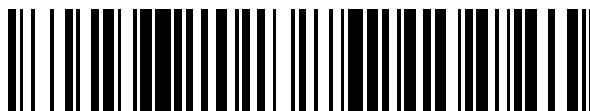


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 103**

51 Int. Cl.:

C08L 71/02 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

D21H 19/62 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2012 PCT/EP2012/072002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068382**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012 E 12788488 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **05.12.2018 EP 2776507**

54 Título: **Composición polimérica acuosa para revestimiento de papel**

30 Prioridad:

11.11.2011 IT VA20110030

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
07.08.2019

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti, via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**FEDERICI, FRANCO;
BETTI, VITTORIO;
BOSSI, THIERRY;
PARISI, CHRISTIAN;
VAGO, RICCARDO;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica acuosa para revestimiento de papel.

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un procedimiento de producción de composiciones de polímero acuosas que comprenden un polímero hidrófilo soluble en agua con un poli (óxido de etileno) con un contenido superior a 50% en peso y un espesante poliacrílico que comprende grupos ácido sulfónico. La presente invención se refiere adicionalmente a composiciones poliméricas acuosas que comprenden un polímero hidrófilo soluble en agua con un contenido de poli (óxido de etileno) superior al 50% y una estructura principal de poliuretano o poliéter y a composiciones para el revestimiento de papel que contienen las composiciones poliméricas acuosas descritas anteriormente como desfloculantes, modificadores de la reología y agentes de retención de agua.

20 TÉCNICA ANTERIOR

Los polímeros hidrofílicos que contienen cadenas de poli (óxido de etileno), por ejemplo unidades que se repiten de $-(CH_2-CH_2O)-$, son conocidos en la técnica y se han descrito ampliamente en la literatura de patentes.

25

El documento de patente europea EP 60430 describe un procedimiento para la fabricación de un poliuretano que tiene cadenas laterales de poli (óxido de alquileño), caracterizado porque el poli (óxido de alquileño) utilizado como producto de partida de alcohol tiene al menos dos grupos libres de hidroxil separados por no más de tres átomos de carbono que reaccionan con diisocianatos. Los poliuretanos resultantes pueden usarse para estabilizar o desestabilizar espumas, emulsiones y dispersiones. También se pueden usar con pigmentos y rellenos.

30

El documento de patente WO 03/046038 describe una amplia familia de dispersantes de poliuretano que comprenden de 35 a 90% en peso de poli (óxido de alquileño- C_{2-4}) basado en el peso total del polímero de poliuretano, en el que no menos del 60% en peso del poli (óxido de alquileño- C_{2-4}) es poli (óxido de etileno) y al menos un 5% del poli (óxido de alquileño- C_{2-4}) se incorpora en las cadenas laterales.

35

También se conoce el uso de polímeros solubles en agua que contienen poli (óxido de etileno) en composiciones para el revestimiento de papel, como agentes de retención de agua y potenciadores del brillo.

40

Como ejemplo, los documentos WO 2010/106022 y WO 2010/106023 describen peines de poliuretanos solubles en agua que comprenden una cadena principal (backbone) que contiene vínculos de uretano y urea con múltiples puntos de ramificación trifuncionales (puntos de ramificación) desde donde cada uno de ellos emanan cadenas laterales de poli (óxido de etileno), en donde los peines de poliuretano se caracterizan por contener cadenas laterales de poli (óxido de etileno) que tienen un peso molecular superior a 500, preferiblemente de 2.000 a 20.000 y contenido de óxido de etileno de 80 hasta 99,9% en peso. Se dice que son adecuados como aditivos para revestimiento de papel, como agentes de retención de agua y potenciadores de brillo en composiciones para el revestimiento de papel,

45

50

Los documentos WO 01/96007, WO 2004/044022, WO 2004/041883 y WO 2007/069037 describen el uso de copolímeros aniónicos en poliacrílicos en la industria del papel, para la fabricación o revestimiento de papel; los copolímeros aniónicos poliacrílicos contienen al menos un monómero etilénicamente insaturado aniónico que tiene funcionalidad monocarboxílica y al menos un monómero no iónico etilénicamente insaturado que tiene funcionalidades de poli(óxido de alquileño- C_{2-4}). Se dice que son útiles en el revestimiento de papel como agentes dispersantes, como agentes para mejorar la activación del abrillantamiento óptico, como agentes de retención de agua y como potenciadores de la viscosidad y del brillo.

55

A pesar de las distintas funciones diferentes que los polímeros anteriores realizan en las composiciones para el revestimiento del papel, no muestran suficiente poder de espesamiento y la preparación de revestimientos de papel por lo general requiere la adición de modificadores de la reología (espesantes) para modular oportunamente su viscosidad. Los espesantes útiles normal son carboximetilcelulosa, hidroxipropil guar, hidroxipropilmetilcelulosa, xantana, polímeros ASE (polímeros de "emulsiones de álcali hinchables") o polímeros HASE (por sus siglas en inglés de "Hydrophobically modified Alkali Swellable Emulsion" polymers o polímeros de "emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas").

60

65

En este campo sería ventajoso tener formulaciones estables de aditivos de revestimiento de papel y

modificadores de la reología que podrían combinar en un solo producto la mayoría de las funciones que son necesarias para preparar composiciones para los revestimientos de papel. Desafortunadamente las interacciones entre varios modificadores de la reología y los polímeros de para los revestimientos de papel hidrófilos mencionados anteriormente a menudo comprometen la estabilidad de la mezcla y/o su rendimiento.

