(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 712 990**

(51) Int. CI.:

D21H 17/24 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)
D21H 19/54 (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01)
C09D 105/02 (2006.01)
C09D 105/16 (2006.01)
C08L 5/02 (2006.01)
C08L 5/16 (2006.01)
C09D 103/02 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014 PCT/FR2014/050975**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14174205**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014 E 14727581 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2989248**

(54) Título: **Salsa de estuco a base de dextrinas**

(30) Prioridad:

24.04.2013 FR 1353742

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2019

(73) Titular/es:

ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR

(72) Inventor/es:

ONIC, LUDIVINE;
BOUXIN, CHRISTIAN;
PAJARI, TIMO y
DAUCHY, PATRICK

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Salsa de estuco a base de dextrinas

Campo de la invención

La invención tiene por objeto una composición apta para utilizarse en el estucado de papel, que comprende mezclas de dextrinas, de diferentes masas moleculares.

Estado de la técnica

En la industria del papel y del cartón, existen numerosas calidades diferentes de productos. Los papeles y los cartones de alta calidad, por ejemplo aquellos utilizados para las revistas o también folletos de información, son generalmente unos papeles o cartones estucados, agrupados bajo el término de “papeles estucados” en la presente solicitud.

Un papel estucado es un papel cuya superficie está recubierta de una o varias “capas” generalmente a base de pigmentos en mezcla con unos aglutinantes y unos productos de adición diversos.

Estas capas se aplican mediante un procedimiento de estucado que se realiza con la ayuda de composiciones acuosas denominadas “salsas de estuco”. El objetivo de esta operación es hacer la superficie rugosa y macroporosa del papel o del cartón en una cara uniforme y microporosa, y esto con el fin de permitir una mejor reproducción de las impresiones.

Además, se puede realizar, mediante esta operación, una mejora de la blancura, del brillo o también del tacto del papel impreso.

Los papeles estucados deben también presentar una buena resistencia al desgarro en húmedo, que puede determinarse por un aparato IGT (Institut Voor Graphisce Technieck). Esta propiedad es muy importante en el campo de los papeles estucados ya que permite obtener una buena calidad de impresión, en particular en el caso de las impresiones off-set. En efecto, durante el procedimiento de impresión, se realizan unas aplicaciones sucesivas de diferentes tintas grasas de color sobre el papel. A fin de obtener una impresión clara, unos rodillos entintadores, que sirven de marca, se recubren de zonas de tinta grasa y de zonas de agua de humectación, que es una composición de base acuosa, que impedirán a esta tinta grasa imprimir el papel. La presencia de agua sobre el rodillo permite así delimitar las zonas a imprimir. Esta agua humidificará por lo tanto el papel durante el procedimiento de impresión. La tinta se aplica por lo tanto sobre un papel ligeramente húmedo y es por lo tanto necesario que la capa sea resistente a esta humedad para que la impresión sea de calidad.

Para realizar el papel estucado, se aplica una o varias finas capas de salsa de estuco, que se deja secar sobre el papel. Industrialmente, esta composición se aplica por recubrimiento en continuo sobre un papel, generalmente mediante las técnicas denominadas de “film press” (aplicación de predosificación de una película) o estucado por cuchilla (en inglés “blade coating”).

El grosor de la capa puede ajustarse regulando la presión y la velocidad de desplazamiento del papel y, en el caso de film press (aplicación de predosificación de una película), el enroscado de los lápices utilizados.

Estos papeles o cartones estucados pueden después utilizarse en procedimientos de impresión, por ejemplo de tipo off set, heliograbado, rotograbado, litografía, chorro de tinta o flexografía.

En la salsa de estuco, los aglutinantes tienen por función hacer que los pigmentos se peguen entre sí en la capa obtenida, así como hacer que se adhiera la capa al papel. Esta capa se obtiene después del secado de dicha salsa durante el procedimiento de estucado del papel.

Las cantidades de pigmentos en la salsa son generalmente muy elevadas (generalmente superiores al 50% de la materia seca de la salsa). Por otro lado, esta salsa comprende generalmente unas cantidades de agua bastante limitadas, generalmente inferiores al 60%, incluso inferiores al 50%, en masa total de la salsa de estuco. En efecto, obteniéndose la capa por secado de la salsa aplicada durante el procedimiento de estucado, es por lo tanto ventajoso que la cantidad de agua en la salsa sea reducida a fin de evaporar fácilmente el agua y así poder obtener rápidamente el papel estucado, utilizando al mismo tiempo poca energía para eliminar este agua.

Paralelamente, es también necesario que la viscosidad de la salsa de estuco no sea demasiado elevada, y eso a pesar de la poca cantidad de agua comprendida en la salsa. Esto permite aplicar fácilmente la salsa: si esta última no es lo bastante fluida, es entonces necesario ralentizar el procedimiento de estucado a fin de obtener una capa que tenga el grosor deseado.

Los aglutinantes generalmente utilizados en las salsas son unos polímeros estirénicos, generalmente de tipo estireno-butadieno o estireno-acrilato que se utilizan en forma de dispersiones en agua, dicho de otra manera unos látex. Estos látex son fluidos, lo que permite fabricar unas salsas que tienen un comportamiento reológico muy bien adaptado al procedimiento de estucado sobre el papel.

Además, las propiedades del papel obtenido son excelentes, lo que se explica por una excelente adherencia de las cargas entre sí así como un muy buen pegado de la capa con el papel.

La capacidad de impresión y la resistencia de los papeles estucados obtenidos son, por otro lado, excelentes.

