

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 576**

51 Int. Cl.:

D21H 19/44 (2006.01)

D21H 21/28 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

D21H 21/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2011 PCT/EP2011/003048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12000625**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11726716 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2588667**

54 Título: **Composiciones acuosas para matizado en aplicaciones de revestimiento**

30 Prioridad:

01.07.2010 EP 10006815

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

11.07.2018

73 Titular/es:

**ARCHROMA IP GMBH (100.0%)
Neuhofstrasse 11
4153 Reinach, CH**

72 Inventor/es:

**GRETHER-SCHENE, HEIDRUN y
PUDDIPHATT, DAVID**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 675 576 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

Composiciones acuosas para matizado en aplicaciones de revestimiento

5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento acuosas que comprenden determinados colorantes de matizado, pigmentos blancos, aglutinantes primarios y, opcionalmente, aglutinantes secundarios, que se pueden usar para proporcionar sustratos revestidos matizados con blancura y brillo elevados.

Antecedentes de la invención

10 Es bien conocido que la blancura y, de este modo, el atractivo de los papeles revestidos se puede mejorar mediante la adición de colorantes de matizado a la composición de revestimiento.

15 El documento WO 0218705 A1, no obstante, enseña que el uso de pigmento o colorantes de matizado, aunque tiene un efecto positivo sobre la blancura, tiene también un efecto negativo sobre el brillo (ilustrado mediante el C.I. violeta directo 35 y el C.I. pigmento violeta 23). El problema de la disminución del brillo cuando se usan colorantes de matizado es un problema ampliamente conocido.

20 A fin de satisfacer la demanda de papeles revestidos con blancura y brillo más elevados, existe la necesidad de composiciones de matizado más eficaces.

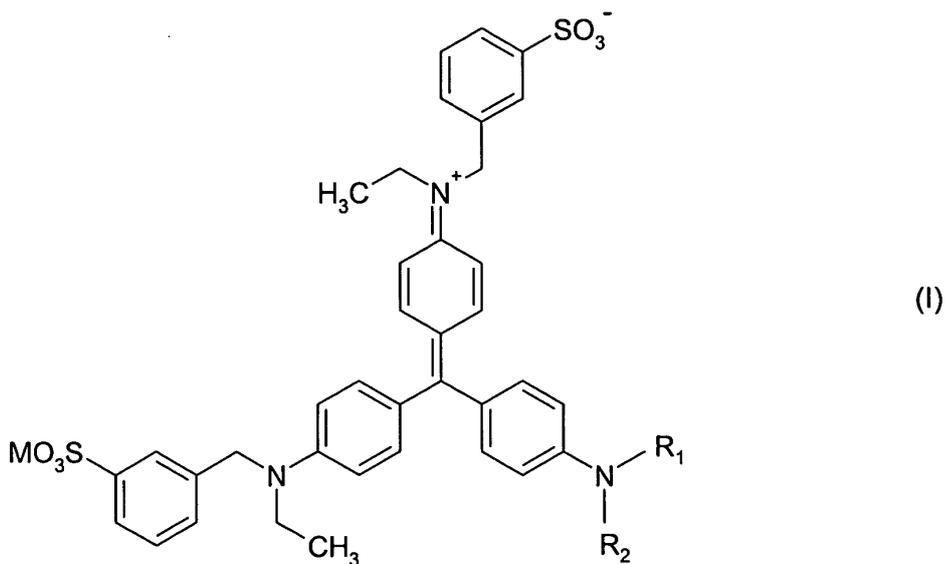
25 De forma sorprendente, los presentes autores han descubierto ahora determinados colorantes de matizado que tienen un efecto considerablemente positivo sobre la blancura aunque muy poco o ningún efecto sobre el brillo, y que se pueden usar en composiciones de revestimiento que comprenden pigmentos blancos, aglutinantes primarios y, opcionalmente, aglutinantes secundarios, a fin de permitir a los fabricantes de papel conseguir niveles elevados de blancura y brillo.

