

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 321**

51 Int. Cl.:

C01G 25/00 (2006.01)

D21H 19/12 (2006.01)

D21H 19/64 (2006.01)

D21H 21/20 (2006.01)

D21H 17/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2008 PCT/EP2008/052940**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008 WO08116755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2008 E 08717686 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2139815**

54 Título: **Un método de preparación de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino y su uso**

30 Prioridad:

26.03.2007 FR 0754032

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

01.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TROUVE, CLAUDE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 677 321 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

Un método de preparación de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino y su uso

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino y el uso de dicha composición como agente insolubilizante en baños de revestimiento para papel o cartón.

Las soluciones acuosas de carbonato de circonio y de una sal de metal alcalino como, por ejemplo, la sal de potasio, están disponibles industrialmente y pueden ser usadas cuando se necesita circonio soluble en un medio alcalino. Esto es porque se conoce que estas sales de circonio pueden ser usadas para hacer insolubles, en solución acuosa, aglutinantes naturales como almidón, caseína o carboximetilcelulosa (CMC) o aglutinantes sintéticos como látices o poli(alcohol vinílico) y para formar películas insolubles, mejorando así la resistencia al agua, al rozamiento, al calor y a los disolventes. Estas soluciones de circonio se usan en numerosos campos tecnológicos, en particular en formulaciones de tintas y pinturas acuosas y, más particularmente, en baños de revestimientos destinados al revestimiento o impregnación de papel o cartón con el fin de mejorar la apariencia, la resistencia a la abrasión en húmedo, la manipulación, la resistencia y la capacidad para recibir una impresión.

Las soluciones acuosas de carbonato de potasio-circonio (KZC) se preparan convencionalmente calentando una solución acuosa de carbonato de circonio básico (BZC) con una solución de carbonato de potasio con una relación en moles de carbonato a circonio menor o igual a 2, como se describe en los documentos US 4 061 720 o FR-A-2 156 879.

El documento FR-A-2 088 550 menciona que el BZC puede ser sustituido con oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2$) y que es posible usar una solución de bicarbonato de potasio en presencia de hidróxido de potasio.

El documento "Aqueous Chemistry of Zirconium(IV) in Carbonate Media", Helvetica Chimica Acta, 83, 414-427, (2000), expone que estas soluciones pueden ser obtenidas mediante la adición de una solución de $ZrOCl_2$ a una solución que comprende carbonato de potasio y bicarbonato de potasio o solamente carbonato de potasio.

Sin embargo, el uso de estas soluciones acuosas de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino como agente insolubilizante, también conocido como agente reticulante, no proporciona resultados satisfactorios, particularmente en lo que respecta a la resistencia del revestimiento al frotamiento en húmedo. Sorprendentemente, la empresa solicitante ha encontrado que el uso de bicarbonatos en lugar de carbonatos con una relación en moles de bicarbonato a circonio al menos igual a 4 en la preparación de dichas soluciones hace posible la obtención de carbonatos acuosos de circonio y una sal de metal alcalino que son más eficaces que las soluciones comerciales. La materia objeto de la presente invención por tanto es un procedimiento para la preparación de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino, caracterizada por la reacción, en una fase acuosa, de un compuesto de circonio y un bicarbonato de metal alcalino con una relación en moles de bicarbonato a circonio igual o mayor que 4:1. La expresión "compuesto de circonio" indica carbonato de circonio básico, también conocido como BZC o ZBC, oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2$), también conocido como ZOC y sulfato de circonio básico, también conocido como BZS, siendo preferido el carbonato de circonio básico.

La expresión "sal de metal alcalino" indica la sal de potasio o sodio, siendo preferida la sal de potasio.

La expresión "bicarbonato de metal alcalino", indica bicarbonato de sodio o bicarbonato de potasio, siendo preferido el bicarbonato de potasio.

Según un aspecto preferido, la presente invención se dirige a un procedimiento para la preparación de una composición acuosa de carbonato de potasio-circonio, caracterizada por la reacción, en la fase acuosa, entre un compuesto de circonio y bicarbonato de potasio con una relación en moles de bicarbonato a circonio igual o mayor que 4:1. La relación en moles de bicarbonato a circonio es igual o mayor que 4:1, en particular entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 6:1. Preferentemente, dicha relación en moles es igual a aproximadamente 4:1.

