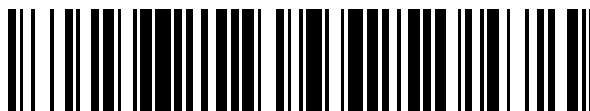


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 954**

51 Int. Cl.:
D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04717341 .4**
96 Fecha de presentación: **04.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1611284**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54 Título: **DISPERSIÓN.**

30 Prioridad:
01.04.2003 EP 03445042

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
AKZO NOBEL N.V.
P.O. BOX 9300
6800 SB ARNHEM, NL

72 Inventor/es:
KRÜCKEL, Ralf

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 373 954 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

Dispersión.

5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende un agente de encolado reactivo con la celulosa, un agente de encolado no reactivo con la celulosa y un emulsionante, a su preparación y a su uso en la fabricación de papel.

10 Los agentes de encolado reactivos con la celulosa, como los basados en dímeros de alquilcetenas (AKD) y anhídrido alqueniilsuccínico (ASA), se usan ampliamente para el encolado interno en la fabricación de papel. Proporcionan en general un buen encolado interno, incluso a dosis bajas. Sin embargo, se ha comprobado que, en algunas circunstancias, la eficacia de los agentes convencionales de encolado reactivos con la celulosa no es totalmente satisfactoria, por ejemplo, cuando se usan con pastas que tienen una demanda catiónica alta y contienen cantidades sustanciales de extractos lipófilos de la madera, como ácidos resínicos, ácidos grasos, ésteres grasos, triglicéridos, etc.

15 También se ha sugerido usar agentes de encolado reactivos con la celulosa para el encolado superficial, pero se ha encontrado que pueden causar problemas con reversión del encolado, adherencia del tóner y transformación del papel a alta velocidad.

20 Los agentes de encolado no reactivos con la celulosa se han usado hasta la fecha principalmente para el encolado superficial. Ejemplos de dichos materiales son almidón y otros agentes poliméricos de encolado, como copolímeros de estireno con monómeros vinílicos, como anhídrido maleico, ácido acrílico y sus ésteres alquílicos, acrilamida, etc. Los agentes de encolado no reactivos con la celulosa exhiben en general mejor adherencia del tóner, poco o ningún efecto sobre el coeficiente de fricción, ningún efecto o efecto mejorado sobre la transformación del papel a alta velocidad y reversión nula del encolado en comparación con agentes de encolado reactivos. Sin embargo, son menos eficientes que los agentes de encolado reactivos con la celulosa.

25 Los agentes de encolado reactivos con la celulosa se proporcionan en general en forma de dispersiones que contienen una fase acuosa y partículas o gotitas finamente divididas del agente de encolado dispersas en la fase acuosa. Las dispersiones se preparan de ordinario con ayuda de un sistema dispersante que consiste en un compuesto aniónico, por ejemplo, lignosulfonato sódico, junto con un polímero anfótero o catiónico de peso molecular alto, por ejemplo, almidón catiónico, poliamina, poliamida-amina o un polímero vinílico de adición. Dependiendo de la carga total de los compuestos del sistema dispersante, las dispersiones del agente de encolado pueden ser de carácter catiónico o aniónico.

30 La patente de Estados Unidos número 5.969.011 describe una dispersión acuosa mejorada de un agente de encolado reactivo con la celulosa disperso en la fase acuosa por medio de un sistema dispersante que comprende un compuesto orgánico catiónico de peso molecular bajo y un estabilizador aniónico.

35 La solicitud de patente WO 02/090653 describe una composición de encolado que comprende un agente de encolado, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico y un alcohol monohidroxilado.

La patente de Estados Unidos número 4.529.447 describe una composición de encolado que comprende un anhídrido de ácido carboxílico y un tensioactivo no iónico de polioxialquileño bloqueado con un grupo alquilo inferior, acilo o carbamoilo y/o una sal de metal alcalinotérreo de un tensioactivo aniónico que contiene azufre.

40 La solicitud de patente EP-A1-151646 describe una composición de encolado basada en un anhídrido alqueniilsuccínico.

45 La patente de Estados Unidos número 5.498.648 describe una mezcla para encolado del papel preparada mezclando una suspensión de almidón catiónico con una dispersión de un polímero y emulsionando una alquildicetena en esta mezcla. Sin embargo, dichas formulaciones son predominantemente catiónicas y se ha encontrado que interfieren con componentes aniónicos usados en la fabricación de papel, en particular, con agentes de blanqueo óptico.