30 Por tanto, el fin de la presente invención es proporcionar composiciones de revestimiento acuosas que contienen determinados colorantes de matizado, pigmentos blancos, aglutinantes primarios y, opcionalmente, aglutinantes secundarios, las cuales permiten niveles mejorados de blancura aunque evitando las desventajas caracterizadas por el uso de colorantes de matizado (pérdida de brillo) o pigmentos (menor desarrollo de la blancura) reconocidas como estado de la técnica.

Descripción de la invención

35 La presente invención, por tanto, proporciona composiciones de revestimiento acuosas para matizar sustratos, preferentemente papel, que comprenden

(a) al menos un colorante de matizado de fórmula (I)



40 en la que

45 R₁ significa H, metilo o etilo,
 R₂ significa *para*-metoxifenilo, metilo o etilo,
 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, un catión de un metal alcalino, un metal

alcalino-térreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con una mezcla de un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, y un radical hidroxialquilo, lineal o ramificado, o mezclas de dichos compuestos,

- 5 (b) al menos un pigmento blanco,
- (c) al menos un aglutinante primario,
- 10 (d) opcionalmente uno o más aglutinantes secundarios y
- (e) agua,
- comprendiendo la composición acuosa de un 0,00001 a un 0,01 % en peso del compuesto de fórmula (I) basado en el peso total del pigmento blanco seco.

15 Compuestos de fórmula (I) preferentes son aquellos en los que
 R₁ significa H, metilo o etilo,
 R₂ significa *para*-metoxifenilo, metilo o etilo,
 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, un catión de un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con una mezcla de un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, y un radical hidroxialquilo, lineal o ramificado, o mezclas de dichos compuestos.

20 Compuestos de fórmula (I) más preferentes son aquellos en los que
 R₁ significa metilo o etilo,
 R₂ significa metilo o etilo,
 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Li⁺, Na⁺, K⁺, ½Ca²⁺, ½Mg²⁺, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con una mezcla de un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, y un radical hidroxialquilo, lineal o ramificado, o mezclas de dichos compuestos.

25 Compuestos de fórmula (I) especialmente preferentes son aquellos en los que
 R₁ significa metilo,
 R₂ significa metilo,
 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Na⁺, K⁺, trietanolamónio, N-hidroxietil-N,N-dimetilamónio, N-hidroxietil-N,N-dietilamónio o mezclas de dichos compuestos.

30 El compuesto de fórmula (I) se usa en una cantidad normalmente de un 0,00001 a un 0,01 % en peso, preferentemente en el intervalo de un 0,00005 a un 0,005 % en peso, estando basado el % en peso en el peso total del pigmento blanco seco.

35 Si bien es posible producir composiciones de revestimiento que carecen de pigmentos blancos, los mejores sustratos blancos para impresión se preparan usando composiciones de revestimiento opacas que contienen de un 10 a un 70 % en peso de pigmentos blancos, preferentemente de un 40 a un 60 % en peso de pigmentos blancos, estando basado el % en peso en el peso total de la composición de revestimiento. Tales pigmentos blancos son normalmente pigmentos inorgánicos, por ejemplo, silicatos de aluminio (caolín, conocido también como arcilla china), carbonato de calcio (creta), dióxido de titanio, hidróxido de aluminio, carbonato de bario, sulfato de bario, o sulfato de calcio (yeso). Preferentemente, se usa una mezcla de un 10 a un 20 % en peso de arcilla y de un 30 a un 40 % en peso de creta como pigmentos blancos, estando basado el % en peso en el peso total de la composición de revestimiento.

40 Los aglutinantes pueden ser cualquiera de los usados comúnmente en la industria del papel para la producción de composiciones de revestimiento y pueden consistir en un aglutinante único o una mezcla de aglutinantes primarios y secundarios.

55 El aglutinante único o primario es preferentemente un látex sintético, normalmente un polímero de estireno-butadieno, acetato de vinilo, estireno acrílico, vinilo acrílico o etileno y acetato de vinilo. El aglutinante primario preferente es un aglutinante de látex.