Sin embargo, estas dispersiones pueden ser relativamente inestables en función de las condiciones de almacenamiento. Su almacenamiento no puede realizarse en forma seca, lo que implica, debido a la presencia de agua, unos costes de transporte suplementarios. Además, están producidas a partir de recursos petrolíferos, no renovables. Estas dispersiones pueden ser también relativamente costosas. Finalmente, las salsas de estuco que contienen únicamente como aglutinante unas dispersiones estirénicas clásicas presentan una mala retención de agua, es decir que se debe añadir agua en la salsa en continuo durante el procedimiento a fin de que esta salsa conserve su viscosidad inicial y así mantener una buena maquinabilidad durante el procedimiento. Es también posible añadir unos agentes que mejoran la retención de agua, pero estos agentes no son totalmente satisfactorios o pueden presentar un sobrecoste no despreciable para la salsa de estuco.

Así, para resolver estos problemas, se ha propuesto, desde hace algunos años, sustituir en todo o en parte estas dispersiones por unos productos de origen renovable. Estos productos pueden ser unos almidones o unos derivados de almidón, por ejemplo unas dextrinas y/o unos almidones nativos.

El documento WO 2008/074957 describe la utilización de almidón modificado para la fabricación de composiciones de estucado que presentan una masa molecular elevada y una temperatura de transformación sol/gel particular. Estos almidones modificados son débilmente solubles a temperatura ambiente. Sufren una etapa de cocción en Jet-Cooker en solución acuosa antes de la utilización. Resulta una composición acuosa que tiene una materia seca bastante elevada que se utiliza para fabricar la composición de estucado, siendo esta composición más fluida que aquellas realizadas a partir de los almidones modificados clásicos. Las propiedades del papel estucado obtenido son muy satisfactorias.

Sin embargo, incluso si los problemas de viscosidad elevada y de masa seca de la composición de estucado son parcialmente resueltos, es todavía necesario mejorarlos.

La solicitud WO 2011/131330 A1 describe, por su parte, una salsa de estuco que comprende una mezcla amilácea constituida de un almidón degradado y de un almidón nativo. Se indica que esta salsa permite obtener buenas propiedades para el papel obtenido (brillo, resistencia al desgarro) y permite también facilitar el procedimiento de transformación debido a propiedades mejoradas de la salsa, en particular en términos de viscosidad y de retención de agua.

Sin embargo, estas mejoras están todavía demasiado limitadas y existe todavía una necesidad de mejorar los procedimientos de estucado, las propiedades de los papeles estucados así obtenidos y encontrar nuevas salsas que permiten estas mejoras.

Es mérito de la solicitante haber conseguido nuevas composiciones, muy adaptadas para utilizarse como salsas en procedimientos de estucado.

Resumen de la invención

La invención tiene así por objeto una salsa de estuco que comprende al menos un pigmento, agua, y:

* entre el 30 y el 90% en masa de dextrina (A) constituida de al menos una dextrina de masa molecular media en peso M_A inferior a 500 kDa;

* entre el 10 y el 70% en masa de dextrina (B) constituida de al menos una dextrina de masa molecular media en peso M_B;

refiriéndose las cantidades másicas de dextrinas a la cantidad total de la mezcla de dextrinas (A) y (B) en la composición, caracterizada por que M_B es superior a M_A +50 kDa, y

la dextrina (B) está constituida de al menos una dextrina waxy.

Esta salsa permite obtener unos papeles de excelente calidad, que igualan, incluso que mejoran, las propiedades de los papeles estucados obtenidos a partir de estucado a base de almidón de la técnica anterior, esto especialmente en términos de brillo.

Además, estas salsas presentan una capacidad a la retención de agua mejorada que permite mantener la maquinabilidad durante el procedimiento de estucado.

Descripción detallada de la invención

Por salsa de estuco, se entiende una composición acuosa de tratamiento de superficie de papel que comprende un pigmento y un aglutinante.

Puede ser útil para el estucado o el acabado de la superficie pigmentada del papel.

La salsa de estuco según la invención comprende al menos una dextrina (A) y al menos una dextrina (B), es decir una mezcla de dextrinas (A) y (B).

Las dextrinas se fabrican generalmente a partir de almidón con la ayuda de procedimientos que utilizan la acción del calor, en un medio seco o no, en presencia o no de agente químico. Para la mayoría, ya sean discontinuos o continuos, estos procedimientos recurren a unas temperaturas de transformación superiores a 100ºC y la presencia facultativa de un ácido, de un agente alcalino y/o de un agente oxidante.

Las dextrinas se clasifican generalmente en tres categorías que agrupan:

- las dextrinas blancas, generalmente obtenidas por transformación del almidón a temperaturas frecuentemente comprendidas entre 120 y 170ºC, en presencia de agente(s) químico(s), especialmente de ácido en cantidades relativamente elevadas,

- las dextrinas amarillas, frecuentemente fabricadas por transformación del almidón a temperaturas más elevadas, generalmente comprendidas entre 170 y 230ºC, en presencia de agente(s) químico(s), en particular de ácido,

- las dextrinas denominadas “British GUM” obtenidas por la única acción del calor, a temperatura elevada, frecuentemente superior a 230ºC.