50 La patente de Estados Unidos número 6.162.328 describe un proceso para la producción de papel en el que un agente de encolado reactivo con la celulosa, que no es sólido a 25°C, y un agente de encolado no reactivo con la celulosa, que es un polímero de peso molecular medio ponderal mayor que aproximadamente 1.500, se aplican a papel obtenido formando una hoja continua a partir de una suspensión acuosa de pasta y secando dicha hoja continua. Sin embargo, se ha encontrado difícil proporcionar dispersiones de estabilidad alta que comprendan un agente de encolado reactivo con la celulosa y un agente de encolado no reactivo con la celulosa, en particular en el caso de dispersiones aniónicas.

55 La solicitud de patente de Estados Unidos 2002/0100567 describe un proceso de encolado de papel que comprende aplicar por separado una dispersión de encolado y un promotor de encolado que comprende un polímero orgánico catiónico y un polímero aniónico.

Un objeto de la invención es proporcionar una dispersión de gran estabilidad que comprende un agente de encolado reactivo con la celulosa.

Otro objeto de la invención es proporcionar una dispersión que comprende un agente de encolado reactivo con la celulosa y un agente de encolado no reactivo con la celulosa.

5 También otro objeto de la invención es proporcionar un agente de encolado de gran eficiencia para encolado interno.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un agente de encolado de gran eficiencia para encolado superficial.

10 Sorprendentemente se ha encontrado posible obtener dispersiones estables de agentes de encolado reactivos y no reactivos con la celulosa usando cierto tipo de emulsionante. Así, la invención se refiere a una dispersión acuosa útil para encolado interno o superficial en la producción de papel, que comprende por lo menos un agente de encolado reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en dímeros y multímeros de cetenas, por lo menos un agente de encolado no reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno o estireno sustituido con por lo menos otro tipo de monómeros etilénicamente insaturados, y por lo menos un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en ésteres fosfatos de oxialquileno.

15 La relación ponderal del agente de encolado reactivo con la celulosa y el agente de encolado no reactivo con la celulosa es preferiblemente de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1. En una dispersión para encolado interno adecuada para ser añadida a una suspensión de pasta que contiene fibras celulósicas, la relación ponderal es preferiblemente de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 99:1, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1, mientras que en una dispersión para encolado superficial adecuada para ser añadida a una hoja continua de papel, la relación ponderal es de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 1:1, lo más preferiblemente de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 1:1,5.

20 Preferiblemente, la dispersión comprende también por lo menos un compuesto orgánico catiónico que tiene un peso molecular medio ponderal menor que aproximadamente 10.000 o por lo menos un estabilizador aniónico o ambos compuestos, que es lo más preferido.

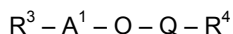
25 Por lo tanto, en la realización más preferida, la dispersión comprende un agente de encolado reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en dímeros y multímeros de cetenas, un agente de encolado no reactivo con la celulosa y un sistema dispersante que comprende un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en fosfatos de oxialquileno y sales de estos fosfatos, un compuesto orgánico catiónico que tiene un peso molecular medio ponderal menor que aproximadamente 10.000 y un estabilizador aniónico.

30 La cantidad de dímeros y multímeros de cetenas en la dispersión es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso. Preferiblemente está presente un dímero hidrófobo de cetena. Los dímeros preferidos de cetenas tienen la fórmula general



40 en la que R¹ y R² representan grupos hidrocarbonados saturados o insaturados iguales o diferentes, como alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo o aralquilo. Los grupos hidrocarbonados tienen preferiblemente 6 a 36 átomos de carbono, lo más preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de grupos hidrocarbonados incluyen grupos octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo, tetracosilo, fenilo, bencilo, β-naftilo, ciclohexilo y hexadecilo. Los grupos hidrocarbonados preferidos son grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, como grupos hexadecilo y octadecilo. Los dímeros útiles de cetenas incluyen también los preparados a partir de ácidos orgánicos, como ácido montánico, ácido nafténico, ácido 9,10-decilénico, ácido 9,10-dodecilénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido eleostearico, mezclas naturales de ácidos grasos presentes en aceite de coco, aceite de babasú (*Orbigyna speciosa*), aceite de pulpa de palma, aceite de semilla de palma, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de soja, sebo de buey, manteca de cerdo, grasa de ballena y mezclas de los ácidos grasos mencionados entre sí.