El carbonato de circonio básico, el oxiclورو de circonio y el sulfato de circonio básico que pueden ser usados según la invención son productos comerciales generalmente disponibles en forma sólida o de hidrato. Ventajosamente, el carbonato de circonio básico se usará en la forma de polvo comercializada por la empresa Astron.

Normalmente, el compuesto de circonio es añadido a una solución acuosa del bicarbonato del metal alcalino.

La reacción del compuesto de circonio con el bicarbonato de metal alcalino se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, pero es facilitada mediante un calentamiento.

Según una realización preferida, después de haber añadido los diversos ingredientes a temperatura ambiente, la solución obtenida se pone en agitación a una temperatura entre 30 y 80 °C, preferentemente a 70 °C, durante 1 h a 24 h, preferentemente 4 h.

La estabilidad de las soluciones de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenidas según el procedimiento de la invención puede ser mejorada mediante la adición de un agente estabilizante como se describe en el documento FR-A-2 088 550. Se puede hacer mención, a modo de ejemplo, al ácido tartárico o ácido glucónico, que es ventajosamente añadido en una proporción de 1 a 2%, aproximadamente, con respecto al peso de la solución final. El ácido tartárico o glucónico puede ser añadido antes o después de la reacción entre el compuesto de circonio y el bicarbonato de metal alcalino, preferentemente antes de la reacción.

La composición acuosa de carbonato de circonio y sal de metal alcalino obtenida es estable a lo largo del tiempo y tiene preferentemente una concentración de 10 a 12% aproximadamente por peso de circonio, expresado como ZrO_2 , y un contenido de sólidos elevado de 50 a 55% aproximadamente. La composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida tiene un pH mayor que 8 y menor que 10, particularmente entre 8,5 y 9,6, aproximadamente.

Las composiciones obtenidas según la invención exhiben propiedades ventajosas cuando se introducen en composiciones para el tratamiento de productos basados en celulosa, en particular en baños de revestimiento.

En particular hacen posible la mejora de la resistencia a la abrasión en húmedo, la resistencia a la manipulación en húmedo y la inercia con respecto al agua de los sustratos tratados como papel o carbón como, por ejemplo, papel del tipo de impresión o escritura, papel de prensa, papel reciclado, papel para envolver, papel de tipo línea de prueba, el soporte de etiquetas autoadhesivas o cartón en apartamentos.

Otra materia objeto de la invención es por tanto el uso de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida mediante el procedimiento anteriormente descrito, como agente insolubilizante en una composición acuosa para el tratamiento de un producto basado en celulosa, preferentemente papel o cartón.

En la presente invención el baño de revestimiento puede ser:

- depositado en la superficie sobre el producto basado en celulosa en una o más capas, mientras se limita la penetración en el interior de la superficie que va a ser tratada, una operación comúnmente conocida como revestimiento;

- o bien puesto en contacto con el producto basado en celulosa con el objeto de obtener una penetración en el interior del producto basado en celulosa en una o más fases, una operación comúnmente conocida como impregnación.

En particular, otra materia objeto de la invención es un método para tratar un producto basado en celulosa, preferentemente papel o cartón en el que un baño de revestimiento que comprende al menos un aglutinante, un agente insolubilizante y opcionalmente un pigmento es aplicado a la superficie de dicho producto basado en celulosa, caracterizado porque el agente insolubilizante es una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida según el procedimiento anteriormente descrito.

Según otro aspecto, la invención se dirige también a un método para tratar un producto basado en celulosa, preferentemente papel o cartón, en el que un baño de revestimiento que comprende al menos un aglutinante, un agente insolubilizante y opcionalmente un pigmento se pone en contacto con dicho producto basado en celulosa, caracterizado porque el agente insolubilizante es una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida según el procedimiento anteriormente descrito.

Según un aspecto preferido para llevar a cabo la invención, el agente insolubilizante es una composición de carbonato de potasio-circonio obtenida según el procedimiento anteriormente descrito.

Un baño de revestimiento es una mezcla acuosa que comprende al menos un aglutinante, un agente insolubilizante y, opcionalmente, un pigmento, así como, opcionalmente, aditivos funcionales. Generalmente, los pigmentos usados se escogen entre caolín, carbonato de calcio, dióxido de titanio y sus mezclas. Otros pigmentos como hidrato de alúmina, blanco de satín, silicatos o pigmentos sintéticos, pueden ser usados también para aplicaciones específicas.

