso seco de el al menos un aglutinante polimérico con respecto a la al menos una carga inorgánica es de 15: 100 a 20: 100.
2. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos un aglutinante polimérico tiene una T_g de -10°C o inferior, preferentemente -20°C o inferior, más preferentemente -30°C o inferior, incluso más preferentemente tiene una T_g en el intervalo de -5 a -46°C , especialmente preferentemente de -10 a -40°C , lo más preferentemente de -15 a -30°C y particularmente preferentemente de -20 a -25°C .
- 15
3. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos una carga inorgánica que tiene un área de superficie específica BET en el intervalo de 2,0 a 20,0 m^2/g , preferentemente en el intervalo de 4,0 a 15 m^2/g y lo más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 13 m^2/g .
- 20
4. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que al menos un aglutinante polimérico se selecciona entre el grupo que comprende homopolímeros acrílicos, homopolímeros metacrílicos y copolímeros compuestos de al menos dos monómeros distintos, un monómero que tiene un grupo funcional acrílico o metacrílico y el otro monómero que tiene un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, vinilo y alilo; y mezclas de los mismos.
- 25
5. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el al menos un aglutinante polimérico es un homopolímero acrílico, un copolímero vinil-acrílico, un copolímero estireno acrílico o mezclas de los mismos.
- 30
6. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la al menos una carga inorgánica tiene una mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} en el intervalo de 0,1 a 5,0 μm , preferentemente en el intervalo de 0,3 a 3,0 μm , más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 2,0 μm , y lo más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 μm .
- 35
7. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la al menos una carga inorgánica tiene un tamaño de partícula d_{98} en el intervalo de 1,0 a 20,0 μm , preferentemente en el intervalo de 2,0 a 12,0 μm , y lo más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 6,0 μm .
- 40
8. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la al menos una carga orgánica se selecciona entre el grupo que comprende material que contiene carbonato cálcico, talco, caolín, arcilla, dióxido de titanio, satén blanco, bentonita y mezclas de los mismos y se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende material que contiene carbonato cálcico, arcilla, caolín y mezclas de los mismos, y es más preferente un material que contiene carbonato cálcico.
- 45
9. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en la que se selecciona material que contiene carbonato cálcico entre el grupo que consiste en carbonato cálcico molido (CCM) natural, carbonato cálcico precipitado (PCC), dolomita y mezclas de los mismos, y es preferentemente carbonato cálcico molido (CCM) natural.
- 50
10. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el carbonato cálcico molido natural se selecciona entre el grupo que consiste en mármol, piedra caliza, yeso y mezclas de los mismos y el carbonato cálcico precipitado se selecciona entre R-PCC (PCC romboédrico), S-PCC (PCC escalenoédrico) y A-PCC (PCC aragonítico).
- 55
11. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el al menos un aglutinante polimérico y la al menos una carga inorgánica constituyen al menos un 90 % en peso, preferentemente al menos un 92 % en peso, más preferentemente al menos un 95 % en peso y lo más preferentemente al menos un 98 % en peso, de la composición, basado en el peso seco de la composición.
- 60
12. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la composición de revestimiento tiene un contenido en sólidos en el intervalo del 50 al 75 % en peso, preferentemente en el intervalo del 60 al 72 % en peso, y lo más preferentemente en el intervalo del 65 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.
- 65

- 5 13. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la composición de revestimiento contiene al menos un aditivo adicional seleccionado entre el grupo que comprende espesantes, lubricantes, dispersantes, adyuvantes de trituración, modificantes reológicos, antiespumantes, abrillantadores ópticos, colorantes, agentes controladores del pH y mezclas de los mismos.
- 10 14. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la al menos una carga inorgánica está presente en un intervalo del 75 al 87 % en peso, preferentemente en un intervalo del 78 al 85 % en peso y más preferentemente en un intervalo del 80 al 82 % en peso, basado en el peso seco de la composición de revestimiento.
- 15 15. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la al menos un aglutinante polimérico está presente en un intervalo del 12 al 17 % en peso, preferentemente en un intervalo del 13 al 15 % en peso, por ejemplo, 14 % en peso, basado en el peso seco de la composición de revestimiento.
- 20 16. Composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la al menos un aditivo adicional está presente en un intervalo del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 6 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 4 % en peso, basado en el peso seco de la composición de revestimiento.
17. Uso de una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como un revestimiento estirable en aplicaciones de papel y cartón.