50 La cantidad de emulsionante seleccionado de ésteres fosfatos de oxialquileno y sales de estos ésteres en la dispersión es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso. Los ésteres fosfatos preferidos caen dentro de la fórmula



en la que

R^4 es $-OH$ u $-O-A^2-R^5$,

A^7 y A^2 son independientemente cadenas de oxialquileno, preferiblemente con 2 a 100 unidades de oxialquileno, más preferiblemente con 3 a 50 unidades de oxialquileno, lo más preferiblemente con 5 a 20 unidades de oxialquileno,

Q es $PO(OH)$ y

R^3 y R^5 son independientemente grupos hidrocarbonados que tienen preferiblemente 3 a 50 átomos de carbono, lo más preferiblemente 8 a 20 átomos de carbono.

Los grupos hidrocarbonados pueden ser, por ejemplo, alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo o aralquilo, de los que los preferidos son grupos alifáticos y en particular grupos alquilo. Las cadenas de oxialquileno consisten preferiblemente en unidades de oxietileno, unidades de oxipropileno o mezclas de estas unidades, de las que las más preferidas son cadenas de oxietileno puro. Los emulsionantes más preferidos pertenecen al grupo de ésteres fosfatos alifáticos de mono y di(polioxietilenalquilo) que tienen una o más cadenas de oxietileno que comprenden cada una 5 a 15 moles de óxido de etileno y en las que los grupos alquilo tienen 10 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de dichos ésteres fosfatos de polioxietilenalquilo incluyen ésteres fosfatos de tridecilo etoxilado. Lo más preferiblemente se usa una mezcla de ésteres fosfatos de mono y di(polioxialquilenalquilo).

Como ya se ha indicado, el emulsionante puede ser también una o más sales de los compuestos antes descritos, preferiblemente sales de amonio o de metal alcalino, como sales de sodio o potasio, pero también son posibles sales de otros metales, como magnesio o calcio.

Si está presente un compuesto orgánico catiónico que tiene un peso molecular medio ponderal menor que aproximadamente 10.000, la cantidad de este compuesto en la dispersión es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso. El compuesto orgánico catiónico contiene preferiblemente uno o más grupos catiónicos del mismo o diferente tipo y lo más preferiblemente incluye compuestos catiónicos que tienen un grupo catiónico y compuestos catiónicos que contienen dos o más grupos catiónicos, esto es, polielectrolitos catiónicos. Ejemplos de grupos catiónicos adecuados incluyen grupos sulfonio, grupos fosfonio, sales de adición de aminas primarias, secundarias y terciarias o grupos amino y amonio cuaternario, por ejemplo, en los que el nitrógeno está cuaternizado con cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo, preferiblemente sales de adición de aminas/grupos amino y grupos amonio cuaternario. Los polielectrolitos catiónicos pueden tener un grado de sustitución (DS_C) que varía dentro de un amplio intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6.

Los compuestos orgánicos catiónicos adecuados para ser usados en la presente invención incluyen compuestos catiónicos capaces de actuar como agente tensioactivo y/o dispersante y/o de acoplamiento entre partículas o gotitas de un agente de encolado y/o de un estabilizador aniónico. Preferiblemente el compuesto orgánico catiónico es un tensioactivo. Los tensioactivos catiónicos preferidos incluyen compuestos que tienen la fórmula general $R_4N^+X^-$, en la que cada grupo R es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 22 átomos de carbono. Los grupos hidrocarbonados son convenientemente grupos alifáticos y preferiblemente grupos alquilo y pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, y/o por grupos que contienen un heteroátomo, por ejemplo, grupos carbonilo y aciloxi. Por lo menos uno, convenientemente por lo menos tres y preferiblemente todos los citados grupos R contienen átomos de carbono. Convenientemente por lo menos uno y preferiblemente por lo menos dos de los citados grupos R contienen por lo menos 7 átomos de carbono. X^- es un anión, convenientemente un haluro, como cloruro, o un grupo aniónico presente en un compuesto aniónico de la dispersión, por ejemplo, en el que el tensioactivo es una amina protonada de fórmula R_3NH^+ en la que R es como se ha definido anteriormente. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen cloruro de dioctildimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de dicododimetilamonio, cloruro de cocobencildimetilamonio, cloruro de (coco fraccionado)bencildimetilamonio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, cloruro de dioctadecildimetilamonio, cloruro de dihexadecildimetilamonio, cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio, cloruro de (sebo hidrogenado)bencildimetilamonio, cloruro de dioleildimetilamonio y cloruro de (etilenhexadecanocarboxilato)dimetilamonio. Los tensioactivos catiónicos particularmente preferidos incluyen los que contienen por lo menos un grupo hidrocarbonado con 9 a 30 átomos de carbono y especialmente compuestos de amonio cuaternario.

