

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 757**

51 Int. Cl.:

D21H 19/00	(2006.01)	D21H 19/58	(2006.01)
D21H 19/44	(2006.01)	D21H 19/56	(2006.01)
D21H 19/52	(2006.01)		
D21H 19/54	(2006.01)		
D21H 23/32	(2006.01)		
D21H 23/40	(2006.01)		
B41M 5/337	(2006.01)		
B41M 5/44	(2006.01)		
D21H 19/38	(2006.01)		
D21H 19/46	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2015 PCT/EP2015/062874**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189231**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2015 E 15728833 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3155169**

54 Título: **Papel CF**

30 Prioridad:

13.06.2014 DE 102014108341

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

24.07.2019

73 Titular/es:

**PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER SE (100.0%)
Hauptstrasse 2
77704 Oberkirch, DE**

72 Inventor/es:

**JURISCH, CLAUS y
KÜHNE, LUTZ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 720 757 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

Papel CF

5 La invención se refiere a un papel recubierto ("coated front" = CF), es decir, un papel CF. Además, la presente invención se refiere al uso de un papel CF.

10 Los papeles autocopiantes sirven para elaborar copias, por ejemplo, para facturas, formularios, contratos, etc. La copia se produce por la reacción química entre un definidor de color y un receptor de color. Así, el principio se basa en elaborar una copia al provocarse una reacción química entre dos capas complementarias entre sí por la presión generada sobre el papel por un utensilio de escritura, una impresora de ordenador, una máquina de escribir, etc. La primera capa de transferencia, la denominada capa CB ("coated back", lado posterior recubierto), contiene microcápsulas que contienen un material cromóforo disuelto en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición. Si se ejerce presión mecánica sobre las microcápsulas, entonces estas estallan y liberan el definidor de color, que se absorbe por la segunda capa receptora, la denominada capa CF ("coated front", lado frontal recubierto). Esta capa CF contiene el receptor de color, que reacciona con el definidor de color y genera una copia calcada.

20 Dentro de los papeles SD, se diferencia entre tres papeles funcionales: Los papeles CB contienen un recubrimiento de transferencia sobre el lado posterior, que contiene las microcápsulas rellenas con el definidor de color. Estos papeles CB se usan como la hoja superior de juegos de impresos.

25 En el caso de los papeles CFB, el receptor de color se encuentra en el lado frontal. El definidor de color intercalado en la microcápsula se encuentra sobre el lado posterior. El papel CFB se usa para la hoja media o para una de las varias hojas medias de los juegos de impresos. Es el componente central del juego, que recibe y también reproduce la copia.

Los papeles CF se usan como última hoja de los juegos de impresos. El lado frontal contiene el receptor de color. El lado posterior no está recubierto con microcápsulas.

30 El papel SC ("self contained", autocontenido) representa un caso especial. En este, los formadores de color y receptores de color se encuentran en la misma hoja y la misma capa sobre el lado frontal del papel.

35 El documento US 2 730 456 A describe la manera de funcionamiento de papeles autocopiantes, que se basa en que las microcápsulas aplicadas sobre el lado posterior de un papel ("coated back" = CB) estallan por la escritura en el lado frontal del papel y liberan el formador de color disuelto en un aceite, que se transmite entonces, a través del aceite de transporte, al papel que se encuentra debajo recubierto con un receptor de color ("coated front" = CF). Por la reacción del formador de color y el receptor de color se produce la copia calcada. El documento US 2 730 457 A revela el caso especial anteriormente mencionado, según el cual microcápsulas que contienen formadores de color y receptores de color se encuentran en la capa de pintura del lado superior de un único papel ("self contained" = SC), mediante lo cual se genera una copia calcada incluso en el caso de la escritura en un papel convencional que se encuentra encima.

45 La fijación de los componentes de receptor de color y de los constituyentes de pintura habituales adicionales se realiza por aglutinantes. Como componentes de receptor de color se utilizan hoy en día principalmente minerales de arcilla ácidos, por ejemplo, bentonita activada por ácido o aluminosilicato de sodio sintético (véase el documento US 2 730 456 A); resinas fenólicas dopadas con zinc (véanse los documentos DE 1 275 550 B, DE 2 228 431 A1, US 3 737 410 A, DE 2 854 318 A1 y GB 2 028 888 A), sales de zinc de derivados del ácido salicílico (denominadas de manera simplificada como derivados de zinc-salicilato; véanse los documentos DE 2 147 585 A1, US 3 924 027 A, EP 0 470 516 A2, EP 0 657 300 A1) o mezclas de estos. Como aglutinantes se utilizan habitualmente almidones nativos o modificados, alcohol polivinílico o aglutinantes sintéticos, tales como, por ejemplo, látices de estireno-butadieno (látices SB) y látices de estireno-acrilato (látices SA). Por una parte, el aglutinante tiene que asegurar que todos los constituyentes de pintura están fijados de manera suficientemente fija, incluso en las etapas de procesamiento adicionales y el uso como es debido del papel, incluyendo la impresión, mediante distintos procedimientos de impresión. Por otra parte, el aglutinante tiene que seleccionarse de manera que la función del papel autocopiante, es decir, el rendimiento de la copia calcada, se vea afectado lo menos posible. Ha resultado ser especialmente ventajosa para un buen rendimiento de la copia calcada una combinación de los reveladores de color orgánicos mencionados anteriormente (resina fenólica dopada con zinc y/o sales de zinc de derivados del ácido salicílico) con carbonato de calcio precipitado de alto índice de absorción. Como aglutinantes se usan combinaciones de látex SB y almidón modificado soluble o almidón nativo disuelto por calentamiento (véase el documentos DE 0 657 300 A1).