Los procedimientos de dextrinificación generan diferentes reacciones. La importancia de cada una de estas reacciones varía según las condiciones del procedimiento tales como la naturaleza y la cantidad de agente químico utilizado, el contenido en agua durante la reacción, el perfil de temperatura y el tiempo de reacción. El experto en la materia considera generalmente que puede producirse unos mecanismos diversos durante la reacción de dextrinificación del almidón. La reacción de hidrólisis es significativa al principio de la transformación, y esto a partir de 50ºC. Relacionada con la presencia de ácido y de una cantidad de agua todavía suficiente, disminuye la masa molecular. La reacción de condensación o reversión forma un enlace α(1,6) a partir de un alcohol primario de una cadena y del extremo reductor de otra cadena. Está favorecida por unas temperaturas inferiores o próximas de 150ºC. La reacción de “transglucosidación” que forma una unión α(1,6) cortando una unión α(1,4) sin liberar agua, es predominante a temperaturas superiores a 150ºC. Permitiendo la obtención de moléculas más ramificadas, es esencial para la expresión de las propiedades de las dextrinas, en particular, de las dextrinas amarillas. Otras reacciones tienen también lugar, tales como la “anhidrisación” interna, entre carbonos 1 y 6, o la recombinación procedente de la reacción entre un extremo reductor y un grupo hidroxilo de C2, C3 o C4. La importancia relativa de estos fenómenos confiere a las dextrinas unas propiedades específicas. En la transformación de las dextrinas blancas, el mecanismo preponderante es la hidrólisis. Esto significa que estas dextrinas blancas presentan o bien una masa molecular elevada con una baja solubilidad en agua, o bien lo contrario. En el caso de las dextrinas amarillas, la hidrólisis es importante y el conjunto de los mecanismos descritos anteriormente tiene una importancia igual, lo que lleva a unos productos de baja masa molecular, generalmente re-ramificados, que presentan una fuerte solubilidad en agua.

Las dextrinas útiles para la composición según la invención presentan unas características particulares de masa molecular. Estas resultan por lo tanto de la competición de los diferentes mecanismos de reacción complejos descritos anteriormente.

Se puede, para realizar la salsa de estuco según la invención, utilizar unas dextrinas de cualquier tipo, mientras que estas dextrinas presentan la masa molecular particular de las dextrinas (A) y (B) útiles a la invención.

En lo que se refiere a la masa molecular (M) de la dextrina (A) o de la dextrina (B), ésta se expresa en Daltons (Da) y puede determinarse por el experto en la materia con la ayuda de una cromatografía de exclusión estérica de tipo HPSEC-MALLS (High Performance Size Exclusion Chromatography coupled on-line with Multiple Angle Laser Light Scattering - Cromatografía de exclusión por tamaño de alta resolución acoplada en línea con dispersión de luz láser de múltiples ángulos). Se puede medir esta masa por cromatografía de exclusión estérica, según el protocolo siguiente:

* preparación de una muestra por solubilización de la dextrina, calentando a 100ºC durante 30 minutos en un disolvente de dilución constituido de una mezcla DMSO/$NaNO_3$ (0,1M de $NaNO_3$ en DMSO), pudiendo dicha muestra presentar una concentración que va de 2 a 10 mg de almidón por ml de disolvente de dilución;

* utilización de un aparato de cromatografía líquida de alto rendimiento (CLHP) equipado de una bomba, que funciona en modo isocrático, que hace circular un disolvente de elución a 0,3 ml/mn, de un refractómetro, de un detector de dispersión de luz láser de múltiples ángulos de 18 ángulos calentado a 35ºC, por ejemplo un detector DAWN HELEOS de la compañía Wyatt, y de un horno termostático de las columnas calentado a 35ºC, por ejemplo equipado de columnas de polihidroximetacrilato de tipo SUPREMA y cuyo disolvente de elución es, por ejemplo, una solución acuosa de nitrato de sodio a 0,1 M, que contiene el 0,02% en masa de azida de sodio;

* inyección en el aparato de un volumen de muestra de aproximadamente 100 μl.

Las masas moleculares medias en peso pueden determinarse a partir de los espectros obtenidos, por ejemplo, volviendo a tratar los espectros exponenciales de primer orden, con la ayuda del programa de análisis de tipo ASTRA v.5.

La dextrina (A) está constituida de al menos una dextrina de masa molecular media en peso M_A inferior a 500 kDa. Puede así también estar constituida de una mezcla de dextrinas de las cuales cada una presenta esta característica de masa molecular media en peso. Ventajosamente, M_A está comprendida entre 5 kDa y 400 kDa, preferiblemente entre 10 kDa y 350 kDa, muy preferiblemente entre 100 kDa y 300 kDa.

La dextrina (A) se puede obtener a partir del almidón extraído de cereales tales como el trigo, el maíz, la cebada, el triticale, el sorgo o el arroz, de tubérculos tales como la patata o la mandioca, o de leguminosas tales como el guisante y la soja, y de mezclas de tales almidones. Puede tratarse también de almidón waxy o al contrario de almidón rico en amilosa de los almidones anteriormente citados.

Preferentemente, la dextrina se obtiene a partir de almidón de maíz, de trigo, de patata o de guisante, muy preferiblemente de maíz.

La dextrina (B) está constituida de al menos una dextrina de masa molecular media en peso M_B superior a M_A +50 kDa. Así, puede estar constituida también de una mezcla de dextrinas de las cuales cada una presenta esta característica de masa molecular media en peso.

A título de ejemplo, si la salsa de estuco según la invención comprende una dextrina (A) de masa M_A igual a 300 kDa, la salsa de estuco comprende además por lo menos una dextrina (B) de masa M_B superior a 350 kDa.

Ventajosamente, M_B está comprendido entre 550 kDa y 5000 kDa, preferiblemente entre 550 kDa y 3000 kDa. Es preferiblemente superior a 600 kDa, y preferentemente superior a 1000 kDa. Es ventajosamente inferior a 2500 kDa. Muy preferiblemente, la masa molecular media en peso está comprendida entre 1000 kDa y 2500 kDa.