Fig. 1a

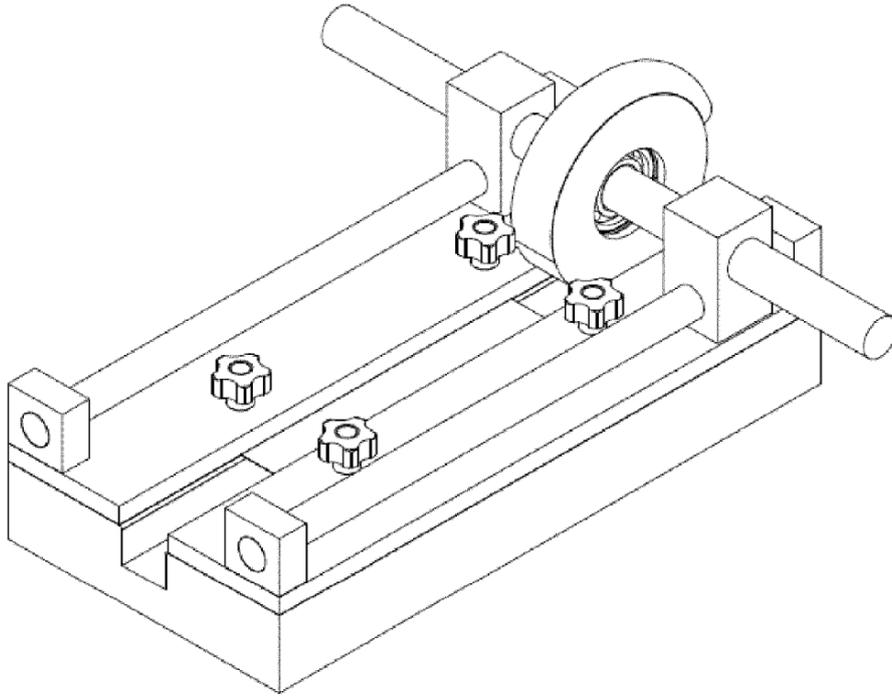


Fig. 1b

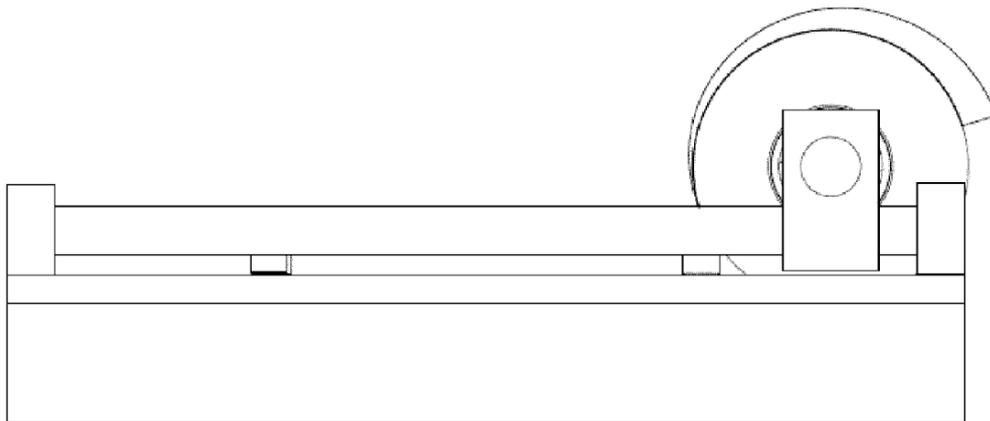