60 Sin embargo, los materiales de registro sensibles a la presión conocidos mostraron distintas desventajas, en particular a causa de la introducción de procedimientos de impresión *offset* más rápidos y más modernos, de manera incluso más especial en el caso de procedimientos de impresión *offset* de curado UV, se produjeron fallos en imprentas de formularios durante la impresión de papeles CF, de tal manera que se produjo una acumulación de tinta en las mantillas de caucho de los mecanismos de impresión. Esto dio como resultado un mayor esfuerzo de limpieza y una menor productividad. En efecto, se intentó remediar esta problemática por que se modificó el aglutinante o sistema de

aglutinante en el papel CF. En lugar de una mezcla de látex SB y almidón modificado, se intentó prescindir del último y aumentar el porcentaje de látex SB. Esto debería garantizar una suficiente aglutinación de la pintura, puesto que almidones solubles y otras soluciones poliméricas configuran películas densas por regla general y a diferencia de dispersiones poliméricas (tales como látex SB). Aunque con esta medida pudo mejorarse la imprimibilidad, tuvo que asumirse una pérdida apreciable de rendimiento de la copia calcada. A su vez, esto tuvo que compensarse por el aumento del porcentaje de revelador de color orgánico, lo cual resulta desfavorable desde puntos de vista económicos.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un papel CF que supere las desventajas de los papeles CF conocidos. En particular, debería proporcionarse un papel CF que posea un buen rendimiento de la copia calcada sin afectar negativamente a otros requisitos de un papel CF, tales como, por ejemplo, imprimibilidad, porcentaje de revelador de color orgánico, etc. Aparte de eso, sería deseable que el uso del papel CF no diera como resultado ningún problema en la impresión *offset* o en el procedimiento de impresión *offset* de curado UV, en particular no realizase ninguna acumulación de tinta en la mantilla de caucho.

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve por un papel CF según la reivindicación 1, según la cual este comprende un papel soporte y un recubrimiento aplicado sobre este, que contiene al menos un aglutinante, al menos un receptor de color, al menos un pigmento de pintura y sustancias auxiliares habituales, y está caracterizado por que el al menos un aglutinante comprende un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas.

Por lo tanto, la parte esencial de la invención consiste en que el recubrimiento que se aplica sobre el papel soporte contiene un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas como aglutinante.

Un material de este tipo se conoce, por ejemplo, por los documentos US 6 677 386 A y WO 2008/022127 A2.

El material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se prepara preferentemente de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US 6 677 386 A, según el cual un material biopolimérico, tal como, por ejemplo, almidón, que contiene amilosa y amilopectina o ambas, que se mezcla con un agente plastificante. Esta mezcla se mezcla bajo la acción de grandes fuerzas de cizallamiento plastificando el material biopolimérico y formando una fase de masa fundida termoplástica, preferentemente en una extrusora de doble husillo corrotatoria completamente entrelazada, mediante lo cual se pierde la estructura cristalina del material biopolimérico. Para reticular las nanopartículas, se añade un agente de reticulación durante el proceso de mezcla. Las nanopartículas abandonan la extrusora como hebra, que se muele para formar un polvo fino. En el polvo, las nanopartículas están presentes de manera aglomerada y pueden dispersarse en un medio acuoso.

En el caso del material biopolimérico, puede tratarse de almidón u otros polisacáridos, tales como celulosa y gomas vegetales, así como proteínas (por ejemplo, gelatina, proteína de lactosuero). El material biopolimérico puede modificarse previamente, por ejemplo, con grupos catiónicos, con grupos carboximetilo, por acilación, fosforilación, hidroxialquilación, oxidación o similares. Resultan preferentes almidones, derivados del almidón y mezclas de otros polímeros que contienen al menos el 50 % de almidón. El almidón, o bien como componente individual o bien en una mezcla con otros polímeros, y los derivados del almidón presentan preferentemente un peso molecular de al menos 10 000 g/mol, y no son dextrano o dextrina. Resultan especialmente preferentes almidones cerosos, tales como, por ejemplo, almidón de maíz ceroso.

Al inicio del procedimiento, el material biopolimérico tiene un peso en seco de al menos aproximadamente el 50 % en peso. El procedimiento se lleva a cabo preferentemente a al menos aproximadamente 40 °C, pero por debajo de la temperatura de descomposición del material biopolimérico, por ejemplo, a aproximadamente 200 °C.

Las fuerzas de cizallamiento pueden ser de tal manera que 100 J de energía mecánica específica actúan por g de material biopolimérica. Dependiendo del conjunto de aparatos utilizado, la energía mínima puede ser superior; incluso cuando se utiliza material no gelatinizado, la energía mecánica específica puede ser superior, por ejemplo, al menos aproximadamente 250 J/g, preferentemente al menos aproximadamente 500 J/g.