De acuerdo con el documento US 2010/0184897 se reivindica una una formulación acuosa que contiene un peine de un polímero de polietoxilado hidrófilo de ácido (met)acrílico y un espesante acrílico genérico para ser estable y mantener las propiedades de los componentes tanto si el peine del polímero se neutraliza parcialmente, de tal manera que el pH de dicha formulación sea de entre 5,5 y 6,8. Esta formulación acuosa puede utilizarse provechosamente como aditivo para composiciones de revestimiento de papel.

El procedimiento de US 2010/0184897 presenta el inconveniente de que requiere una etapa de neutralización y como es bien conocido por un experto en la materia, la neutralización de un polímero en emulsión es una tarea crítica, especialmente a escala industrial, y debe cumplirse con mucho cuidado, ya que puede conducir a la coagulación del polímero en la emulsión, a la formación de partículas de gel o emulsiones con estabilidad a corto plazo. Además consume mucho tiempo.

Ahora hemos encontrado que una composición polimérica acuosa que comprende un polímero hidrofílico soluble en agua con un poli(óxido de etileno) con un contenido superior a 50% en peso y un espesante poliacrílico específico obtenido por polimerización de una mezcla de monómeros que contienen un monómero insaturado que contiene un grupo ácido sulfónico es estable en un amplio intervalo de pH se puede preparar mediante un procedimiento que no requiere ninguna corrección del pH. La composición del polímero de la invención muestra: una alta estabilidad en presencia de electrolitos, tiene buenas propiedades espesantes y de retención de agua y al mismo tiempo, actúa como potenciador de brillo para las composiciones de revestimiento de papel; los revestimientos de papel preparados utilizando las composiciones acuosas de polímeros anteriormente descritos tienen buena estabilidad y sirven para dar una buena estampación o impresión y tienen un excelente brillo papel con revestimiento.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un procedimiento de producción de una composición polimérica acuosa según la reivindicación 12. La invención también se refiere a una composición polimérica acuosa que comprende:

A) un polímero hidrófilo soluble en agua con un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 50% en peso;

B) un espesante poliacrílico obtenido por polimerización de:

a) de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo;

b) de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 40 a 70% en peso, de un éster de ácido (met)acrílico;

c) de 20 a 50% en peso, preferiblemente de 30 a 45% en peso, de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos de ácido carboxílico;

d) de 0 a 3% en peso, preferiblemente de 0 a 1% en peso, de un monómero polietilénicamente insaturado;

e) de 0 a 15% en peso de un monómero asociativo acrílico no iónico;

en el que la relación en peso entre el polímero hidrófilo soluble en agua A) y el espesante poliacrílico B) es de 60/40 a 90/10 y la suma de los polímeros A) y B) representa de 10 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso, de la composición en sí, en la que el polímero hidrófilo soluble en agua tiene una estructura principal de poliuretano o de poliéter.

Otro objeto de la invención son composiciones para el revestimiento de papel que comprenden: a) de 30 a 80% en peso de un pigmento inorgánico; b) de 0,05 a 5,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del pigmento del polímero de la composición acuosa descrita anteriormente; c) al menos 15% en peso de agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

5 En la composición polimérica acuosa de la invención, preferiblemente, la relación en peso entre los polímeros A) y B) es de 80/20 a 90/10.

El polímero hidrófilo soluble en agua tiene preferiblemente un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 80% en peso.

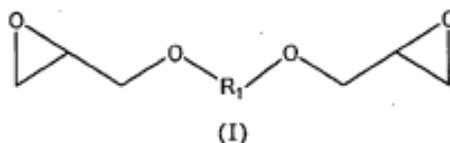
10 En el procedimiento de la invención, puede ser cualquier polímero hidrofílico soluble en agua comúnmente utilizado en el sector y bien conocido por un experto en la materia, por ejemplo, los descritos en la literatura mencionada anteriormente. Se puede por tanto tener en ambos una estructura principal (backbone) de un poliuretano o un poliacrílico o un poliéter.

15 En una realización preferente, el polímero hidrófilo de la invención tiene una estructura principal de poliuretano y es un peine de poliuretano no iónico que comprende una cadena principal que contiene vínculos de uretano y urea con puntos de ramificación desde donde emanan cadenas laterales de un poli(óxido de etileno) lineal, los peines de poliuretanos se caracterizan por el hecho de que las cadenas laterales de los poli(óxidos de etileno) tienen un peso molecular superior a 500 y un contenido de poli(óxido de etileno) de 80 a 99,9% en peso. Estos poliuretanos se describen en detalle en el documento WO 2010/106022 y WO 2010/106023.

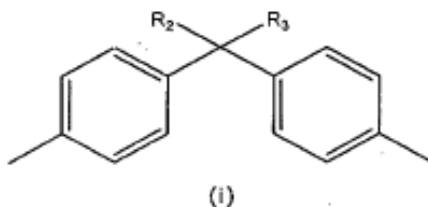
20 En otra realización dicho polímero hidrófilo tiene una estructura principal de poliuretano y es un peine de poliuretano no iónico soluble en agua que comprende una cadena principal que contiene vínculos de uretano y urea con puntos de ramificación desde donde emanan cadenas laterales de poli(óxido de alquileo) lineal que tienen cada uno un peso molecular más alto que 500, peine del poliuretano se caracteriza por tener un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 60% en peso y un contenido de poli(óxido de polipropileno) de 5 a 30% en peso. Más detalles acerca de sus características y de la preparación de estos peines de poliuretanos se pueden encontrar en la solicitud de patente italiana IT2010VA000068.