Fig. 1c

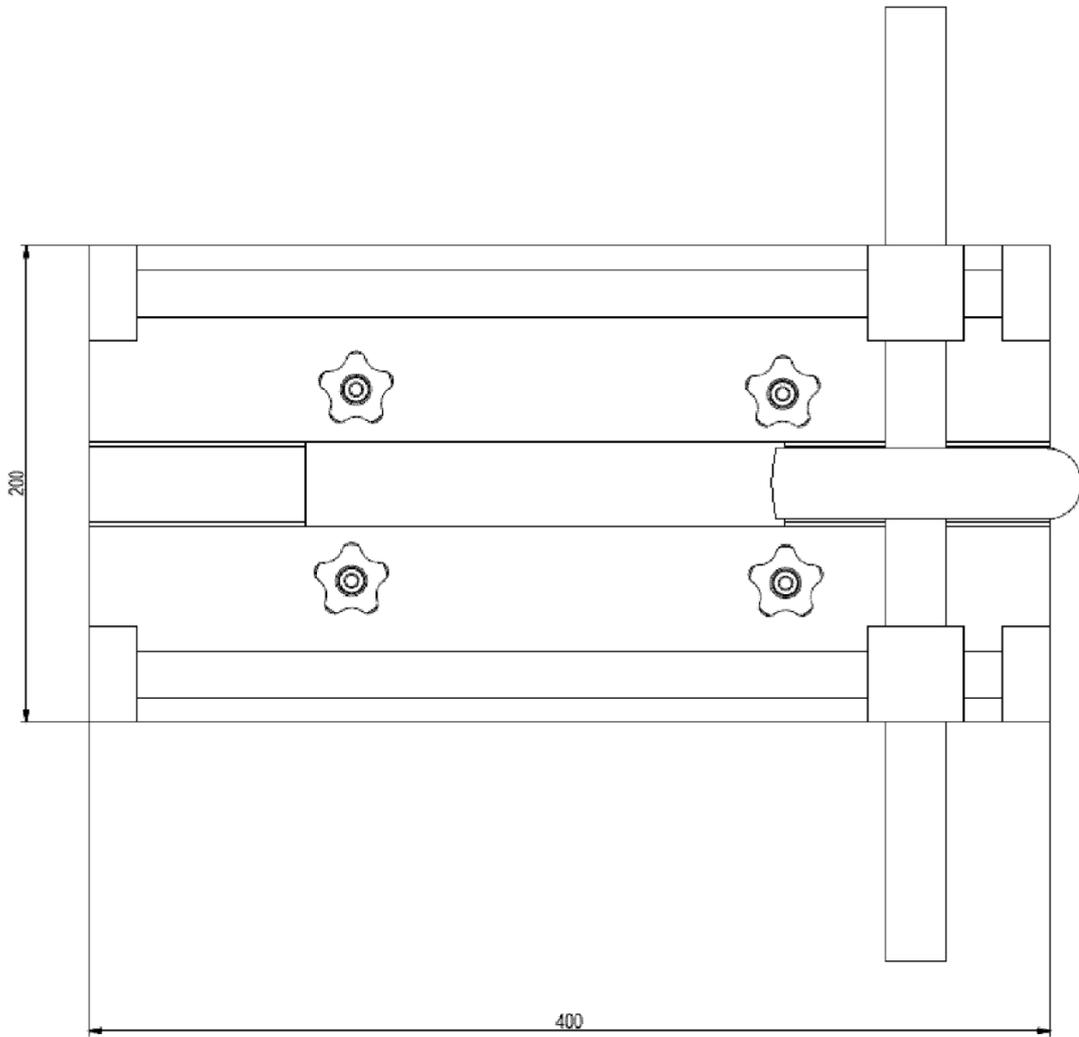


Fig. 1d

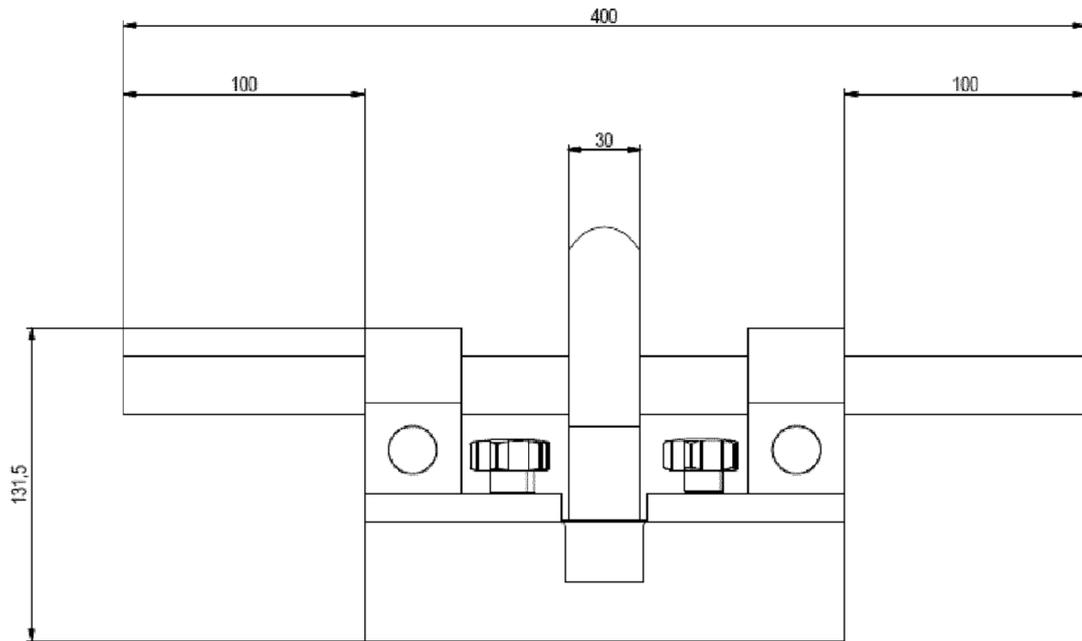
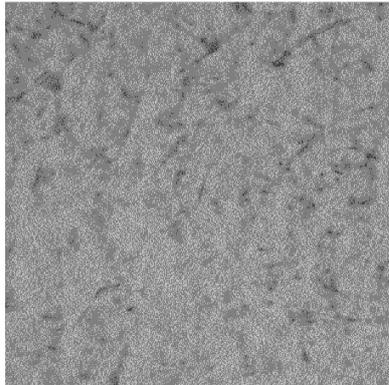
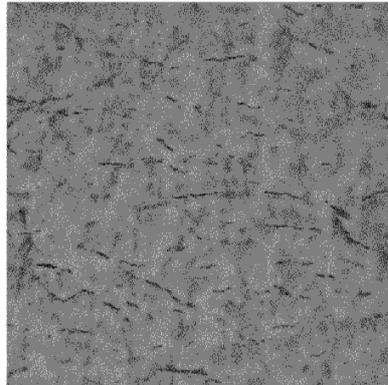