60 El aglutinante único o primario se usa en una cantidad normalmente en el intervalo de un 2 a un 25 % en peso, preferentemente de un 4 a un 20 % en peso, estando basado el % en peso en el peso total del pigmento blanco.

65 El aglutinante secundario que se puede usar opcionalmente puede ser, por ejemplo, almidón, carboximetilcelulosa, caseína, polímeros de soja, poli(alcohol vinílico) o una mezcla de cualquiera de los anteriores. El aglutinante secundario preferente que se puede usar opcionalmente es un aglutinante de poli(alcohol vinílico).

El poli(alcohol vinílico) que se puede usar opcionalmente en la composición de revestimiento como aglutinante secundario tiene preferentemente un grado de hidrólisis superior o igual al 60 % y una viscosidad Brookfield de 2 a 80 mPa.s (solución acuosa al 4 % a 20 °C). Más preferentemente, el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de hidrólisis superior o igual al 80 % y una viscosidad Brookfield de 2 a 40 mPa.s (solución acuosa al 4 % a 20 °C).

5 Cuando se usa opcionalmente, el aglutinante secundario se usa en una cantidad normalmente en el intervalo de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 8 % en peso, más preferentemente de un 0,3 a un 6 % en peso, estando basado el % en peso en el peso total del pigmento blanco.

10 El valor del pH de la composición de revestimiento está normalmente en el intervalo de 5 a 13, preferentemente de 6 a 11, más preferentemente de 7 a 10. Cuando es necesario ajustar el pH de la composición de revestimiento se pueden emplear ácidos o bases. Ejemplos de ácidos que se pueden emplear incluyen, si bien no se limitan a los mismos, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico y ácido acético. Ejemplos de bases que se pueden emplear incluyen, si bien no se limitan a las mismas, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, amoníaco o aminas.

15 Además de uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más pigmentos blancos, uno o más aglutinantes, opcionalmente uno o más aglutinantes secundarios y agua, la composición de revestimiento puede contener subproductos formados durante la preparación de los compuestos de fórmula (I) así como otros aditivos de papel convencionales. Ejemplos de tales aditivos son, por ejemplo, anticongelantes, agentes dispersantes, espesantes naturales o sintéticos, vehículos, desespumantes, emulsiones de ceras, colorantes, sales inorgánicas, adyuvantes de solubilización, conservantes, agentes de acomplejamiento, biocidas, reticulantes, pigmentos, resinas especiales, etc.

20 La composición de revestimiento se puede preparar mediante adición de uno o más compuestos de fórmula (I) a una dispersión acuosa previamente preparada de uno o más aglutinantes, opcionalmente uno o más aglutinantes secundarios, y uno o más pigmentos blancos.

25 Uno o más compuestos de fórmula (I) y, opcionalmente, uno o más aglutinantes secundarios se pueden añadir en forma de sólidos o en forma de soluciones acuosas previamente preparadas a la dispersión acuosa previamente preparada de uno o más pigmentos blancos.

30 La presente invención proporciona además un procedimiento para el matizado de sustratos de papel caracterizado por que en el mismo se usa una composición de revestimiento acuosa que comprende al menos un colorante de matizado de fórmula (I), al menos un pigmento blanco, al menos un aglutinante y, opcionalmente, al menos un aglutinante secundario.

35 Cuando se usa en forma de una solución acuosa previamente preparada, la concentración del compuesto de fórmula (I) en agua es preferentemente de un 0,001 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 25 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,02 a un 20 % en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la solución acuosa previamente preparada que contiene el compuesto de fórmula (I).