En el caso del agente plastificante, puede tratarse de agua o un poliol (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, poliglicoles, glicerol, alcoholes de azúcar urea, éster del ácido cítrico, etc.). La cantidad total de agente plastificante se encuentra preferentemente entre aproximadamente el 15 y el 50 %. Un lubricante, como lecitina, otros fosfolípidos o monoglicéridos, pueden añadirse, si se desea, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente el 0,5 al 2,5 % en peso. Un ácido, preferentemente un ácido orgánico sólido o semisólido, como ácido maleico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glucónico o una enzima que degrada carbohidratos, tal como amilasa, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 al 5 % en peso, con respecto al material biopolimérico. El ácido o la enzima ayudan en el caso de la ligera despolimerización, que resulta ventajosa durante la producción de nanopartículas de tamaño definido.

La reticulación es preferentemente reversible, pudiendo anularse esta parcial o completamente tras el procesamiento mecánico. Agentes de reticulación reversibles adecuados incluyen preferentemente aquellos que forman enlaces químicos con baja concentración de agua y vuelven a disociar o hidrolizar en presencia de una mayor concentración

de agua. Este tipo de reticulación da como resultado una viscosidad temporalmente alta durante el procedimiento, seguida por una viscosidad menor tras la finalización del procedimiento.

5 Ejemplos de agentes de reticulación reversibles son dialdehídos y polialdehídos, anhídridos de ácido y anhídridos mixtos y similares (por ejemplo, succinato y anhídrido de ácido acético). Dialdehídos y polialdehídos adecuados son glutaraldehído, glioxal, hidrocarburos oxidados con periodato y similares. El glioxal es un agente de reticulación especialmente adecuado.

10 Los agentes de reticulación pueden utilizarse solos o como mezcla de agentes de reticulación reversibles y no reversibles. Agentes de reticulación convencionales, tales como epiclorhidrina y otros epóxidos, trifosfatos, divinilsulfona, pueden utilizarse como agente de reticulación no reversible para el material biopolimérico a base de polisacáridos. Daldehídos, reactivos de tiol y similares pueden usarse para biopolímeros a base de proteína. La reticulación puede tener lugar con catálisis ácida o básica.

15 La cantidad de agente de reticulación puede encontrarse entre aproximadamente el 0,1 y el 10 % en peso, con respecto al material biopolimérico. El agente de reticulación puede estar presente ya al inicio de la transformación mecánica, pero, en el caso de un material biopolimérico no pregelatinizado, tal como, por ejemplo, almidón granular, resulta preferente que el agente de reticulación se añada posteriormente, por ejemplo, durante la transformación mecánica.

20 El material biopolimérico reticulado tratado mecánicamente se le da preferentemente entonces la forma de un látex, al dispersarse en un disolvente adecuado, habitualmente en agua y/o en otro disolvente hidrolítico, tal como, por ejemplo, alcohol, con una concentración entre aproximadamente el 4 y el 50 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y el 40 % en peso.

25 Antes de la dispersión, puede llevarse a cabo un proceso de molienda criogénico, pero la agitación a temperatura ligeramente aumentada puede ser igualmente oportuna. Este procesamiento da como resultado un gel, que adopta la forma de un látex o bien espontáneamente o bien tras la inducción por adsorción de agua. Este comportamiento de viscosidad puede aprovecharse para la aplicación de las partículas, tal como, por ejemplo, comportamiento de mezcla mejorado. Si se desea, el material biopolimérico dispersado puede volver a reticularse, con el mismo u otros agentes de reticulación.

30 El producto extruido está caracterizado por que está hinchado en un disolvente acuoso, por ejemplo, en agua o una mezcla que contiene al menos aproximadamente el 50 % de agua junto con un disolvente miscible en agua, tal como un alcohol, y forma una dispersión de nanopartículas tras una disminución de la viscosidad.

35 Como material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas también pueden utilizarse conjugados del mismo. A este respecto, se trata del material biopolimérico reticulado ilustrado anteriormente en forma de nanopartículas, que están unidas química o físicamente a un aditivo adicional. Como aditivos se consideran, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de aluminio, trihidrato de aluminio, fosfato de sodio-aluminio, fosfato de aluminio, silicato de sodio-aluminio-magnesio, cenizas volantes, zeolitas, silicato de sodio-aluminio, minerales de arcilla de sebo, alúmina delaminada, alúmina de caolín calcinada, alúmina de montmorillonita, nanoalúmina, partículas de sílice, óxido de zinc, carbonato cálcico, blanqueadores ópticos, biocidas, estabilizadores, etc. así como combinaciones de los mismos. Conjugados de este tipo están descritos, por ejemplo, en el documento WO 2010/065750 A1.

40 En una forma de realización preferente, el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas es obtenible mediante un procedimiento en el que un material biopolimérico se plastifica utilizando fuerzas de cizallamiento y en presencia de un agente de reticulación y, dado el caso, se dispersa a continuación en un disolvente hidrolítico, preferentemente agua.