Los polielectrolitos catiónicos útiles incluyen también polímeros orgánicos catiónicos de peso molecular bajo, degradados opcionalmente, por ejemplo, los derivados de polisacáridos como almidones y gomas de guar, productos catiónicos de condensación como poliuretanos catiónicos, poliamidoaminas, por ejemplo, copolímeros de poliamidoamina-epiclorhidrina, poliaminas, por ejemplo, copolímeros de dimetilamina-epiclorhidrina, copolímeros de dimetilamina-etilendiamina-epiclorhidrina, copolímeros de amoníaco-dicloruro de etileno, polímeros vinílicos de adición formados de monómeros con grupos catiónicos, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio, acrilatos, metacrilatos y acrilamidas de dialquilaminoalquilo (por ejemplo, acrilatos y metacrilatos

de dimetilaminoetilo) que usualmente están presentes como sales de adición de ácidos o sales de amonio cuaternario, copolimerizados opcionalmente con monómeros no iónicos, incluidos acrilamida, acrilatos de alquilo, estireno y acrilonitrilo y derivados de dichos monómeros, ésteres de vinilo, etc.

5 El peso molecular medio ponderal del compuesto orgánico catiónico puede ser generalmente de hasta aproximadamente 10.000, usualmente de hasta aproximadamente 5.000, convenientemente de hasta aproximadamente 3.000, preferiblemente de hasta aproximadamente 800 y lo más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 800.

10 Si está presente un estabilizador aniónico, la cantidad de este estabilizador en la dispersión es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso. Los estabilizadores aniónicos adecuados para ser usados en la presente invención incluyen compuestos aniónicos que actúan como estabilizadores y/o que son eficaces junto con un compuesto orgánico catiónico como los descritos anteriormente para estabilizar al agente de encolado en una fase acuosa así como compuestos aniónicos conocidos como útiles como dispersantes en la preparación de dispersiones. Preferiblemente el compuesto aniónico es soluble en agua o dispersable en agua. El estabilizador aniónico se puede seleccionar de compuestos orgánicos o inorgánicos y puede ser natural o sintético. El estabilizador aniónico del sistema dispersante contiene uno o más grupos aniónicos del mismo o diferente tipo e incluye compuestos aniónicos que tienen un grupo aniónico y compuestos aniónicos que tienen dos o más grupos aniónicos, denominados en la presente memoria polielectrolitos aniónicos. El término "polielectrolito aniónico" significa que incluye también compuestos aniónicos que actúan como polielectrolitos, por ejemplo, por interacción o atracción química. En una realización preferida, el estabilizador aniónico es un polielectrolito aniónico. Ejemplos de grupos aniónicos adecuados, esto es, grupos que son aniónicos o se vuelven aniónicos en agua, incluyen grupos fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, ácido sulfónico y ácido carboxílico y sales de estos grupos, usualmente sales de amonio o de metal alcalino (generalmente sodio). Los grupos aniónicos pueden ser naturales o se pueden introducir por medio de modificación química de manera conocida. El estabilizador aniónico puede tener un grado de sustitución aniónica (DS_A) que varía dentro de un amplio intervalo. El DS_A puede ser 0,01 a 1,4, convenientemente 0,1 a 1,2 y preferiblemente 0,2 a 1,0. Los polielectrolitos aniónicos pueden contener uno o más grupos catiónicos siempre que la carga total sea aniónica.