30 En una realización adicional, el polímero hidrófilo soluble en agua tiene una estructura principal de poliéter y es un poliéter que tiene un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 60% en peso que se obtiene por reacción de:

35 a) 1 equivalente de un poliol que es el producto de reacción de 1 equivalente de un alcohol monofuncional que contiene una cadena de polioxietileno $-(CH_2CH_2O)_n-$ en la que n es un número comprendido entre 15 y 500, y 1 equivalente de un diglicidil-éter de la fórmula (I):



40 en la que R₁ es el radical (i):

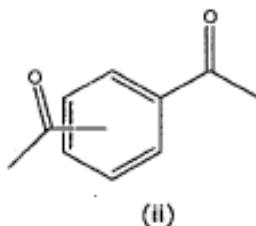


45 en la que R₂ y R₃ son cada uno independientemente metilo, etilo o hidrógeno;

o R₁ es fenileno, opcionalmente sustituido con uno o más grupos de alquilo;

o R₁ es bifenileno, opcionalmente sustituido con uno o más grupos de alquilo;

50 o R₁ es el radical (ii):



o R₁ es un radical alquileo alifático ramificado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono lineal o;

5 b) de 0,4 a 1,3 equivalentes de un diglicidil-éter de la fórmula (I);

c) de 0 a 1 equivalente de un alcohol monofuncional.

10 Estos poliéteres se describen en detalle en la solicitud de patente italiana IT 2010VA000066.

En todavía otra realización del procedimiento, el polímero hidrófilo soluble en agua tiene una estructura principal (backbone) poliacrílica que es un copolímero aniónico acrílico, tal como los descritos en el documento WO 01/96007, WO 2004/044022, WO 2004/041883, WO 2007/069037 y US 2010/0184897.

15 El polímero hidrófilo soluble en agua más preferido con un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 50% en peso es el poliéter que se describe en el documento IT 2010VA000066 y, en particular, el poliéter obtenido por reacción de 1 equivalente de poliol a) con de 0,4 a 0,9 equivalentes de diglicidil éter b) de la fórmula (I) en el que R₁ es el radical (i) en donde R₂ y R₃ son grupos de metilo, con 0 equivalentes de alcohol monofuncional c).

20 El monómero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido sulfónico o sal del mismo (por ejemplo, una sal de metálica alcalina o una sal de amonio) útil para la preparación del espesante poliacrílico incluye, entre otros, ácidos hidrocarbonados sulfónicos de alquilo, tales como el ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico y ácido metalilosulfónico y sales de los mismos; ácidos sulfónicos aromáticos de hidrocarburos, tales como ácido p-estirenosulfónico, ácido isopropenilo bencenosulfónico, ácido 2- clforostyrenesulfonic y ácido isopropenilo bencenosulfónico, ácido 2-cloroestireno sulfónico y ácido bencenosulfónico viniloxi, y sales de los mismos; ésteres de sulfoalquil de ácido acrílico y de ácido metacrílico, como sulfoetil (met)acrilato y sulfopropil (met)acrilato, y sus sales y amidas de ácido sulfoalquilo y de ácido acrílico y de ácido metacrílico como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sales de los mismos. El monómero más preferido que contiene un grupo ácido sulfónico para su uso en la invención es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o una de sus sales.

Además del monómero insaturado que contiene un grupo de ácido sulfónico, el espesante poliacrílico de la divulgación se obtiene por co-polimerización de monómeros insaturados monoetilénicamente que contienen uno o más grupos carboxílicos, uno o más ésteres (met)acrílicos, y, opcionalmente, uno o más monómero polietilénicamente insaturados y/o uno o más monómeros no iónicos asociativos acrílicos.

Una gran proporción de monómeros monoetilénicamente insaturados contienen uno o más grupos carboxílicos son esenciales para proporcionar una estructura polimérica que solubles en agua para proporcionar altos rendimientos de espesamiento cuando se hace reaccionar con un álcali, como el hidróxido de sodio. El ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido maleico y mezclas de los mismos son ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico que son útiles para la preparación de los poliácridatos de la presente descripción. También los monoésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como el maleato de monoetilo o maleato de monobutilo, pueden ser utilizados. El ácido metacrílico es el monoetilénicamente insaturado, el monómero preferido que contiene un grupo carboxílico.

Ésteres de ácido (met)acrílico útiles son C₁-C₄₀ éster alquílico de ácido (met)acrílico, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, octilo, laurilo (metacrilato y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el éster de ácido (met)acrílico es acrilato de etilo.

El monómero polietilénicamente insaturado puede ser de cualquiera de los derivados polifuncionales conocidos que se someten a la polimerización por radicales con monómeros (met)acrílicos. Entre los monómeros útiles polietilénicamente insaturados citamos el maleato de dialilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, N-metilen-bis acrilamida, poliácridatos de éter de pentaeritritol, cianurato de trialilo.