45 El material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, que se utiliza como aglutinante en el recubrimiento del papel CF de acuerdo con la invención, también se conoce por los documentos WO 2011/084692 A1, EP 2 251 484 A1 y EP 1 176 255 A1.

50 En una forma de realización preferente, el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas presenta un grado de hinchamiento inferior a 2, preferentemente inferior a 1. El grado de hinchamiento se determinó como se describe en el documento DE 11 2007 002 203 T5:

55 El grado de hinchamiento hace referencia a una expansión en volumen cuando el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se hincha en agua. Para ello, una muestra de una cantidad anhidra de 2 g se agrega a 200 ml de agua pura, se dispersa en esta e inmediatamente después se calienta esta en un baño de agua hirviendo durante 60 30 minutos y se enfría a temperatura ambiente. La parte del agua que se ha evaporado se añade y la muestra se dispersa nuevamente y se agregan 100 ml de la dispersión exactamente a una probeta graduada. La probeta graduada se deja reposar durante 24 horas a temperatura ambiente y se mide visualmente un precipitado con respecto a su cantidad (ml), y este valor se toma como grado de hinchamiento.

65 En una forma de realización preferente, en el caso del material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, se trata de almidón, un derivado del almidón o una mezcla polimérica con al menos aproximadamente el 50 % en peso

de almidón o derivado del almidón, siendo especialmente preferente almidón y derivados del almidón. Resulta incluso más preferente almidón, en particular un almidón reticulado que no se ha modificado de otra manera.

5 El tamaño de partícula medio promedio del material biopolimérico usado en forma de nanopartículas se encuentra preferentemente entre aproximadamente 10 nm y 1000 nm, más preferentemente entre aproximadamente 40 nm y 500 nm, y de manera incluso más preferente entre aproximadamente 40 nm y 200 nm.

10 Como material biopolimérico reticulado pueden utilizarse, por ejemplo, Ecosphere 2240 Biolatex Binder, Ecosphere 92240, 92273, X282 Biolatex Binder y Ecosphere 2202 (todos disponibles en la empresa EcoSynthetix Inc.).

15 En una forma de realización preferente, el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se utiliza en una cantidad del 5 al 30 % en peso, preferentemente en una cantidad del 7 al 25 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 15 al 22 % en peso, con respecto al peso total del recubrimiento. Cantidades demasiado elevadas tienen la desventaja de que disminuye el rendimiento de la copia calcada, mientras que cantidades demasiado bajas dan como resultado que se reduzca la fuerza aglutinante.

20 En otra forma de realización preferente, el recubrimiento que está aplicado sobre el papel CF contiene un aglutinante adicional. Por un aglutinante adicional se entiende un aglutinante que está presente en el recubrimiento adicionalmente al material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas. Es decir, en el papel CF de acuerdo con la invención, uno o varios aglutinantes habituales pueden estar reemplazados completa o parcialmente por un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas.

25 La selección del aglutinante adicional no es crítica. Así, por ejemplo, pueden utilizarse almidones solubles en agua, derivados del almidón, hidroxietilcelulosa, alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos modificados, copolímeros de acrilamida/(met)acrilato y/o terpolímeros de acrilamida/acrilato/metacrilato como aglutinantes adicionales. Esto da como resultado recubrimientos que se basan en un aglutinante soluble en agua.

30 Por otra parte, también hay aglutinantes que se emplean como dispersión acuosa. A este respecto, se trata, por ejemplo, de látices, tales como ésteres de polimetacrilato, copolímeros de estireno/éster de acrilato, copolímeros de estireno/butadieno, poliuretanos, copolímeros de acrilato/butadieno, acetatos de polivinilo y/o copolímeros de acrilonitrilo/butadieno y similares. El experto considerará recurrir en este caso concreto a un aglutinante o mezcla de aglutinantes especialmente adecuados.

35 Sin embargo, resulta preferente que el aglutinante adicional esté seleccionado del grupo que consta de látices de estireno-butadieno y látices de estireno-acrilato, puesto que estos poseen ventajas reológicas y/o económicas.

40 Si se emplea un aglutinante adicional, entonces resulta preferente que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas esté presente en una cantidad del 2 al 99 % en peso, preferentemente en una cantidad del 10 al 80 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 40 al 60 % en peso, con respecto al peso total del aglutinante. Cantidades demasiado bajas reducen la ventaja que va a lograrse con respecto al rendimiento de la copia calcada, mientras que cantidades demasiado elevadas lo mejoran, pero no dan un resultado óptimo.

45 La selección del receptor de color no es crítica. Sin embargo, resulta preferente que el receptor de color esté seleccionado del grupo que consta de minerales de arcilla ácidos, tales como, por ejemplo, bentonita activada por ácido o aluminosilicato de sodio sintético, resinas fenólicas dopadas con zinc, sales de zinc de derivados del ácido salicílico alquilarilados, preferentemente estirilados, o mezclas de los mismos. Minerales de arcilla ácidos están descritos, por ejemplo, en los documentos US 2 730 456 A, las resinas fenólicas dopadas con zinc están descritas en los documentos DE 1 275 550 B, DE 2 228 431 A1, US 3 737 410 A, DE 2 854 318 A1 y GB 2 028 888 A, y las sales de zinc de derivados del ácido salicílico alquilarilados, preferentemente estirilados (denominadas de manera simplificada como derivados de zinc-salicilato) están descritas en los documentos DE 2 147 585 A1, US 3 924 027 A, EP 0 470 516 A2 y EP 0657300 A1. Resulta preferente la utilización de receptores de color orgánicos, tales como, por ejemplo, sales de zinc de derivados del ácido salicílico alquilarilados, preferentemente estirilados, y de resinas fenólicas dopadas con zinc. Estos reveladores orgánicos tienen la ventaja, en comparación con los reveladores minerales, de que dan como resultado una escasa abrasión de planchas impresoras y presentan una escasa tendencia a la formación de polvo, puesto que los componentes están mejor ligados.