Los aglutinantes pueden ser de origen natural o sintético. Se puede hacer mención, entre los aglutinantes naturales, al almidón, almidón modificado (por ejemplo, oxidado o modificado mediante enzimas), proteína de soja y caseína.

Más comúnmente, se hace uso de aglutinantes sintéticos como látices de estireno/butadieno, látices de poli(acetato de vinilo), látices de acrilatos o poli(alcohol vinílico).

Según un aspecto preferido, los aglutinantes usados en la presente invención se pueden escoger entre látices funcionalmente modificados, por ejemplo, látices modificados con grupos hidroxilo, particularmente con grupos carboxilo, en particular grupos de carboxilato de sodio. Se puede hacer mención, a modo de ejemplo, al látex de estireno/butadieno DL 950 comercializado por la empresa DOW.

Los baños de revestimiento que pueden ser usados en la presente invención pueden comprender también aditivos como dispersantes, modificadores de la viscosidad (carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa, por ejemplo), agentes

lubricantes, bactericidas, agentes de control del pH, repelentes, agentes de brillo, colorantes o agentes antiespumantes.

El pH de dichos baños de revestimiento es generalmente entre 7 y 9, preferentemente entre 7 y 8,6.

5 Generalmente, la cantidad de agente insolubilizante de la presente invención en el baño de revestimiento es entre 1 y 20 partes por 100 partes de aglutinante bajo condiciones en seco, preferentemente entre 3 y 15 partes, para 100 partes de aglutinante bajo condiciones en seco.

El baño de revestimiento es aplicado mediante métodos conocidos por sí mismos. Se puede hacer mención, a modo de ejemplo, a los procedimientos con un rodillo aplicador, prensa de encolado o prensa de encolado con medición previa.

10 Ejemplo 1

Preparación de una solución de carbonato de potasio-circonio que comprende 11% en peso de ZrO_2 en seco con respecto a la solución como tal y 4 moles de bicarbonato por mol de circonio.

15 Se añaden 11 g de ácido tartárico a 357 g agua con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se añaden 390 g de bicarbonato de potasio, seguido de 299 g de carbonato de circonio básico (ZrO_2 al 40%; Astron). Cuando se completa la adición, la solución se calienta a 70 °C durante 5 h.

Se obtienen 1057 g de una solución incolora transparente que tiene un pH de aproximadamente 9,3, un contenido de sólidos de 53,7% y una turbidez NTU de 7.

Ejemplo comparativo 1

20 Preparación de una solución de carbonato de potasio-circonio que comprende 10% en peso de ZrO_2 en seco con respecto a la solución como tal y 4 moles de carbonato por mol de circonio.

Se añaden 5,5 g de ácido tartárico a 178,5 g de agua con agitación y a temperatura ambiente. Posteriormente se añaden 250 g de carbonato de potasio seguidos de 140 g de carbonato de circonio básico (ZrO_2 al 40%; Astron). Cuando se completa la adición, la solución se calienta a 70°C durante 24 h.

25 Se obtienen 574 de una solución naranja transparente que tiene un pH de aproximadamente 13,24, un contenido de sólidos de 59,17% y una turbidez NTU de 15.

Ejemplos de aplicación

Se usó un carbonato de calcio comercializado por la empresa Omya (Hydrocarb® 90), un caolín comercializado por la empresa Huber Engineered Materials (Hydragloss®), un látex de estireno/butadieno comercializado por la empresa Dow (DL 950) y carboximetilcelulosa (CMC) comercializada por la empresa Noviant (Finfix® 10).

30 Se prepararon diversas formulaciones C1 a C4, cuyas composiciones se proporcionan en la tabla 1 siguiente. Las cantidades se proporcionan como partes en seco.

35 La formulación C1 no comprende un agente insolubilizante. La formulación C2 corresponde al uso de una composición insolubilizante preparada según la invención (ejemplo 1). La formulación C3 corresponde al uso de una composición insolubilizante como se describe en el ejemplo comparativo 1. La formulación C4 corresponde al uso de una solución acuosa comercial de carbonato de potasio-circonio que comprende 19,5% de ZrO_2 en seco con respecto a la solución como tal, un contenido de sólidos de 50% y un pH de 11-11,5.