La dextrina (B) se puede obtener a partir del almidón extraído de cereales tales como el trigo, el maíz, la cebada, el triticale, el sorgo o el arroz, de tubérculos tales como la patata o la mandioca, o de leguminosas tales como el guisante y la soja, y de mezclas de tales almidones. La dextrina (B) es una dextrina waxy, es decir una dextrina obtenida a partir de un almidón waxy. Un almidón waxy comprende generalmente unas cantidades de amilopectina que va de 90 a 100% en peso, expresándose estas cantidades en peso seco de amilopectina con respecto al peso seco de almidón, ventajosamente del 95 al 100%, muy frecuentemente que va del 98 al 100%. Este porcentaje puede determinarse por colorimetría con la ayuda de una evaluación con yodo.

El almidón waxy se puede obtener, especialmente, a partir de maíz, de trigo, de cebada o de patata. Muy preferiblemente, el almidón waxy es un almidón de maíz waxy.

Las dextrinas (A) y (B) pueden ser solubles en agua o no solubles. Generalmente, la dextrina (A) de más bajo peso molecular será fuertemente soluble en agua, mientras que la dextrina (B) de peso molecular más importante es débilmente soluble. Sin embargo, es también posible utilizar como dextrina (B), la dextrina soluble de la solicitud PCT/FR2012/052651. Por dextrina soluble en agua según la presente solicitud, se entiende una dextrina que presenta una solubilidad acuosa superior o igual al 50%, medida a 22ºC a una concentración de almidón seco de 25 g/l de agua, tal como se describe en el ensayo A de la solicitud antes mencionada.

Numerosos procedimientos de fabricación de dextrinas se conocen de la técnica anterior, y las dextrinas útiles para la invención son unos productos comercializados desde hace mucho tiempo. A título de ejemplo, se pueden citar las dextrinas comercializadas por la solicitante bajo la marca STABILYS®.

La salsa de estuco según la invención comprende entre el 30 y el 90% en masa de dextrina (A), y entre el 10 y el 70% en masa de dextrina (B), con respecto a la cantidad total de la mezcla de dextrinas (A) y (B) en la salsa.

Preferiblemente, la cantidad másica de dextrina (A) está comprendida entre el 50 y el 85% y la cantidad másica de dextrina (B) está comprendida entre el 15 y el 50%. Muy preferiblemente, la cantidad másica de dextrina (A) está comprendida entre el 70 y el 80% y la cantidad másica de dextrina (B) está comprendida entre el 20 y el 30%.

Según un modo muy particularmente preferido, la salsa comprende, con respecto a la cantidad total de la mezcla de dextrinas (A) y (B) en la salsa, entre el 70 y el 80% de una cantidad másica de dextrina (A) que presenta una M_A comprendida entre 10 y 30 kDa y entre el 20 y el 30% de una cantidad másica de dextrina (B) waxy que presenta una M_B comprendida entre 1000 kDa y 2500 kDa.

Además de las dextrinas descritas anteriormente, la salsa de estuco contiene además agua y uno o varios pigmentos.

La salsa de estuco puede comprender, además del agua, eventualmente bajas cantidades de al menos otro disolvente tal como un alcohol, pero se prefiere que el disolvente de la salsa esté constituido de agua. La materia seca de la salsa está constituida de los ingredientes de la salsa con la exclusión de los disolventes.

La salsa de estuco presenta ventajosamente una materia seca comprendida entre el 40 y el 85%, preferiblemente entre el 50 y el 75%, incluso entre el 55 y el 73%.

Unos ejemplos de pigmentos apropiados comprenden las arcillas como el kaolín, pero también las arcillas calcinadas, los silicatos de aluminio hidratados, la bentonina, el carbonato de calcio, el sulfato de calcio o yeso, las sílices, en particular las sílices precipitadas, el dióxido de titanio, la alumina, el trihidrato de aluminio, unos pigmentos plásticos tales como los de poliestireno, el blanco satinado, el talco, el sulfato de bario, el óxido de zinc y mezclas de dos o más. Los pigmentos son preferiblemente el kaolín, el carbonato de calcio, el talco o las mezclas de estos pigmentos.

El o los pigmentos apropiados podrán fácilmente seleccionarse por un experto en la materia según el tipo de salsa de estuco a obtener. Para preparar la salsa de estuco según la invención, se puede añadir el pigmento en forma de dispersión del pigmento en agua.

La salsa de estuco puede también contener uno o varios de los polímeros adicionales que tienen una función de aglutinante, diferentes de las dextrinas (A) y (B). Este polímero adicional puede ser un polímero seleccionado entre los polímeros estirénicos, por ejemplo un copolímero estireno-butadieno, estireno-acrilato o estireno-butadieno-acrilato, los polímeros de tipo (met)acrílico o de tipo (met)acrilato, los poliacetatos de vinilo saponificados o no, los almidones diferentes de las dextrinas (A) y (B) y los aglutinantes proteicos tales como la caseína, la gelatina, las proteínas de soja. A título de polímero adicional, se prefiere un polímero seleccionado entre los polímeros estirénicos.

Estos polímeros adicionales pueden introducirse ventajosamente en la composición por medio de una dispersión en agua.

La salsa de estuco según la invención puede comprender, para 100 partes de pigmentos, de 0,5 a 200 partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B), eventualmente de 0 a 100 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de dextrinas (A) y (B) y de polímero adicional de 0,5 a 200 partes, ventajosamente de 2 a 30 partes, por ejemplo de 3 a 20 partes.

Se precisa que el número de partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B) es la suma de las partes de dextrina (A) y de las partes de dextrina (B).