Fig. 2a



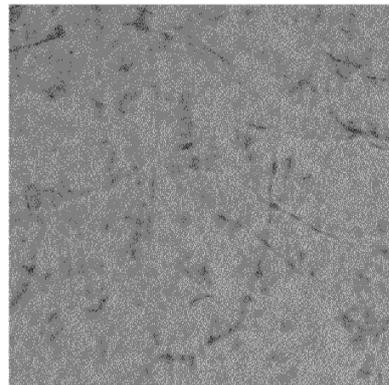
C1

Fig. 2b



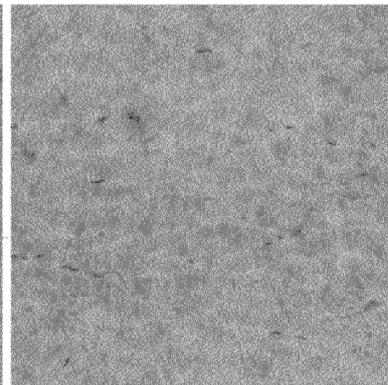
C2

Fig. 2c



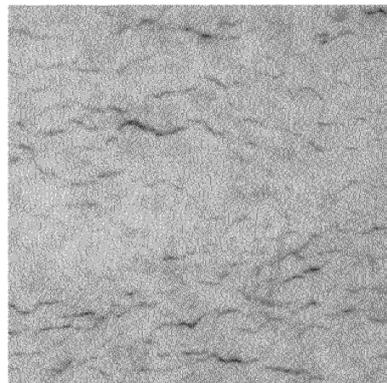
C3

Fig. 2d