El monómero asociativo acrílico no iónico se puede seleccionar entre ésteres de ácido (met)acrílico de alquilo C₈-C₃₀, arilo alquilo o monoéter policíclico de hidrocarbilo de un polietilenglicol que tiene de 2 a hasta 70

unidades de oxietileno, preferiblemente tiene de 6 a 40 unidades de oxietileno, estos ésteres tienen la fórmula general $H_2C=C(R)-CO-O(CH_2CH_2O)_n-R'$, en donde R es H ó CH_3 , siendo preferido este último, n es al menos: 2, y preferiblemente tiene un valor medio de al menos 6, hasta de 40 a 60 o incluso hasta 70 o similar, y R' es un grupo hidrófobo, por ejemplo un grupo alquilo, arilo alquilo, o un grupo policíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 12 a 18 átomos de carbono.

También es posible incluir cantidades adicionales, menores de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados diferentes de los mencionados anteriormente en la preparación del espesante policacrilico de acuerdo con la presente invención. Estos otros monómeros monoetilénicamente insaturados pueden ser diferentes monómeros no iónicos acrílicos, un derivado de estireno, un compuesto de vinilo, cualquier mezcla de los mismos o cualquier otro compuesto insaturado monoetilénicamente adecuados. Ejemplos de tales compuestos incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilalamida, acrilamida N-metilo, acrilato de 2-hidroxiethyl, metacrilato 2-hidroxiethyl, estireno, alfa-metil estireno, 3-metilo estireno, 4-metil estireno, estireno de t-butilo, acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo y cloruro de vinilo. Sin embargo, estos monómeros se deben usar sólo en cantidades menores, generalmente inferiores a 20 y preferiblemente inferiores a 10% en peso de la suma de los monómeros.

El espesante poiyacrylic acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante procedimientos de polimerización que son generalmente conocidos en la técnica, y particularmente por los procedimientos de polimerización en emulsión o dispersión, por ejemplo como se describe en los documentos US 4,325,856; US 4,654,397 y US 4,814,373. Estos procedimientos pueden ser modificados según sea necesario para polimerizar los monómeros descritos anteriormente basados en principios generalmente conocidos.

El procedimiento de polimerización que se prefiere para la preparación del espesante poliacrílico B) es la polimerización en emulsión.

En la preparación de los espesantes poliacrílicos, tensioactivos comúnmente usados en la polimerización en emulsión se pueden emplear, tales como tensioactivos aniónicos y/o emulsionantes no iónicos, por ejemplo, sulfatos alcalinos metálicos o sulfatos alcalinos de amonio, ácidos sulfónicos de alquilo, ácidos grasos, y alquil fenoles etoxilados. La cantidad de tensioactivo usado es normalmente de 0,1% a 6% en peso, basado en el peso total de los monómeros. Se pueden utilizar procedimientos de iniciación térmicos o redox. Pueden usarse iniciadores de radicales libres convencionales tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, persulfatos alcalinos o de amonio, y azo iniciadores tales como ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico), y 2,2'-azobisisobutironitrilo ("AIBN"), típicamente a un nivel de 0,01 a 3,0% en peso, basado en el peso de monómero total. Sistemas redox utilizando los mismos iniciadores acoplados con un reductor adecuado tal como, por ejemplo, hidroximetanosulfonato de sodio, hidrosulfito de sodio, ácido isoascórbico, sulfato de hidroxilamina y bisulfito de sodio se pueden usar en niveles similares, opcionalmente en combinación con iones metálicos tales como, por ejemplo, hierro y el cobre, que incluye además opcionalmente agentes complejos para el metal.

Se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena tales como los mercaptanos para reducir el peso molecular de los polímeros.

Se puede añadir la mezcla de monómeros en el reactor puro o como una emulsión en agua. La mezcla de monómeros se puede añadir en una sola adición o en múltiples adiciones o de forma continua durante el período de reacción usando una composición uniforme o variable. El procedimiento de polimerización en emulsión puede utilizar un polímero de emulsión de siembra preformada tal como, por ejemplo, mediante la adición de aproximadamente 5% (basado en el monómero total) de la mezcla de monómeros en el reactor y hacerlo reaccionar previamente. Las técnicas para reducir los monómeros residuales, tales como, por ejemplo, someter la mezcla de reacción a separación por vapor, tiempos de espera y fuentes de radicales adicionales pueden ser empleados. Un intervalo de temperatura típico para la reacción de polimerización, es de aproximadamente 20°C a aproximadamente 110°C con aproximadamente 50°C a aproximadamente 90°C prefrentemente.

El método preferido es para producir los espesantes poliacrílicos B) en un procedimiento de polimerización de adición de emulsión de monómero continuo (también conocido como semi-continuo). En este caso, los ingredientes se dosifican en el reactor de tal manera que la velocidad de adición de monómero controla la velocidad de polimerización. Bajo estas condiciones, los monómeros se consumen tan rápido como entran en el reactor eliminando así la acumulación de monómero y la composición de la deriva y el polímero formado tiene la misma composición que lo que se introduce.

En un método preferido adicional durante la adición continua del monómero una solución de una sal bicarbonato, tal como bicarbonato sódico, se dosifica en el reactor en una cantidad tal para mantener el pH de la masa de reacción en el rango de 4,0 a 5,5.

El espesante poliacrílico, cuando se disuelve en agua en una concentración de 1% en peso de materia seca y a pH 9,0, tiene una viscosidad Brookfield® (20 rpm y 20°C) de al menos 200 mPa*s.