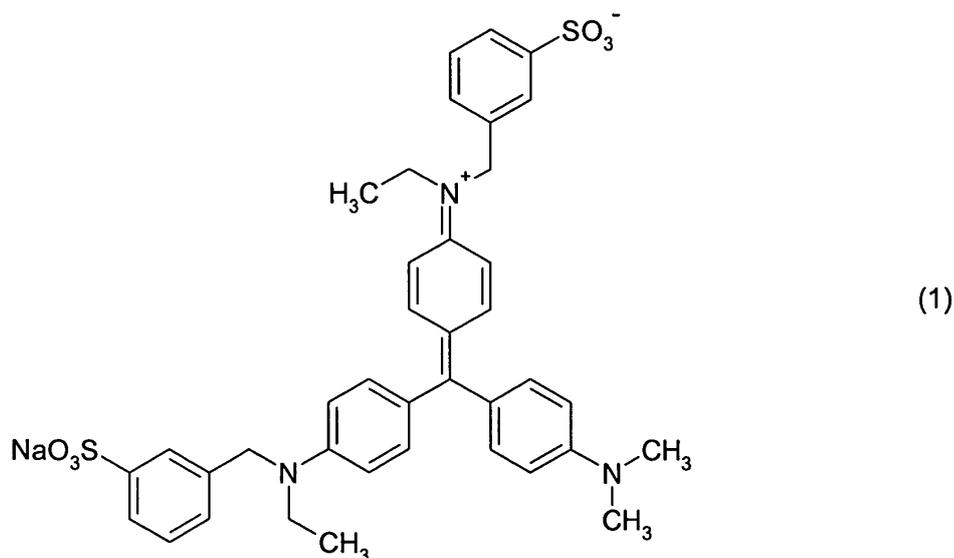
40 Cuando se usa en forma de una solución acuosa previamente preparada, la concentración de los aglutinantes secundarios en agua es preferentemente de un 1 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 2 a un 40 % en peso, incluso más preferentemente de un 5 a un 30 % en peso, estando basado el % en peso en el peso total de la solución acuosa previamente preparada que contiene los aglutinantes secundarios.

45 Los ejemplos siguientes demostrarán la presente invención con más detalle. En la presente solicitud, si no se indica lo contrario, el término "partes" significa "partes en peso" y el término "%" significa "% en peso".

50 Ejemplos

Ejemplo preparativo 1

55 Se prepara una solución de matizado acuosa (S1) que contiene un compuesto de fórmula (1) añadiendo lentamente 50 partes de compuesto de fórmula (1) a 450 partes de agua a temperatura ambiente con agitación eficaz. La solución obtenida se agita durante 1 hora y se filtra para eliminar cualquier partícula insoluble. La solución de matizado (S1) resultante tiene un pH en el intervalo de 6,0 a 7,0 y contiene un 10 % en peso de compuesto de fórmula (1), estando basado el % en peso en el peso total de la solución de matizado acuosa (S1) final.



Ejemplo de aplicación 1

Se prepara una composición de revestimiento que contiene 70 partes de creta (disponible en el mercado con el nombre comercial Hydrocarb 90 de OMYA), 30 partes de arcilla (disponible en el mercado con el nombre comercial Kaolin SPS de IMERYS), 42,8 partes de agua, 0,6 partes de un agente dispersante (una sal sódica de un poli(ácido acrílico) disponible en el mercado con el nombre comercial Polysalz S de BASF), 20 partes de un látex al 50 % (un copolímero de estireno y butadieno disponible en el mercado con el nombre comercial DL 921 de Dow) y 0,8 partes de un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis del 98-99 % y una viscosidad Brookfield de 4,0-5,0 mPa.s (solución acuosa al 4 % a 20 °C). El contenido de sólidos de la composición de revestimiento se ajusta a aprox. un 65 % mediante la adición de agua, y el pH se ajusta a 8-9 con hidróxido sódico.

La solución de matizado acuosa (S1) preparada de acuerdo con el ejemplo preparativo 1 se diluye 1 parte en 1000 partes con agua.

La solución acuosa diluida así formada se añade a la composición de revestimiento agitada en un intervalo de concentraciones de un 0 a un 20 % en peso (de un 0 a un 0,002 % en peso de compuesto de fórmula (1) basado en el sólido seco), estando basado el % en peso en el peso total del pigmento seco.