Ventajosamente, la salsa de estuco comprende, para 100 partes de pigmentos, de 0,5 a 25 partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B), de 0 a 20 partes y preferiblemente de 1 a 15 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B) y de polímero adicional de 2 a 30 partes, preferiblemente de 3 a 20 partes. Muy preferiblemente, la salsa de estuco comprende, para 100 partes de pigmentos, de 0,5 a 10 partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B), de 2 a 10 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B) y de polímero adicional de 3 a 20 partes.

La salsa de estuco comprende generalmente un regulador de pH, por ejemplo una base tal como el hidróxido de sodio, incluso un ácido tal como el ácido clorhídrico.

El pH de la salsa, que va generalmente de 8 a 10,5, preferiblemente comprendido entre 8,5 y 10, se ajusta añadiendo unas cantidades seleccionadas de regulador de pH.

La salsa de estuco puede también comprender unos aditivos clásicamente utilizados en las salsas de estuco.

A título de ejemplos de aditivos, se pueden citar los espesantes. Unos ejemplos de espesantes apropiados comprenden los espesantes sintéticos, o los espesantes de origen natural tales como los éteres de celulosa como la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la etilhidroxietilcelulosa o la metilcelulosa, los alginatos tales como el alginato de sodio, la goma xantana, los carragenanos y los galactomananos como la goma guar.

Otros aditivos que pueden utilizarse son los tensioactivos, por ejemplo los tensioactivos catiónicos, los tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y tensioactivos fluorados.

Unos endurecedores pueden también utilizarse como, por ejemplo, unos compuestos halógenos activos, compuestos vinilsulfona o unos compuestos epoxi.

Unos agentes dispersantes como los polifosfatos, los poliacrilatos o los policarboxilatos pueden también utilizarse. Como ejemplo de aditivos que pueden también estar comprendidos en la salsa de estuco de la invención, se pueden citar los agentes que mejoran la fluidez, los lubricantes, los agentes antiespumantes, los blanqueantes ópticos, los agentes conservantes como, por ejemplo, los compuestos bencisotiazolona e isotiazolona, los agentes biocidas como, por ejemplo, el metaborato, el tiocianato y el benzonato sódico.

Otros aditivos que pueden citarse son también los inhibidores del amarilleamiento, tales como los derivados de sulfonato de sodio, los absorbantes ultravioleta, los antioxidantes.

También se pueden utilizar los agentes de resistencia al agua, que pueden seleccionarse entre las resinas cetona, los látex aniónicos o el glioxal y/o los agentes de resistencia húmeda o en seco, tales como las resinas a base de glioxal, los polietilenos oxidados, las resinas de melamina o urea-formaldehído.

Unos agentes de reticulación, unos aditivos de retención del brillo de la tinta o unos aditivos de resistencia a las grasas y al aceite pueden también estar comprendidos en la salsa de estuco de la invención.

El experto en la materia podrá seleccionar los aditivos a fin de obtener la salsa de estuco y el papel que tiene las propiedades deseadas. La salsa de estuco puede comprender, por 100 partes de pigmentos, de 0 a 10 partes de aditivos, por ejemplo de 0,1 a 5 partes de aditivos.

El experto en la materia puede fácilmente seleccionar las cantidades de cada uno de los constituyentes a fin de obtener la viscosidad que permitirá aplicar la composición sobre el papel de manera satisfactoria durante el procedimiento de estucado. Por ejemplo, la salsa de estuco según la invención presenta una viscosidad Brookfield que va de 500 a 2000 mPa.s, por ejemplo entre 600 y 1200 mPa.s, preferiblemente entre 600 y 900 mPa.s, y/o una viscosidad Hercules que va de 40 a 90 mPa.s y/o una viscosidad ACAV que va de 30 a 80 mPa.s. La viscosidad Brookfield se puede medir con la ayuda de un viscosímetro de marca Brookfield cuya velocidad de rotación del husillo es de 100 rpm. La viscosidad Hercules se puede medir con la ayuda de un viscosímetro de marca Hercules cuya velocidad de rotación del husillo es de 4400 rpm equipado de un bob “E”. La viscosidad ACAV se puede medir a un porcentaje de cizallamiento de 1000000 s^{-1}. La viscosidad de la salsa aumenta principalmente con la materia seca, la cantidad de pigmentos y las cantidades de almidón, de polímero adicional y de espesante.

La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de salsa de estuco según la invención que comprende al menos una etapa de mezcla de los constituyentes de la salsa. El procedimiento de fabricación de la salsa de estuco comprende generalmente:

* una etapa de solubilización previa de las dextrinas (A) y/o (B), por ejemplo por cocción en presencia de agua,

* seguida de una etapa de mezcla de dicha o dichas dextrinas solubilizadas con los pigmentos, el agua, los eventuales polímeros adicionales, reguladores de pH y aditivos.

Según la variante en la que las dextrinas (A) y (B) son unas dextrinas solubles en agua, es también ventajoso realizar la salsa de estuco sin etapa de cocción previa de las dextrinas, es decir por simple mezcla de las dextrinas (A) y (B), de los pigmentos, del agua, de los eventuales polímeros adicionales, reguladores de pH y aditivos. Según esta variante, es también posible realizar la etapa de solubilización de las dextrinas (A) y (B), no por cocción sino por simple mezcla en agua.

Cuando se realiza una etapa de cocción del almidón, esta puede llevarse a cabo en Jet-Cooker o en lotes, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 70 y 160ºC. Generalmente, la cocción del almidón se realiza en solución acuosa, presentando esta solución acuosa, por ejemplo, un porcentaje másico en almidón que va del 10 al 40%.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de estucado de papel que comprende al menos una etapa de estucado sobre un papel de la salsa según la invención, por ejemplo de 1 a 5 etapas, especialmente de 2 a 3 etapas.