55 El al menos un receptor de color se emplea en el papel CF de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 1 al 30 % en peso, preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 2 al 20 % en peso, y de manera incluso más preferente en una cantidad de aproximadamente el 4 al 12 % en peso, con respecto al peso total del recubrimiento.

60 La selección del pigmento de pintura tampoco es crítica. Se emplean, por ejemplo, silicatos de aluminio, tales como caolín/arcilla, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, tales como carbonato de calcio molido o carbonato de calcio precipitado, sulfatos de calcio y aluminio, tal como blanco brillante, sulfatos de bario, sulfatos de sodio, como yeso, dióxido de titanio y pigmentos sintéticos, tales como poliestireno así como talco. Resulta especialmente preferente la

utilización de carbonato de calcio molido y/o precipitado (GCC y/o PCC, por sus siglas en inglés) a causa del rendimiento de escritura que va a lograrse con ello y por razones económicas.

5 El al menos un pigmento de pintura se emplea en el papel CF de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 50 al 90 % en peso, más preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 60 al 85 % en peso, y de manera incluso más preferente en una cantidad de aproximadamente el 65 al 80 % en peso, con respecto al peso total del recubrimiento.

10 En el sentido de la presente invención, por sustancias auxiliares habituales se entienden dispersantes, antiespumantes, reticulantes, agentes de control de la reología, antioxidantes, estabilizadores UV, blanqueadores ópticos, lubricantes, tensioactivos y/o colorantes. Estos están presentes preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 0,5 al 5 % en peso, más preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 1 al 4 % en peso, y de manera incluso más preferente en una cantidad de aproximadamente el 1,5 al 3 % en peso.

15 El recubrimiento que contiene el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas y se aplica sobre el papel soporte da como resultado, en el caso de acuerdo con la invención, un peso de la capa aplicada (peso en seco) de 1 a 6 g/m², preferentemente de 2 a 5 g/m², y más preferentemente de 3 a 4,5 g/m².

20 La selección del papel soporte tampoco es crítica. Sin embargo, resulta preferente que el papel soporte se base en fibras de celulosa, un soporte de papel sintético cuyas fibras constan en particular total o parcialmente de fibras de plástico. El papel soporte se utiliza en un peso superficial de aproximadamente 40 a 180 g/m², en particular de aproximadamente 50 a 100 g/m².

25 En una forma de realización preferente, en el caso del papel CF de acuerdo con la invención, se trata de un papel CF que comprende un papel soporte y un recubrimiento aplicado sobre este, conteniendo el recubrimiento, como aglutinante, un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, como aglutinante adicional, un látex de estireno-butadieno y/o un látex de estireno-acrilato, un receptor de color, en el que se trata preferentemente de sales de zinc de derivados del ácido salicílico esterilados y/o resinas fenólicas dopadas con zinc, como pigmento de pintura, carbonato de calcio y sustancias auxiliares habituales.

30 En el caso de este papel CF especial, resulta asimismo preferente que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas esté presente en una cantidad de aproximadamente el 2 al 99 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 40 al 60 % en peso, con respecto al peso total del aglutinante.

35 En otra forma de realización preferente, en el caso del papel CF de acuerdo con la invención, se trata de un papel CF que comprende un papel soporte y un recubrimiento aplicado sobre este, conteniendo el recubrimiento como aglutinante un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se utiliza en una cantidad de aproximadamente el 5 al 15 % en peso, como aglutinante adicional un látex de estireno-butadieno en una cantidad del 1 al 15 % en peso, como receptor de color sales de zinc de derivados del ácido salicílico esterilados, o resinas fenólicas dopadas con zinc en una cantidad del 5 al 20 % en peso, como pigmento de pintura carbonato de calcio precipitado en una cantidad del 50 al 80 % en peso y carbonato de calcio molido en una cantidad del 0 al 20 % en peso, preferentemente en una cantidad del 10 al 20 % en peso, y sustancias auxiliares habituales en una cantidad del aproximadamente el 1 al 3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del recubrimiento.

45 La presente invención también se refiere al uso del papel CF ilustrado anteriormente como papel autocopiante. En particular, este puede utilizarse en combinación con un papel CB. También es posible la utilización del recubrimiento de papel CF de acuerdo con la invención en un papel CFB.