La composición de revestimiento matizada se aplica después a una lámina base de papel blanco comercial de tamaño neutro y 75 g/m² usando un aplicador de barra helicoidal automático con un ajuste de la velocidad convencional y una carga convencional sobre la barra. El papel revestido se seca después durante 5 minutos en un flujo de aire caliente. A continuación se deja acondicionar el papel y se mide entonces para determinar la blancura CIE y el brillo en un espectrofotómetro calibrado Minolta. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2, respectivamente, y evidencian claramente que la presente invención proporciona un nivel más elevado de blancura, mientras que la pérdida de brillo al nivel máximo de adición del colorante de matizado es tan solo del 0,2 %.

Ejemplo de aplicación comparativo 1a

Se efectuó el ejemplo de aplicación comparativo 1a del mismo modo que el ejemplo de aplicación 1 con la única diferencia de que se usó una solución acuosa del 10 % en peso de C.I. violeta directo 35 en lugar de la solución de matizado acuosa (S1), estando basado el % en peso en el peso total de la solución acuosa de C.I. violeta directo 35.

Se midieron la blancura CIE y el brillo en un espectrofotómetro calibrado Minolta. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2, respectivamente, y evidencian claramente que el uso de un colorante de matizado que representa el estado de la técnica proporciona un menor nivel de blancura mientras que supone una pérdida de brillo de hasta un 0,7 %.

Ejemplo de aplicación comparativo 1b

Se efectuó el ejemplo de aplicación comparativo 1b del mismo modo que el ejemplo de aplicación 1 con la única diferencia de que se usó una dispersión acuosa del 10 % en peso de C.I. pigmento violeta 23 en lugar de la solución de matizado acuosa (S1), estando basado el % en peso en el peso total de la dispersión acuosa de C.I. pigmento violeta 23.

ES 2 675 576 T3

Se midieron la blancura CIE y el brillo en un espectrofotómetro calibrado Minolta. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2, respectivamente, y evidencian claramente que el uso de un colorante de matizado que representa el estado de la técnica proporciona niveles de blancura significativamente menores.

5 Tabla 1

Conc. de colorante o pigmento (basada en el sólido seco) [%]	Blancura		
	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación comparativo 1a	Ejemplo de aplicación comparativo 1b
0	65,5	65,5	65,5
0,0005	67,2	66,7	66,3
0,001	68,7	68,0	66,9
0,0015	70,1	69,2	67,5
0,002	71,2	70,3	68,2

Tabla 2

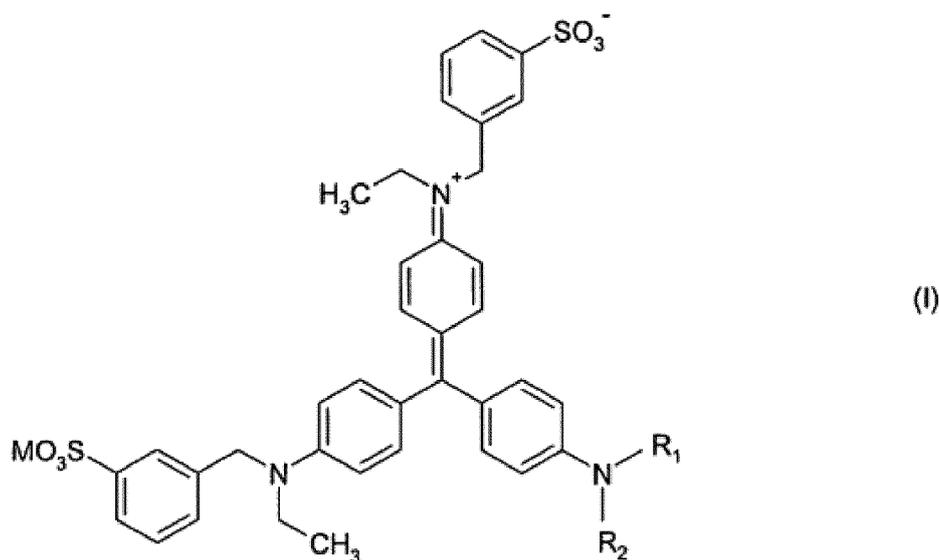
Conc. de colorante o pigmento (basada en el sólido seco) [%]	Brillo		
	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación comparativo 1a	Ejemplo de aplicación comparativo 1b
0	84,6	84,6	84,6
0,0005	84,6	84,4	84,5
0,001	84,6	84,2	84,4
0,0015	84,5	84,1	84,3
0,002	84,4	84,0	84,3