La composición polimérica acuosa de la invención se puede preparar simplemente mezclando la solución del polímero hidrófilo soluble en agua con un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 50% en peso con la emulsión o dispersión del espesante poliacrílico. Esta operación no requiere ninguna corrección del pH u optimización.

5

La composición polimérica acuosa tiene una viscosidad Brookfield®, medida a 25°C y 100 rpm, que va desde 50 a 1000 mPa*s, preferiblemente de 50 a 500 mPa*s y un pH comprendido entre 2,5 y 7.

10

Las composiciones para el revestimiento del papel de la invención comprenden a) de 30 a 80% en peso de pigmento inorgánico; b) de 0,05 a 5,0 partes en peso cada 100 partes en peso de pigmento de la composición acuosa de polímero descrita anteriormente; c) al menos 15% en peso de agua, y tienen viscosidad Brookfield® a 25°C y 100 rpm de al menos de 3,200 mPa*s, preferiblemente de 500 a 2,500 mPa*s.

15

Como la composición polimérica de la invención no actúa per-se como dispersante de pigmento, las composiciones para el revestimiento de papel según la presente invención también pueden comprender de 0,01 a 3% en peso de un agente dispersante. Por lo general, este dispersante es un derivado de poliácrilato no reticulado aniónico, tal como poliácrilato de sodio, que tiene un peso molecular medio de 1.500 a 20.000, como se determina por GPC con estándar de ácido poliacrílico.

20

Las composiciones para el revestimiento del papel de la invención pueden comprender de 0,1 a 0,6% en peso de otro espesante usado comúnmente en el sector. Típicos modificadores útiles de reología son carboximetil celulosa, hidroxipropil guar, hidroxipropilmetilcelulosa, xantano, alginatos de sodio, etc.

25

Los pigmentos inorgánicos de las composiciones de revestimiento de papel que, preferiblemente tienen de 40 a 90% de las partículas más finas que 2 micrómetros, son los que normalmente se emplean en el revestimiento de papel y en particular, son caolín, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, yeso o mezclas de los mismos. Agentes, que son ingredientes comunes de composiciones para el revestimiento de papel, generalmente no son capaces de evitar la floculación de las partículas más finas, especialmente cuando se aplica la composición para el revestimiento de papel sobre una lámina hoja de papel, es decir, bajo condiciones de alto estrés de dispersión, y la floculación de partículas es perjudicial para la suavidad y el brillo del papel revestido resultante. Por el contrario las composiciones poliméricas acuosas de la invención son particularmente eficaces como desfloculantes, evitando la formación de racimos de partículas finas, que pueden tender a sedimentar.

30

35

Las composiciones para el revestimiento de papel de la invención también comprenden normalmente de 1 a 15% en peso de un aglutinante, preferiblemente un aglutinante acrílico polimérico. Entre los ligantes acrílicos poliméricos preferidos para la realización de la invención podemos citar los polímeros de acrílico o ésteres de ácido metacrílico, los copolímeros de monómeros de éster acrílico con acetato de vinilo, estireno, butadieno o mezcla de los mismos.

40

Otros aditivos convencionales, tales como agentes antiespumantes, biocidas, abrillantadores ópticos, pueden estar presentes en las composiciones de revestimiento de papel.

45

En comparación con composiciones de revestimiento de papel preparadas a partir de los aditivos de revestimiento poliméricos conocidos, los que contienen la composición de polímero de acuerdo con la presente invención son sorprendentemente estables en su forma de dispersión, tienen propiedades de retención de agua óptimas, se adhieren bien a los sustratos y dan lugar a revestimientos con un brillo mejorado. En áreas de revestimiento de papel y similares, las anteriores son obviamente combinaciones de propiedades altamente ventajosas y que no se obtienen a partir de composiciones disponibles actualmente. Además, estas propiedades del recubrimiento son muy ventajosas en vista de los tratamientos que recibe el papel recubierto en los procedimientos de impresión offset y otros.

50

55

Otra característica ventajosa de las composiciones poliméricas acuosas de la invención es el hecho de que actúan como búferes o tampones de reología y de retención de agua sobre diferentes lotes de composiciones para revestimiento de papel industrial que tienen una misma receta; esto significa que, en el procedimiento de revestimiento industrial, las desviaciones usuales de las cantidades teóricas de ingredientes de revestimiento no afectan a las características de reología y de retención de agua.

60

EJEMPLOS

Preparación de un espesante poliacrílico

65

Una mezcla de monómero acuosa se preparó combinando 7,7 g de una solución al 30% de lauril sulfato de sodio, 183,4 g de acrilato de etilo, 117,0 g de ácido metacrílico, 18,3 g de AMPS y 349,3 gramos de agua. La

mezcla se agitó vigorosamente para proporcionar una emulsión blanca uniforme.

5 Se transfirieron 248,7 gramos de agua y 7,7 g de una solución al 30% de lauril sulfato de sodio a un recipiente de reacción de vidrio equipado con un agitador mecánico, con un cobertor térmico, termómetro, condensador y embudo de goteo.

10 El contenido del reactor se calentó con agitación a 80°C y se añadieron 30 g de emulsión de monómeros junto con 0,05 g de persulfato de amonio disuelto en 2,47 g de agua. Después de 10 minutos la emulsión de monómeros y 0,5 g de persulfato de amonio se disolvieron en 60 g de agua y se medieron en el reactor en 120 min.