El procedimiento de estucado según la invención presenta la ventaja de poder utilizar unas velocidades de recubrimiento superiores a ciertas salsas de estuco a base de almidón de la técnica anterior, lo que permite aumentar la productividad de los procedimientos de estucado de papel.

Según la invención, el término “papel” abarca cualquier tipo de papel o cartón apto para sufrir un tratamiento de estucado.

El estucado del papel puede efectuarse en línea en la máquina de papel o sobre una máquina de recubrimiento separada. Según la calidad deseada del papel o del cartón y su utilización final, puede estucarse sobre uno solo o los dos lados. Cada lado puede estucarse una sola vez o una pluralidad de veces sobre uno o dos lados, con la condición de que al menos una de las capas de estucado se realice a partir de la salsa de estuco según la invención. Según un modo particularmente interesante de la invención, la capa superior, es decir en contacto con el entorno o también la que está destinada a imprimirse, se obtiene a partir de la salsa de estuco según la invención. En efecto, la capa obtenida a partir de la composición según la invención presenta una resistencia mecánica importante y es particularmente brillante, en comparación con las salsas de estuco a base de almidón de la técnica anterior.

Para realizar una capa, se realiza en primer lugar una etapa de revestimiento seguida de una etapa de secado. La etapa de revestimiento de papel según la invención se puede realizar mediante cualquier procedimiento de revestimiento conocido por el experto en la materia. Puede realizarse por ejemplo por estucado por lámina de aire, estucado lápiz, estucado de barra lisa, estucado de barra roscada, por pulverización, estucado lámina, estucado cortina, estucado en prensa encoladora (size-press), estucado por aplicación de predosificación de una película (film press), las técnicas denominadas de brush coating, cast coating, gravure coating, jet applicator coating, short dwell coating, slide Hopper coating, flexographic coating y reverse roll coating.

Después de la etapa de recubrimiento, la capa se obtiene por una etapa de secado. Esta etapa de secado se puede realizar por un secado al aire, por convección, por contacto, por radiación, por ejemplo por radiación infrarroja.

Eventualmente, el procedimiento de estucado puede comprender una etapa de calandrado, lo que permite aumentar el brillo del papel estucado y alisarlo. La etapa de calandrado se realiza generalmente pasando el papel revestido y secado en una calandradora o entre rodillos que se recubren generalmente de elastómeros. Para mejores resultados, el calandrado puede efectuarse con unos rodillos calentados.

La presente solicitud divulga también un papel estucado obtenido a partir del procedimiento de estucado de la invención. El papel obtenido a partir del procedimiento de estucado de la invención presenta excelentes propiedades, en particular una resistencia en estado húmedo superior a la de los papeles estucados obtenidos a partir de salsas de estuco a base de almidón de la técnica anterior.

Cada capa obtenida por el procedimiento de la invención puede comprender una cantidad de materia que va de 1 a 30 g/m^2, por ejemplo de 4 a 25 g/m^2, preferiblemente de 6 a 20 g/m^2.

El papel estucado puede comprender de 1 a 5 capas de estucado, por ejemplo de 2 a 3 capas de estucado, de las cuales al menos una se obtiene a partir de la salsa de estuco según la invención.

Debido a sus propiedades superiores, el papel estucado según la invención puede utilizarse ventajosamente en un procedimiento de impresión como, por ejemplo, una impresión de tipo off set, heliograbado, rotograbado, litograbado, chorro de tinta o flexografia, preferiblemente de tipo off set o heliograbado.

A fin de ilustrar y mostrar las ventajas de la presente invención, se han fabricado unos papeles a partir de salsas de estuco según la invención y comparativas en los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de papel para impresión off-set

Productos utilizados

Los productos siguientes se utilizaron para realizar las salsas de estuco:

Polímero adicional: Látex estireno-butadieno

Pigmento 1: Dispersión de carbonato de calcio

Pigmento 2: Dispersión de kaolín

Lubricante: estearato

Espesante sintético: poliacrilato

Blanqueante óptico

Agua

Solución acuosa de sosa a una concentración de 10 mol.l^{-1}

Los almidones utilizados en las salsas de estuco son los siguientes:

ALMIDÓN 1: Almidón de maíz oxidado comercializado para la preparación de salsas de estuco.

ALMIDÓN 2: Almidón de maíz waxy nativo.

ALMIDÓN 3: Dextrina de maíz waxy de masa molecular media en peso igual a 300 kDa.

ALMIDÓN 4: Dextrina de maíz de masa molecular media en peso igual a 200 kDa.

ALMIDÓN 5: Dextrina de maíz de masa molecular media en peso igual a 20 kDa.

ALMIDÓN 6: Dextrina de maíz waxy de masa molecular media en peso igual a 1200 kDa.

Cocción de los almidones

Se realiza una suspensión de almidón mezclando el o los almidones (43% en masa) en agua en una cuba abierta, con la ayuda de un mezclador y de un husillo defloculante. Se introduce una cánula vapor en la cuba y la temperatura sube progresivamente. La agitación inicial es de 700 rpm. Mientras la temperatura aumenta, el almidón empieza a gelatinizarse; la velocidad de agitación aumenta entonces hasta 1700 rpm. Después, tras la fragmentación del almidón,

la velocidad se disminuye a 700 rpm. La temperatura alcanza 95°C aproximadamente y se mantiene durante 20 minutos a esta temperatura. La materia seca del adhesivo es del 33%.

Preparación de la salsa

Los constituyentes de las salsas según la invención (I) y comparativos (CP) están en las proporciones que se muestran en la tabla 1.