50 La invención también se refiere al uso del papel CF descrito anteriormente en un procedimiento de impresión *offset*. Por procedimientos de impresión *offset* se entienden procedimientos de impresión *offset* con tintas de impresión convencionales (secado de absorción) y también procedimientos de impresión *offset* de curado UV (es decir, con tintas de impresión de curado UV y secado directo por UV según cada valor de impresión). Resulta especialmente preferente el uso del papel CF de acuerdo con la invención en procedimientos de impresión *offset* de curado UV.

55 Como se ha mencionado previamente, la aplicación del papel CF de acuerdo con la invención que contiene en el recubrimiento, entre otras cosas, el receptor de color, se realiza junto con un papel adicional. El último contiene preferentemente microcápsulas que contienen una sustancia cromófora almacenada en un aglutinante. El experto es capaz de seleccionar definidores de color. Preferentemente, se utilizan definidores de color en forma de 2-anilino-3-metil-6-dietil-amino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilamino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-,N-p-toluidino-amino)-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-metil-,N-propil-amino)-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-,N-isopentil-amino)-fluorano, 3,3-bis-(4-dimetilamino-fenil)-6-dimetilamino-ftalida 6-dietilamino-3-metil-2-(2,4-dimetilfenil)-amino-fluorano, 3-[bis[4-(metilfenil-amino)fenil]metil]-9-butil-9H-carbazol, 2-[bis(fenilmetil)amino]-6-(dietilamino)-fluorano, 3,3-bis(2-metil-1-octil-1H-indol-3-il)-1(3H)-isobenzofuranona, 6-[etil(4-metilfenil)amino]-2-metil-fluorano y/o 6-dietilamino-2-etoxicarbonil-fluorano.

65 Las ventajas que están unidas a la presente invención se pueden resumir fundamentalmente como sigue:

La presente invención da como resultado un papel CF que muestra rendimiento de la copia calcada muy bueno sin que se vea afectada, por ejemplo, la imprimibilidad. Mediante el papel CF de acuerdo con la invención, también es posible mantener lo más bajo posible el porcentaje de receptor de color en el aglutinante. Aparte de eso, desde el punto de vista económico resulta ventajoso un reemplazo parcial o total de aglutinantes conocidos, tales como, por ejemplo, látex SB, por el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas.

La invención se explicará en detalle a continuación mediante ejemplos no limitados.

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción y evaluación de un papel CF con el 50 % de reemplazo de látex SB por Ecosphere 2240 (receptor de color: derivado de zinc-salicilato)

De acuerdo con las formulaciones secas descritas en la tabla 1, se prepararon masas de estucado acuosas homogéneas y papeles soporte sin recubrir (peso superficial de 48 g/m²) mediante una estucadora de laboratorio de la empresa Koehler SE a través de aplicación de rasqueta. El secado se realizó mediante radiador infrarrojo y aire caliente. La aplicación de pintura se determinó mediante pesada por diferencia. Antes de la evaluación, los papeles se climatizaron (22 °C, 50 % de humedad relativa) y las pruebas funcionales adicionales se comprobaron asimismo en condiciones constantes de ambiente interior. Una comparación objetiva del rendimiento de la copia calcada solo es posible cuando la aglutinación de la pintura (comprobación: repelado en seco) y el grado de blancura del papel sobre el que se genera la copia calcada presentan valores comparables.

Tabla 1

Formulación		A	B
PCC (carbonato de calcio precipitado)	[Partes en peso]	80	80
GCC (carbonato de calcio molido)	[Partes en peso]	20	20
Derivado de Zn-salicilato	[Partes en peso]	8,8	8,8
Látex SB	[Partes en peso]	25,24	12,62
Ecosphere 2240	[Partes en peso]		12,62
Otras sustancias auxiliares	[Partes en peso]	2,4	2,4
Aplicación de pintura seca	[g/m ²]	4,2	4,0
Rendimiento de la copia calcada	[% de contraste]	28,0	33,5
Grado de blancura R 457	[%]	91,0	90,6
Repelado en seco	[m/s]	2	1-2

El rendimiento de la copia calcada se determinó como sigue: mediante una máquina de escribir eléctrica (Olympia Standard 200i, rueda de tipos OCR-A.10, área sólida de símbolos), se generó una superficie de copia calcada de 3x4 cm de tamaño sobre el papel CF que va a comprobarse (receptor de color) por un papel CF de calidad comprobada (definidor de color, caracteres en negro) y con intensidad de pulsación definida, y se midió el ennegrecimiento como reflexión 30 s después con un colorímetro (Elrepho SE070, iluminante D65). Se indica el contraste en % [(reflexión R_y del área no impresa - reflexión R_y del área impresa)/reflexión R_y no impresa].

El grado de blancura de los papeles se determinó asimismo con el colorímetro Elrepho SE070. Así, se superpusieron muchos estratos de papel hasta que la opacidad de la pila alcanzó el 100 % y entonces se determinó la blancura de la superficie por medición de la reflexión (iluminante R 457 D 65),

Una comprobación usual en la industria papelera es el "repelado en seco", que sirve como medida para la aglutinación de la pintura y, con ello, como medida para la imprimibilidad *offset*. Esta comprobación se llevó a cabo con el aparato de pruebas de impresión "Prüfbau MZ II" de la empresa Prüfbau Dr.-Ing. H. Dürmer GmbH. Una tira de dimensiones definidas del papel que va a comprobarse se imprimió con una cantidad definida de una tinta de impresión estandarizada según un procedimiento definido a través de un rodillo de goma. Si este proceso se lleva a cabo a diferentes velocidades, entonces se producen cada vez más imperfecciones en la imagen de impresión por arranque de fibras de papel o pigmentos. La velocidad de impresión máxima [m/s] a la que se produce una imagen de impresión aún sin defectos se indica como valor para el "repelado en seco".