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento acuosa para matizar sustratos, preferentemente papel, que comprende

5 (a) al menos un colorante de matizado de fórmula (I)



en la que

10 R₁ significa H, metilo o etilo,
 R₂ significa *para*-metoxifenilo, metilo o etilo,
 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, un catión de un metal alcalino, un metal
 15 alcalino-térreo, amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical alquilo C₁-C₄, lineal o
 ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo C₁-C₄, lineal o ramificado,
 amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con una mezcla de un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, y un
 radical hidroxialquilo, lineal o ramificado, o mezclas de dichos compuestos,

(b) al menos un pigmento blanco,

20

(c) al menos un aglutinante primario,

(d) opcionalmente uno o más aglutinantes secundarios y

25 (e) agua,
 comprendiendo la composición acuosa de un 0,00001 a un 0,01 % en peso del compuesto de fórmula (I) basado en
 el peso total del pigmento blanco seco.

2. Composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I)

30 R₁ significa H, metilo o etilo,
 R₂ significa *para*-metoxifenilo, metilo o etilo,
 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, un catión de un metal alcalino, un metal
 alcalino-térreo, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo C₁-C₄, lineal o
 ramificado, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con una mezcla de un radical alquilo C₁-C₄, lineal o
 35 ramificado, y un radical hidroxialquilo, lineal o ramificado, o mezclas de dichos compuestos.

3. Composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I)

R₁ significa metilo o etilo,
 R₂ significa metilo o etilo,
 40 M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Li⁺, Na⁺, K⁺, ½Ca²⁺, ½Mg²⁺, amonio que está
 mono-, di-, tri- o tetrasustituido con un radical hidroxialquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, amonio que está mono-, di-,
 tri- o tetrasustituido con una mezcla de un radical alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, y un radical hidroxialquilo, lineal o
 ramificado, o mezclas de dichos compuestos.

45 4. Composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en la fórmula (I)

R₁ significa metilo,

ES 2 675 576 T3

R₂ significa metilo,

M significa un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Na⁺, K⁺, trietanolamonio, N-hidroxietil-N,N-dimetilamonio, N-hidroxietil-N,N-dietilamonio o mezclas de dichos compuestos

- 5 5. Composición acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores que comprende de un 10 a un 70 % de pigmentos blancos.
6. Composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 5, en la que los pigmentos blancos son pigmentos inorgánicos.
- 10 7. Composición acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante primario es un látex sintético, preferentemente un polímero de estireno-butadieno, acetato de vinilo, estireno acrílico, vinilo acrílico o etileno-vinil-acetato.
- 15 8. Composición acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante único o primario se usa en una cantidad en el intervalo de un 2 a un 25 % en peso, basado en el peso total del pigmento blanco.
- 20 9. Composición acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante secundario es almidón, carboximetilcelulosa, caseína, polímeros de soja, poli(alcohol vinílico) o una mezcla de estos aglutinantes.
- 25 10. Composición acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el pH de la composición de revestimiento se ajusta en el intervalo de 5 a 13.
- 30 11. Uso de la composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 para matizar sustratos de papel.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la composición de revestimiento se usa en forma de una solución previamente preparada que comprende el compuesto de fórmula (I) en una concentración de un 0,001 a un 30 % en peso basado en el peso total de la solución acuosa previamente preparada.
13. Procedimiento para matizar sustratos de papel en el que una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 se aplica como revestimiento sobre el sustrato.