Cada una de las dispersiones de pigmentos se homogenizan previamente, después se realiza el protocolo siguiente:

Los constituyentes de la salsa se introducen y se mezclan en un mezclador y en las proporciones indicadas en la tabla 1:

- Las dispersiones de pigmentos durante 10 minutos;
- Después el látex durante 10 minutos;
- Después el almidón cocido durante 10 minutos;
- Después el resto de los constituyentes durante 10 minutos (aditivos, complemento de agua y sosa concentrada para ajustar el pH a 9,5).

Se preparan así cinco litros de cada una de las salsas para el recubrimiento de papel y la caracterización reológica.

Las viscosidades en mPa.s de tipo Brookfield, Hercules (4400 rpm, bob E) y ACAV (medida a una frecuencia de 1000000 s^{-1}) aparecen también en esta tabla.

La capacidad a la retención de agua de la salsa (en g/m^2), también recogida en la tabla 1 en la línea titulada GRADEK, a lo largo del procedimiento de estucado se determina con la ayuda de un aparato AAGWR (Abo Akademy Gradek water retention).

Tabla 1: salsas de estucos para papel impresión off-set

Ref. salsas	CP1	CP2	I3	I4	I5	I6
Látex (partes)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	6,5
ALMIDÓN 1 (partes)	2	0	0	0	0	0
ALMIDÓN 2 (partes)	0	0,2	0	0	0	0
ALMIDÓN 3 (partes)	0	0	0	1	0	0
ALMIDÓN 4 (partes)	0	0	0	0	1,5	2,25
ALMIDÓN 5 (partes)	0	1,8	1	0	0	0
ALMIDÓN 6 (partes)	0	0	1	1	0,5	0,75
Pigmento 1 (partes)	80	80	80	80	80	80
Pigmento 2 (partes)	20	20	20	20	20	20
Blanqueante óptico (partes)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Lubricante (partes)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Espesante (partes)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Materia seca (%)	65	65	65	65	65	65
pH	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Visco Brookfield (mPa.s)	700	610	600	580	540	620
Visco Hercules (mPa.s)	51	36	41	39	36	41

Visco ACAV (mPa.s)	59	54	52	50	48	51
GRADEK	67	66	61	62	60	57

La salsa CP1 representa una salsa de estuco a base de látex sintético y de almidón comercial.

La salsa CP2 representa una salsa de estuco particularmente preferida descrita en la solicitud WO 2011/131330 A1.

Las salsas según la invención presentan, con respecto a las salsas comparativas, unas viscosidades relativamente próximas, con una ligera ventaja para las salsas según la invención que tienen unas viscosidades ACAV más bajas. La viscosidad ACAV es representativa de la viscosidad de la salsa durante el estucado del papel. Cuanto más baja sea la viscosidad ACAV, más puede aumentar la velocidad de la máquina.

Las salsas según la invención presentan también un GRADEK más bajo y por lo tanto una mejor capacidad para retener el agua en la salsa durante el procedimiento. Esto permite obtener un procedimiento de estucado más estable, ya que la necesidad de reajustar la materia seca en la salsa durante este procedimiento es menor.

Realización de los papeles

Los recubrimientos se realizaron sobre un papel de base, de gramaje de 42,5 g/m^2, con la ayuda de un piloto helicoater, fabricado por DIXON, con un depósito de salsa de 11 g/m^2 aproximadamente, siendo la velocidad de la máquina de 1200 m/min. El secado por infrarrojo se realiza con la ayuda de 14 lámparas de 2000 W cada una y el tiempo de secado es de 30 segundos.

Los papeles se calandran después en un paso a 90°C con una presión de 220 daN/cm sobre una calandradora hoja a hoja del fabricante ABK.

El brillo de los papeles obtenidos después del calandrado se midió según la norma TAPPI T 480.

La blancura D 65 de los papeles obtenidos después del calandrado se midió según la norma TAPPI T 525.

Las mediciones del desgarro en estado seco se determinaron con la ayuda de un aparato IGT AIC 2-5 equipado de ruedas de 50 mm revestidas de una tela de goma, con la ayuda de una tinta IGT 3804, sobre muestras de papel de formato 340 x 55 mm.

Se deposita la tinta sobre las ruedas antes de transferir sobre el papel. La transferencia se realiza aplicando sobre la rueda una presión de 625 N, siendo la velocidad del portamuestras en aceleración constante y alcanzando una velocidad final de 2m/s al final de muestra.

El desgarro en estado húmedo se mide según el mismo protocolo, con la diferencia de que la velocidad del portaobjeto es constante a 0,2 m/s y que se realiza, antes de la transferencia de la tinta, una transferencia de agua. Esta transferencia se realiza con la ayuda de una primera rueda tramada de 38 mm y aplicando sobre esta rueda una presión de 400 N.

Las características de los papeles obtenidos a partir de las salsas, se detallan en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2: características de los papeles off set

ENSAYOS PAPELES		CP1	CP2	I3	I4	I5	I6
GRAMAJE	g/m2	53	54	53	54	53	53
IGT SECO	m/s	1,14	1,19	1,15	1,16	1,15	1,15
IGT HÚMEDO	%DO	94	96	94	95	95	95
BRILLO	%	62,73	64,97	65,47	66,01	66,53	62,20
BLANCURA SCE/0	%	77,15	77,41	77,18	77,75	77,45	77,65

La comparación de los papeles según la invención de los ensayos I3, I4 y I5 con los de los ensayos CP1 y CP2 muestra que es posible mejorar, en cantidades idénticas de almidón, el brillo del papel obtenido. El ensayo I6 muestra que es posible aumentar el porcentaje de sustitución de látex de las propiedades todavía satisfactorias.