Este ejemplo muestra que la utilización de un recubrimiento con la formulación B (reemplazo del 50 % de látex SB por Ecosphere 2240) en comparación con la utilización de un recubrimiento con la formulación A (el 100 % de látex SB) da como resultado una mejora considerable del rendimiento de la copia calcada.

5 Ejemplo 2: Producción y evaluación de un papel CF con el 50 % de reemplazo de látex SB por Ecosphere 2240 (receptor de color: resina fenólica dopada con zinc)

Se produjeron papeles CF de manera análoga al ejemplo 1. Las formulaciones en seco correspondientes pueden deducirse de la tabla 2.

10

Tabla 2

Formulación		C	D
PCC (carbonato de calcio precipitado)	[Partes en peso]	80	80
GCC (carbonato de calcio molido)	[Partes en peso]	20	20
resina fenólica dopada con Zn	[Partes en peso]	16,0	16,0
Látex SB	[Partes en peso]	25,24	12,62
Ecosphere 2240	[Partes en peso]		12,62
Otras sustancias auxiliares	[Partes en peso]	2,4	2,4
Aplicación de pintura seca	[g/m ²]	4,0	4,3
Rendimiento de la copia calcada	[% de contraste]	25,3	32,5
Grado de blancura R 457	[%]	89,1	89,0
Repelado en seco	[m/s]	1-2	2

La utilización de un recubrimiento con la formulación D (el 50 % de reemplazo del látex SB por Ecosphere 2240) dio como resultado una mejora considerable del rendimiento de la copia calcada en comparación con la utilización de un recubrimiento de acuerdo con la formulación C (el 100 % de látex SB).

15

Ejemplo 3: Producción y evaluación de un papel CF con el 50 % de reemplazo del látex SB por distintos aglutinantes a base de almidón (receptor de color: derivado de zinc-salicilato), así como un papel CF con exclusivamente Ecosphere 2240 como aglutinante

20

Se produjeron papeles CF de manera análoga al ejemplo 1. Las formulaciones en seco pueden deducirse de la tabla 3.

Este ejemplo muestra que la sustitución parcial del látex SB por Ecosphere 2240 da como resultado un rendimiento de la copia calcada comparable o incluso ligeramente mejor que en el caso de una sustitución parcial por otros tipos de almidón solubles.

25

Ecosphere 2240 se reemplazó por dos aglutinantes solubles usuales a base de almidón con formulación de tintas de estucado por lo demás constante. Se utilizó almidón de patata nativo como solución al 20 %, que se preparó por calentamiento con descomposición parcial enzimática posterior mediante α -amilasa. En el caso de Sobex 222, se trata de un almidón despolimerizado altamente sustituido, soluble en agua fría, que se utilizó en forma de polvo. En la formulación I, se prescindió completamente del látex SB y solo se utilizó Ecosphere 2240 como aglutinante. En comparación con la formulación F (látex SB : Ecosphere 2240, 50:50), aunque se descubrió un rendimiento de la copia calcada algo menor, este siempre se encuentra aún por encima del rendimiento de la copia calcada del estándar (formulación E).

30

Tabla 3

Formulación		E	F	G	H	I
PCC (carbonato de calcio precipitado)	[Partes en peso]	80	80	80	80	80
GCC (carbonato de calcio molido)	[Partes en peso]	20	20	20	20	20

(continuación)

Formulación		E	F	G	H	I
Derivado de Zn-salicilato	[Partes en peso]	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Látex SB	[Partes en peso]	25,2	12,6	12,6	12,6	
Ecosphere 2240	[Partes en peso]		12,6			25,2
Sobex 222	[Partes en peso]			12,6		
Almidón de patata nativo	[Partes en peso]				12,6	
Otras sustancias auxiliares	[Partes en peso]	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Aplicación de pintura seca	[g/m ²]	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Rendimiento de la copia calcada	[% de contraste]	32,0	37,5	35,1	35,1	35,2
Grado de blancura R 457	[%]	91,0	90,4	90,8	90,3	89,6
Repelado en seco	[m/s]	0,5-1	1	2	1-2	1-2

Ejemplo 4: Imprimibilidad mediante el papel CF de acuerdo con la invención

5 Para comprobar que el reemplazo parcial del 50 % del látex SB por Ecosphere 2240 no da como resultado ningún empeoramiento de la imprimibilidad con tintas de impresión *offset* de curado UV, se llevó a cabo un ensayo piloto de estucado para poder proporcionar la cantidad de papel correspondiente.

10 El ensayo piloto de estucado se llevó a cabo con tintas de estucado análogamente al ejemplo 3. De los dos almidones solubles distintos investigados en el ejemplo 3, se seleccionó el tipo soluble en agua fría Sobex 222. La aplicación de las masas de estucado se realiza mediante rodillo y rasqueta lisa para ajustar el peso de la pintura a una velocidad de 300 m/min.