15 Al final de la adición la temperatura se mantuvo a aproximadamente 80°C durante 30 minutos. La emulsión de polímero obtenido se enfrió luego a 65°C y los monómeros residuales se eliminaron, con tres adiciones con un intervalo de tiempo de 15 minutos de 0,5 g de H₂O₂ y una solución de ácido ascórbico de 0,3 g en 1,0 g de agua. El espesante poliacrílico (AT1) tiene un 29,0% en peso de contenido de materia seca y un pH de 3,0. Una solución de 1,0% (materia seca) de los mismos, se llevó a un pH de 9,0 con NaOH, lo que proporciona una viscosidad de 860 mPa*s a 25°C y 20 rpm.

20 ***Preparación de un polímero hidrofílico de poliéter soluble en agua***

25 Se transfirieron 400,0 g (0,08 mol) de butoxi-(polietilenglicol) con peso molecular medio de 5.000 g/mol en un recipiente de reacción equipado con termómetro interno, agitador y condensador y se calentó a 115°C. Posteriormente se añadieron 1,75 g de 40% de KOH y 15,2 g (0,04 mol) de D.E.R. 331 (resina epoxi de Dow Chemical Co.).

La temperatura de reacción se mantuvo durante 2 horas hasta la desaparición de los grupos epóxido.

30 A continuación se añadieron 12,2 g (0,032 mol) de D.E.R. 331 y la temperatura de reacción se mantuvo durante otras 3 horas hasta la desaparición de los grupos epóxido.

35 Se disolvieron 200,0 g del producto de reacción con agitación en 600,0 g de agua. El producto obtenido (PE1) tiene un contenido de materia seca de 26,34% en peso, viscosidad de 74 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm y 25°C) y un pH de 12,4.

Preparación de un polímero hidrofílico de poliuretano soluble en agua

40 Se preparó un peine de poliuretano siguiendo el procedimiento del ejemplo 4. del documento WO 2010/106022.

45 El producto obtenido (PU1) tiene un contenido de materia seca de 25,2% en peso, una viscosidad de 215 mPa*s (medida con un viscosímetro Brookfield® a 20 rpm y 25°C) y un pH de 7,4,

Ejemplos 1-6

50 Las composiciones poliméricas acuosas de la invención, ejemplos 2,4-5, que contienen el espesante la poliacrílico AT1, se compararon con la composición comparativa del ejemplo 1, preparado con un pH por debajo de 5,5 con un espesante del copolímero de ácido conocido en la técnica (Viscolam GP 37, un ácido de acrilato / metacrílico de etilo comercializados por Lamberti S.p A.) y con la composición comparativa del ejemplo 6, que contiene también Viscolam GP 37 y preparado de acuerdo con el procedimiento de del documento US 2010/0184897.

60 Las composiciones polimérica acuosas se prepararon añadiendo, bajo una agitación vigorosa con un agitador de varilla mecánica, los espesantes poliacrílicos a cada uno de los polímeros hidrófilos solubles en agua PE1, PU1 y Rheocarb® 100 (un peine de polímero acrílico comercializado por Coatex SA).

Las composiciones se diluyeron con agua para llevar el contenido de materia seca a un 25% en peso.

65 No se realizaron correcciones del pH en las composiciones de los ejemplos 1-5, el pH de la composición del ejemplo 6 se corrigió con NaOH. La cantidad en gramos de cada componente de las composiciones se presentan en la Tabla 1.

ES 2 561 103 T5

Las composiciones acuosas de polímeros se caracterizaron al realizar las siguientes medidas:

- pH;
 - 5 • Viscosidad Brookfield® (mPa*s), 100 rpm y 25°C, inmediatamente después de la preparación (viscosidad);
 - 10 • Viscosidad Brookfield® (mPa*s), 100 rpm y 25°C, después de 2 meses desde la preparación (viscosidad de 2 meses);
 - 15 • estabilidad después de 24 horas desde la preparación (estabilidad de 24 horas);
 - estabilidad después de 2 meses de preparación (estabilidad de 2 meses).
- Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6*
PE1	170	170				
PU1				170		
RHEOCARB 100			170		170	170
AT1		25,9	24,0	25,9	26,5	
VISCOLAM GP37	26,0					25,5
AGUA	4,1	4,1		4,1	5,5	3,2
* comparativo						

Tabla 2

	pH	viscosidad	estabilidad de 24 horas	viscosidad de 2 meses	estabilidad de 2 meses
Ejemplo 1*	4,6	127	Fase separación	-	-
Ejemplo 2	4,3	120	Estable	150	Estable
Ejemplo 3	5,3	620	Estable	780	Estable
Ejemplo 4	5,4	240	Estable	320	Estable
Ejemplo 5	4,0	412	Estable	500	Estable
Ejemplo 6*	6,2	170	Estable	680	Estable
* comparativo					

Las composiciones acuosas poliméricas se consideran estables cuando no ocurre ninguna fase de separación o precipitación o gelificación.

Ejemplos aplicativos

5 Se prepararon composiciones de revestimiento de papel basadas en un 100% de carbonato (Hydrocarb 90, 77% suspensión en agua, a partir de Omya, CH) utilizando PU1, PE1 y las composiciones acuosas de polímeros de los ejemplos 2-4 y 6.