Ejemplo 2: Fabricación de papel para impresión por heliograbado

Productos utilizados

Los mismos productos se utilizaron para realizar las salsas de estuco que para las salsas de estuco del ejemplo 1, salvo que el látex estireno-butadieno se ha sustituido por un látex estireno-acrilato y que se utiliza también una dispersión de talco (Pigmento 3).

Fabricación de las salsas

Las salsas se fabrican siguiendo el mismo protocolo que el del ejemplo 1. Los constituyentes de la salsa comparativa (CP) y de la salsa según la invención (I) están en las proporciones que aparecen en la tabla 3. La viscosidad ACAV así como el GRADEK aparecen también en esta tabla.

Tabla 3: salsas de estucos para papel impresión heliograbado

N° salsa	CP8	I9
Látex (partes)	3,4	3,4
ALMIDÓN 1 (partes)	1	0
ALMIDÓN 3 (partes)	0	0,75
ALMIDÓN 6 (partes)	0	0,25
Pigmento 1 (partes)	60	60
Pigmento 2 (partes)	20	20
Pigmento 3 (partes)	20	20
Blanqueante óptico (partes)	0,50	0,50
Lubricante (partes)	0,60	0,60
Espesante (partes)	0,20	0,20
Materia seca (%)	60	60
pH	9	9
Visco ACAV (mPa.s)	44	37
GRADEK	96	92

Se puede concluir que se observa también una mejora de la viscosidad ACAV, sinónimo de una capacidad de la salsa a utilizar a mayor velocidad que las salsas de la técnica anterior.

Por otro lado, se mejora también la retención de agua de la salsa según la invención.

Los papeles se fabrican según el mismo protocolo del ejemplo 1, con las diferencias siguientes:

- El gramaje del papel antes del estucado es de 38,5 g/m^2;
- Los papeles se calandran en un paso a 110°C con una presión de 220 daN/cm sobre una calandradora hoja a hoja del fabricante ABK.

Las propiedades de los papeles obtenidos se detallan en la tabla 4.

Tabla 4: características de los papeles de heliograbado

ENSAYOS PAPELES		CP8	I9
GRAMAJE	g/m2	50	49,5
IGT SECO	m/s	1,11	1,40
IGT HÚMEDO	%DO	96	96
BRILLO	%	59,54	61,51
BLANQUEANTE SCE/0	%	75,78	77,18

Este ensayo muestra también que el brillo del papel según la invención y la resistencia de la capa de estucado de este son excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Salsa de estuco que comprende al menos un pigmento, agua, y:

• entre el 30 y el 90% en masa de dextrina (A) constituida de al menos dextrina de masa molecular media en peso M_A inferior a 500 kDa;

• entre el 10 y el 70% en masa de dextrina (B) constituida de al menos dextrina de masa molecular media en peso M_B;

refiriéndose las cantidades másicas de dextrinas a la cantidad total de la mezcla de dextrinas (A) y (B) en la composición,

caracterizada por que M_B es superior a M_A +50 kDa, y

la dextrina (B) está constituida de al menos una dextrina waxy.

2. Salsa de estuco según la reivindicación 1, caracterizada por que M_A está comprendida entre 5 kDa y 400 kDa.

3. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que M_A está comprendida entre 10 y 350 kDa.

4. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que M_B está comprendida entre 550 kDa y 5000 kDa, preferiblemente entre 550 kDa y 3000 kDa.

5. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que M_B está comprendida entre 1000 kDa y 2500 kDa.

6. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, con respecto a la cantidad total de la mezcla de dextrinas (A) y (B), la cantidad másica de dextrina (A) está comprendida entre el 70 y el 80% y la cantidad másica de dextrina (B) está comprendida entre el 20 y el 30%.

7. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además al menos un polímero adicional aglutinante, que puede ser un polímero seleccionado entre los polímeros estirénicos, por ejemplo un copolímero estireno-butadieno, estireno-acrilato o estireno-butadieno-acrilato, los polímeros de tipo (met)acrílico o de tipo (met)acrilato, los poliacetatos de vinilo saponificados o no y los aglutinantes proteicos tales como la caseína, la gelatina, las proteínas de soja.

8. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende, para 100 partes de pigmentos, de 0,5 a 200 partes de mezcla de dextrinas (A) y (B), eventualmente de 0 a 100 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B) y del polímero adicional eventual que va de 0,5 a 200 partes, ventajosamente de 2 a 30 partes, par ejemplo de 3 a 20 partes.

9. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizada por que comprende, para 100 partes de pigmentos, de 0,5 a 25 partes de mezcla de dextrinas (A) y (B), de 1 a 15 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de la mezcla de dextrinas (A) y (B) y de polímero adicional de 2 a 30 partes, par ejemplo de 3 a 20 partes.

10. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta un pH que va de 8 a 10,5, preferiblemente comprendido entre 8,5 y 10.

11. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que su materia seca está comprendida entre el 40 y el 85%, preferiblemente entre el 50 y el 75%, incluso entre el 55 y el 73%.

12. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta una viscosidad Brookfield que va de 500 a 2000 mPa.s y/o una viscosidad Hercules que va de 40 a 90 mPa.s y/o una viscosidad ACAV que va de 30 y 80 mPa.s.

13. Procedimiento de estucado de papel, caracterizado por que comprende al menos una etapa de estucado sobre un papel de la salsa según una de las reivindicaciones anteriores, par ejemplo de 1 a 5 etapas, preferiblemente de 2 a 3 etapas.