15 Los papeles se imprimieron en una imprenta en la impresión *offset* de bobina (7000 metros lineales) a) con tintas de impresión convencionales (secado de absorción) y b) con tintas de impresión de curado UV y secado directo por UV según cada valor de impresión (cuatro tintas distintas en cuatro mecanismos de impresión).

La impresión *offset* convencional no planteó ningún problema y dio como resultado una buena imagen de impresión en todos los casos.

20 En el caso de la impresión *offset* de UV, con el recubrimiento de acuerdo con la formulación G (almidón soluble), durante el proceso de impresión en dos mecanismos de impresión se produjo acumulación de tinta en la mantilla de caucho, que dio como resultado una impresión irregular y una mala imagen de impresión, mientras que el papel con el recubrimiento de acuerdo con la formulación F se pudo imprimir sin problemas.

25 Las formulaciones en seco y las respectivas propiedades pueden deducirse de la tabla 4.

Tabla 4

Formulación		E	F	G
PCC (carbonato de calcio precipitado)	[Partes en peso]	80	80	80
GCC (carbonato de calcio molido)	[Partes en peso]	20	20	20
Derivado de Zn-salicilato	[Partes en peso]	8,8	8,8	8,8
Ecosphere predisp.	[Partes en peso]		12,6	
Sobex 222	[Partes en peso]			12,6
Látex SB	[Partes en peso]	25,2	12,6	12,6

ES 2 720 757 T3

(continuación)

Formulación		E	F	G
Otras sustancias auxiliares	[Partes en peso]	2,4	2,4	2,4
Aplicación	[g/m ²]	1,8	1,7	2,8
Rendimiento de la copia calcada	[% de contraste]	25,9	28,2	29,1
Repelado en seco	[m/s]	3,5	3,5	3,5
Impresión <i>offset</i> de UV con 4 tintas distintas en 4 mecanismos de impresión	Acumulación de tinta después de 7000 m	No	No	Considerable en 2 mecanismos de impresión
Impresión <i>offset</i> convencional Impresión <i>offset</i>	Evaluación global	Correcta	Correcta	Correcta

REIVINDICACIONES

- 5 1. Papel CF, que comprende un papel soporte y un recubrimiento aplicado sobre este, que contiene al menos un aglutinante, al menos un receptor de color, al menos un pigmento de pintura y sustancias auxiliares habituales, caracterizado por que el al menos un aglutinante comprende un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas.
- 10 2. Papel CF según la reivindicación 1, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas presenta un grado de hinchamiento, determinado como se describe en la descripción, inferior a 2, preferentemente inferior a 1.
- 15 3. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas es un almidón, un derivado del almidón o una mezcla polimérica con al menos el 50 % en peso de almidón o derivado del almidón, preferentemente almidón.
- 20 4. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas posee un tamaño de partícula medio promedio entre 10 nm y 1000 nm, preferentemente entre 40 nm y 500 nm, y más preferentemente entre 40 nm y 200 nm.
- 25 5. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas está contenido en una cantidad del 5 al 30 % en peso, preferentemente en una cantidad del 7 al 25 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 15 al 22 % en peso, con respecto al peso total del recubrimiento.
- 30 6. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el recubrimiento está contenido un aglutinante adicional.
- 35 7. Papel CF según la reivindicación 6, caracterizado por que el aglutinante adicional está seleccionado del grupo que consta de almidones nativos, almidones modificados, alcohol polivinílico, látices de estireno-butadieno (látices SB) y látices de estireno-acrilato (látices SA).
- 40 8. Papel CF según la reivindicación 7, caracterizado por que el aglutinante adicional es un látex de estireno-butadieno y/o látex de estireno-acrilato.
- 45 9. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas está contenido en una cantidad del 2 al 99 % en peso, preferentemente en una cantidad del 10 al 80 % en peso, y más preferentemente en una cantidad del 40 al 60 % en peso, con respecto al peso total del aglutinante.
- 50 10. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el receptor de color está seleccionado del grupo que consta de resinas fenólicas dopadas con zinc y sales de zinc de derivados del ácido salicílico alquilarilados, preferentemente esterilados, o mezclas de los mismos.
- 55 11. Papel CF según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recubrimiento contiene como aglutinante adicional un látex de estireno-butadieno y/o un látex de estireno-acrilato, como receptor de color sales de zinc de derivados del ácido salicílico esterilados o resinas fenólicas dopadas con zinc, como pigmento de pintura CaCO₃ y sustancias auxiliares habituales.
12. Papel CF según la reivindicación 11, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas está contenido en una cantidad del 2 al 99 % en peso, preferentemente en una cantidad del 10 al 80 % en peso, preferentemente en una cantidad de 40 al 60 % en peso, con respecto al peso total del aglutinante.
13. Uso del papel CF según una de las reivindicaciones anteriores como papel autocopiante en combinación con un papel CB o en un papel CFB.
14. Uso del papel CF según una de las reivindicaciones 1 a 12 en un procedimiento de impresión *offset*, en particular en un procedimiento de impresión *offset* de curado UV.