Los componentes de las composiciones de revestimiento de papel se presentan en partes por peso de materia seca en la Tabla 3.

10 Las composiciones para el revestimiento de papel se han caracterizado por la realización de las siguientes medidas:

- pH;
- 15 • Viscosidad Brookfield®, 100 rpm y 25°C (viscosidad);
- Materia Seca, con un analizador de humedad IR (materia seca);
- 20 • Retención de agua según el método Tappi T710 (retención de agua).

Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 3

25

Componentes	Ejemplo 7*	Ejemplo 8*	Ejemplo 9*	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
HYDROCARB 90	100	100	100	100	100	100
LATEX ¹⁾	10	10	10	10	10	10
OBA ²⁾	1	1	1	1	1	1
PE1		0,4				
PU1			0,4			
Ejemplo 2				0,4		
Ejemplo 3					0,4	
Ejemplo 4						0,4
Ejemplo 6*	0,4					
1) Aglutinante, DL 1065, Dow Chemical Co., US 2) Abrillantador óptico, Tinopal ABP-Z, Basf, DE * comparativo						

Tabla 4

	Ejemplo 7*	Ejemplo 8*	Ejemplo 9*	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
materia seca (%)	71,95	71,92	71,90	71,92	71,93	71,88
pH	9,02	9,01	9,10	9,13	9,05	9,00
viscosidad (mPa*s)	1754	1234	1280	1988	2208	2012
retención de agua (g/m ²)	135	141	143	131	126	138
* comparativo						

30

Las composiciones para el revestimiento de papel de la invención muestran viscosidades más altas en

comparación con la composición que contiene sólo PE1 o PU1 y una viscosidad comparable con la composición de la técnica anterior.

- 5 Las composiciones de revestimiento de papel se aplicaron 13 g/m² sobre láminas para impresión offset o impresión por rodillo (80 g/m²); las láminas se acondicionaron durante 24 horas a 21°C y 50% de humedad relativa y se programaron (temperatura de cilindros de 55°C, presión a 67,5 Kg/cm; 4 líneas de contacto). El brillo y el lustre a 75° se midieron utilizando los métodos Tappi T452 y T480, respectivamente y los resultados se presentan en la Tabla 5.

10

Tabla 5

Ejemplos	° Brillo	Lustre a 75°
EJEMPLO 7*	97,8	83,1
EJEMPLO 8*	97,7	84,1
EJEMPLO 9*	97,7	84,0
EJEMPLO 10	97,6	82,3
EJEMPLO 11	97,7	83,8
EJEMPLO 12	98,5	82,6
* comparativo		

- 15 Los resultados presentados anteriormente confirman que las composiciones acuosas de polímeros de la invención tienen buenas espesantes y de retención de agua y propiedades al mismo tiempo, mantienen la actividad como potenciador de brillo para las composiciones de revestimiento de papel.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica acuosa que comprende:

- 5 A) un polímero hidrófilo soluble en agua con un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 50% en peso;
- B) un espesante poliacrílico obtenido por polimerización de:
- 10 a) de 0,1 a 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo;
- b) de 20 a 70% en peso de un éster del ácido (met)acrílico;
- 15 c) de 20 a 50% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos carboxílicos;
- d) de 0 a 3% en peso de un monómero polietilénicamente insaturado;
- 20 e) de 0 a 15% en peso de un monómero asociativo acrílico no iónico,
- en el que la relación en peso entre el polímero hidrófilo soluble en agua A) y el espesante poliacrílico B) es de 60/40 a 90/10 y la suma de los polímeros A) y B) representa de 10 a 40% en peso de la propia composición, en la que el polímero hidrófilo soluble en agua A) tiene una estructura principal de poliuretano o de poliéter.
- 25

2. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 1, en la que el espesante poliacrílico B) se obtiene por polimerización de:

- 30 a) de 1 a 10% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo;
- b) de 40 a 70% en peso de un éster del ácido (met)acrílico;
- 35 c) de 30 a 45% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos carboxílicos;
- d) de 0 a 1% en peso de un monómero polietilénicamente insaturado;
- 40 e) de 0 a 15% en peso de un monómero asociativo acrílico no iónico.

3. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 1, en la que la relación en peso entre el polímero hidrófilo soluble en agua A) y el espesante poliacrílico B) es de 80/20 a 90/10.

45 4. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 1, en la que el polímero hidrófilo soluble en agua A) tiene un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 80% en peso.

50 5. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 1, en la que el polímero hidrófilo soluble en agua A) tiene una estructura principal o *backbone* de poliuretano y es un peine de poliuretano no iónico que comprende una cadena principal que contiene vínculos de uretano y urea con puntos de ramificación desde donde emanan cadenas laterales de un poli(óxido de etileno), el peine de poliuretano que se caracteriza por el hecho de que las cadenas laterales de los poli(óxidos de etileno) tienen un peso molecular superior a 500 y un contenido de poli(óxido de etileno) de 80 a 99,9% en peso.

55 6. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 1, en la que el polímero hidrófilo soluble en agua A) tiene una estructura principal de poliuretano y es un peine soluble en agua de poliuretano no iónico que comprende una cadena principal que contiene vínculos de uretano y urea con puntos de ramificación desde donde emana una cadena lateral lineal de poli(óxido de etileno) que tiene un peso molecular superior a 500, el peine de poliuretano se caracteriza por tener un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 60% en peso, el peine de poliuretano se caracteriza por tener un contenido de poli(óxido de propileno) de 5 a 30% en peso.