Tabla 1

	C1	C2	C3	C4
carbonato de calico	50	50		
caolín	50	50	50	50
látex	10	10	10	10
CMC	0,35	0,35	0,35	0,35
agente insolubilizante (Ejemplo 1)		1,2		
agente insolubilizante (ejemplo comparativo 1)			1,5	
agente insolubilizante (producto comercial)				0,65

En los ejemplos, se usó un papel no revestido que exhibía un gramaje de 80 g/m². El papel se revistió con las formulaciones C1 a C4 con un depósito de aproximadamente 26 g/m² usando una varilla roscada, seguido de un secado en estufa a 105 °C en una estufa durante 2 minutos.

5 Posteriormente se determinó la abrasión en húmedo de Taber sobre el papel revestido. La abrasión en húmedo de Taber se llevó a cabo según el patrón French Standard Q 03-055, con muestras de ensayo anulares con diámetros externos e internos de 120 y 7 mm respectivamente, con ruedas CSO de 10 revoluciones, bajo una presión de 1 N, en presencia de 10 ml de agua, seguido de aclarado con 10 ml de agua, estos 20 ml de agua se recogieron a 25 ml con agua y seguidamente se determinó la turbidez de estos 25 ml de agua con un turbidímetro Hach. La turbidez encontrada se expresa en unidades NTU (cuanto más bajo son los valores de
10 turbidez, mejor es la resistencia) y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

	C1	C2	C3	C4
Turbidez (NTU)	277	182	245	265

15 El análisis de los resultados mencionados en la tabla 2 muestra que, con respecto a los deslizamientos del revestimiento preparado según las técnicas del estado de la técnica anterior, con una dosis equivalente de ZrO₂, la composición insolubilizante preparada según la invención hace posible la obtención de un papel revestido que exhibe una mejor resistencia a la abrasión en húmedo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino, caracterizado porque comprende una fase que consiste en hacer reaccionar, en fase la acuosa, un compuesto de circonio y un bicarbonato de metal alcalino con una relación en moles de bicarbonato a circonio igual o mayor que 4:1, en que el compuesto de circonio se escoge entre carbonato de circonio básico, oxiclórico de circonio ($ZrOCl_2$) y sulfato de circonio básico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el bicarbonato de metal alcalino se escoge entre bicarbonato de potasio y bicarbonato de sodio.
- 10 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la relación en moles de bicarbonato a circonio es entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 6:1.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación en moles de bicarbonato a circonio es aproximadamente 4:1.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende la adición de un agente estabilizante.
- 15 6. Uso de una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como un agente insolubilizante en una composición acuosa para el tratamiento de un producto basado en celulosa.
7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado porque el producto basado en celulosa se escoge entre papel y cartón.
- 20 8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque dicha composición de tratamiento es un baño de revestimiento.
9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque el baño de revestimiento está destinado a la impregnación o revestimiento de papel o cartón.
- 25 10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque dicha composición acuosa de carbonato de circonio y sal de metal alcalino tiene una concentración de aproximadamente 10 a 12% en peso de circonio, expresada como ZrO_2 y/ un contenido de sólidos de 50 a 55%.
11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado porque dicha composición acuosa de carbonato de circonio y sal de metal alcalino tiene un pH de más de 8 y menos de 10, preferentemente entre aproximadamente 8,5 y 9,6.
- 30 12. Método para el tratamiento de un producto basado en celulosa, en el que se aplica un baño de revestimiento que comprende al menos un aglutinante, un agente insolubilizante y, opcionalmente, un pigmento, a la superficie de dicho producto basado en celulosa, caracterizado porque el agente insolubilizante es una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 13. Método para el tratamiento de un producto basado en celulosa en el que un baño de revestimiento que comprende al menos un aglutinante, un agente insolubilizante y, opcionalmente, un pigmento, se pone en contacto con dicho producto basado en celulosa, caracterizado porque el agente insolubilizante es una composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino obtenida según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 40 14. Método según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, caracterizado porque el producto basado en celulosa se escoge entre papel y cartón.
15. Método una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque dicha composición acuosa de carbonato de circonio y sal de metal alcalino tiene una concentración de aproximadamente 10 a 12% en peso de circonio, expresado como ZrO_2 y/o un contenido de sólidos de 50 a 55%.
- 45 16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque dicha composición acuosa de carbonato de circonio y una sal de metal alcalino tiene un pH de más de 8 y menos de 10, preferentemente entre aproximadamente 8,5 y 9,6.