C4

Fig. 2e



C5

Fig. 3

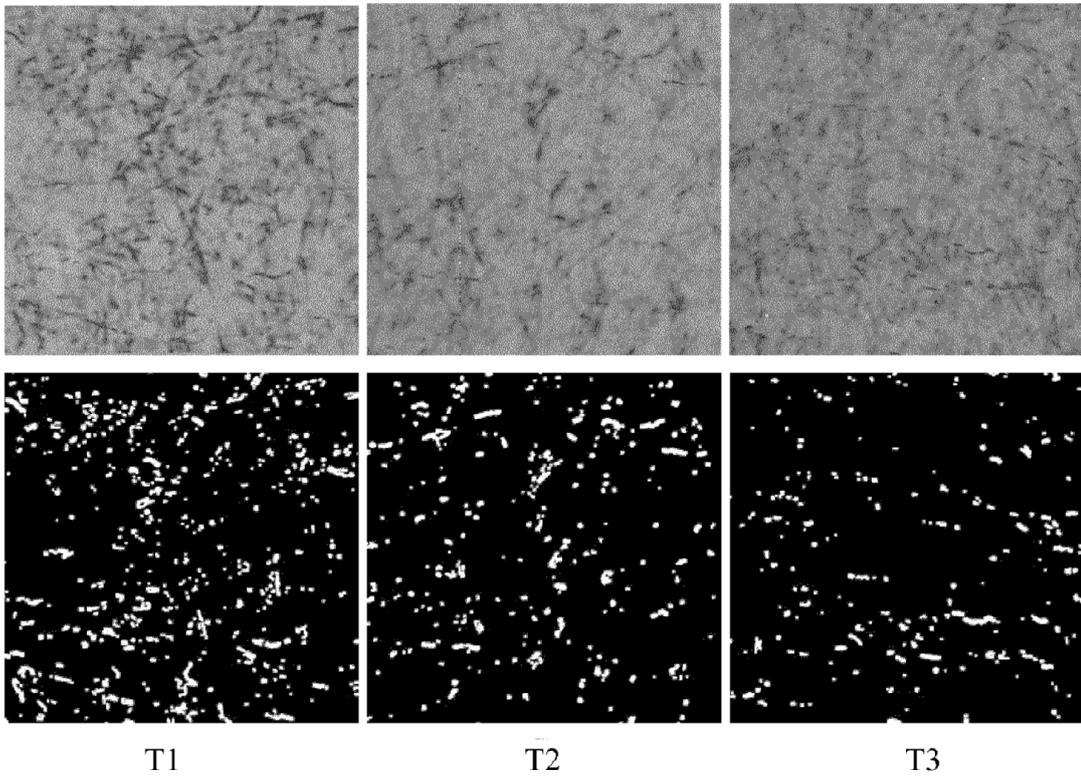


Fig. 4

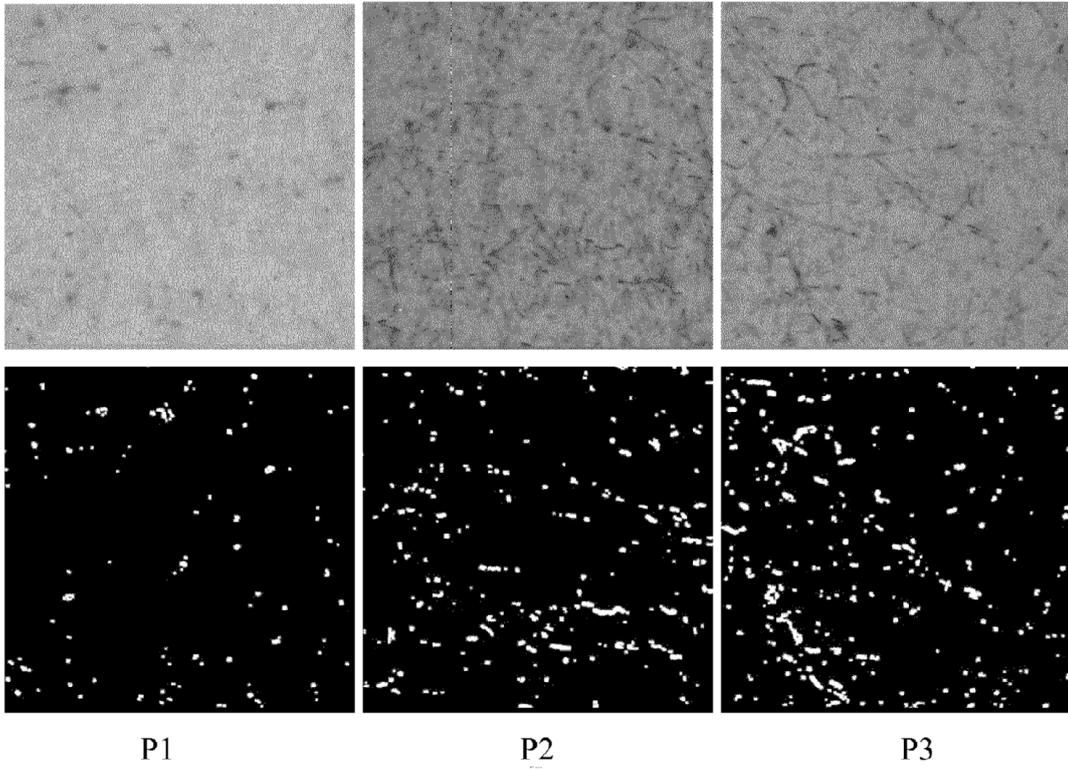


Fig. 5

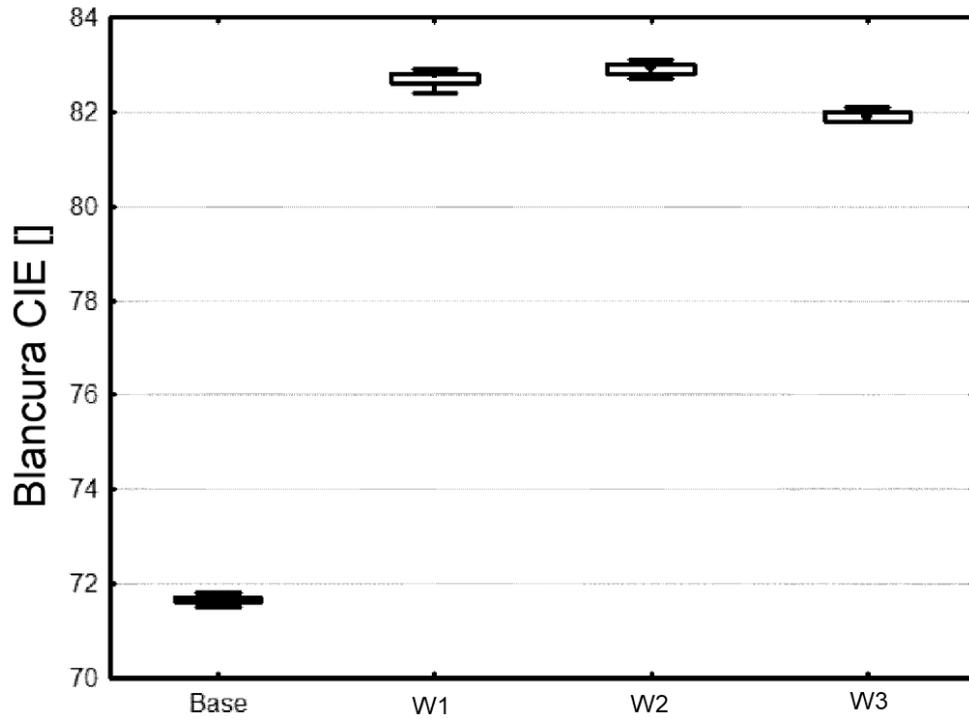


Fig. 6