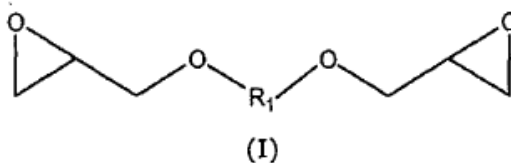
60

7. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 1, en la que el polímero hidrófilo soluble en agua A) tiene una estructura principal de poliéter y es un poliéter que tiene un contenido de poli(óxido de etileno) superior a 60% en peso obtenido por reacción de:

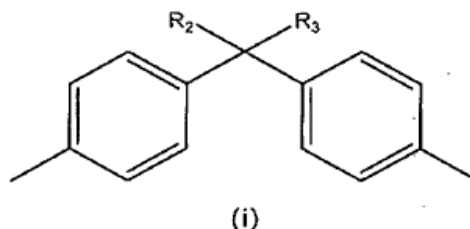
65

- a) 1 equivalente de un poliol que es el producto de reacción de 1 equivalente de un alcohol monofuncional que contiene una cadena de poli(óxido de etileno), $-(CH_2CH_2O)_n-$, en la que n es un

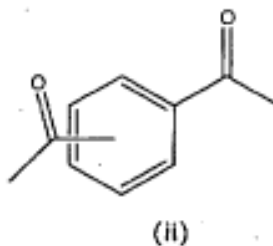
número comprendido entre 15 y 500 y 1 equivalente de un diglicidil-éter de la fórmula (I):



5 en la que R₁ es el radical (i):



- 10 en la que R₂ y R₃ son cada uno independientemente metilo, etilo o hidrógeno;
 o R₁ es fenileno, opcionalmente sustituido con uno o más grupos de alquilo;
 o R₁ es bifenileno, opcionalmente sustituido con uno o más del grupo de alquilo;
 15 o R₁ es el radical (ii):



- 20 o R₁ es un radical alquileo alifático lineal o ramificado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono;
 b) de 0,4 a 1,3 equivalentes de un diglicidil-éter de la fórmula (I);
 c) de 0 a 1 equivalente de un alcohol monofuncional.
- 25 8. La composición polimérica acuosa de la reivindicación 7, en la que el poliéter se obtiene haciendo reaccionar 1 equivalente de poliol a) con de 0,4 a 0,9 equivalentes de diglicidil éter b) de fórmula la (I) en la que R₁ es el radical (i) en la que R₂ y R₃ son grupos metilo y con 0 equivalentes de alcohol monofuncional c).
- 30 9. Composiciones para revestimiento de papel que comprenden: a) de 30 a 80% en peso de un pigmento inorgánico; b) de 0,05 a 5,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del pigmento de la composición polimérica acuosa de la reivindicación 1); c) al menos 15% en peso de agua.
- 35 10. Las composiciones para revestimiento de papel de la reivindicación 9, en las que se elige el pigmento inorgánico entre caolín, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, yeso y mezclas de los mismos, y que tienen una viscosidad Brookfield® a 25°C y 100 rpm de menos de 3.200 mPa*s.
- 40 11. Las composiciones para revestimiento de papel de las reivindicaciones 9 ó 10, que comprenden además de 0,01 a 3% en peso de un agente dispersante y de 1 a 15% en peso de un aglutinante.

12. Procedimiento de producción de una composición polimérica acuosa que comprende la etapa de mezclar:

5 A) una solución de un polímero hidrofílico soluble en agua con un contenido de poli (óxido de etileno) superior al 50% en peso; y

B) una emulsión o dispersión de un espesante poliacrílico;

10 en la que la relación en peso entre el polímero hidrofílico soluble en agua A) y el espesante poliacrílico B) es de 60/40 a 90/10 y la suma de los polímeros A) y B) representa de 10 a 40% en peso de la propia composición,

caracterizado porque el espesante poliacrílico B) se obtiene mediante la polimerización de:

15 a) de 0,1 a 20% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo;

b) de 20 a 70% en peso de un éster de ácido (met) acrílico;

20 c) de 20 a 50% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos carboxílicos;

d) de 0 a 3% en peso de un monómero polietilénicamente insaturado;

25 e) de 0 a 15% en peso de un monómero asociativo acrílico no iónico,

y en el que la mezcla no requiere ninguna corrección de pH.

13. El procedimiento de producción de una composición polimérica acuosa de la reivindicación 12) en el que el espesante poliacrílico B) se obtiene mediante la polimerización de:

30 a) de 1 a 10% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo;

35 b) de 40 a 70% en peso de un éster de ácido (met) acrílico;

c) de 30 a 45% en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene uno o más grupos carboxílicos;

40 d) de 0 a 1% en peso de un monómero polietilénicamente insaturado;

e) de 0 a 15% en peso de un monómero asociativo acrílico no iónico.

14. El procedimiento de la reivindicación 12) en el que la relación en peso entre el polímero hidrofílico soluble en agua y el espesante poliacrílico B) es de 80/20 a 90/10.

45 15. El procedimiento de la reivindicación 12) en el que el polímero hidrofílico soluble en agua A) tiene un contenido de poli (óxido de etileno) superior al 80% en peso.