30 En una realización preferida, el estabilizador aniónico se selecciona de compuestos orgánicos. Los estabilizadores aniónicos adecuados de este tipo incluyen compuestos poliméricos, como los basados en lignina o polisacáridos, como almidones, gomas de guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glucanos, galactanos, gomas de xantano, mananos, dextrinas, etc., preferiblemente lignina o polisacáridos fosfatados, sulfonados y carboxilados, así como polímeros orgánicos sintéticos, como productos de condensación, por ejemplo, poliuretanos aniónicos y compuestos poliméricos aniónicos basados en naftaleno, por ejemplo, naftalenosulfonatos condensados, y también polímeros vinílicos de adición formados de monómeros con grupos aniónicos, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido vinilsulfónico, estireno sulfonado y fosfatos de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, copolimerizados opcionalmente con monómeros no iónicos, incluidos acrilamida, acrilatos de alquilo, estireno y acrilonitrilo, así como derivados de dichos monómeros, ésteres de vinilo, etc. Los estabilizadores aniónicos particularmente preferidos incluyen polisacáridos aniónicos, por ejemplo, derivados de celulosa, como carboximetilcelulosas, naftaleno condensado o lignosulfonatos, polímeros aniónicos basados en acrilamida y polímeros basados en ácido acrílico y monómeros ácidos similares.

45 En una realización de la invención, el estabilizador aniónico está modificado hidrófobamente y contiene uno o más grupos hidrófobos, siendo convenientemente un polisacárido modificado hidrófobamente, preferiblemente carboximetilcelulosa. Ejemplos de grupos adecuados incluyen sustituyentes hidrófobos que contienen 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, especialmente sustituyentes hidrófobos amido, éster y éter que comprenden una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada de por lo menos 4 y preferiblemente 8 a 30 átomos de carbono, que opcionalmente está interrumpida por uno o más heteroátomos, por ejemplo, oxígeno o nitrógeno, y/o por grupos que contienen un heteroátomo, por ejemplo, carbonilo o aciloxi.

50 En el caso de que el estabilizador aniónico sea un compuesto o polímero orgánico, su peso molecular medio ponderal es preferiblemente mayor que aproximadamente 200, lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 500, pero preferiblemente menor que 50.000.

En otra realización, el estabilizador aniónico se selecciona de materiales aniónicos inorgánicos, preferiblemente polielectrolitos aniónicos inorgánicos, como, por ejemplo, compuestos que contienen átomos de silicio, por ejemplo, diversas formas de ácido silícico condensado o polimerizado que tiene grupos hidroxilos negativos, por ejemplo, ácido silícico oligomérico, ácido polisilícico, polisilicatos y poli(silicatos de aluminio).

55 El estabilizador aniónico también se puede seleccionar de materiales en micropartículas que comprenden materiales aniónicos orgánicos e inorgánicos. Materiales adecuados en partículas de este tipo incluyen polímeros vinílicos de adición muy reticulados, por ejemplo, polímeros basados en acrilamida y polímeros basados en acrilato, polímeros aniónicos de condensación, por ejemplo, soles de ácido melaminasulfónico, materiales inorgánicos basados en sílice, por ejemplo, materiales del tipo presente en soles acuosos basados en sílice, como soles de sílice, soles de sílice aluminatada, soles de silicato de aluminio, microgeles de polisilicato y microgeles de poli(silicato de aluminio),

así como geles de sílice y sílice precipitada. Preferiblemente el material en micropartículas es coloidal, esto es, con un tamaño de partículas dentro del intervalo coloidal. Convenientemente las partículas coloidales tienen un tamaño de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 nm, preferiblemente de 2 a 35 nm y lo más preferiblemente de 2 a 10 nm.

5 El agente de encolado no reactivo con la celulosa está presente en la dispersión preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en peso. Los agentes de encolado no reactivos con la celulosa adecuados son materiales poliméricos que preferiblemente tienen un peso molecular medio ponderal mayor que 50.000, lo más preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 1.000.000. Preferiblemente el material polimérico se hace de monómeros etilénicamente insaturados.

10 Los polímeros incluyen copolímeros de estireno o estireno sustituido con por lo menos otro tipo de monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente que comprenden monómeros que contienen uno o más grupos carboxilo. Ejemplos de dichos monómeros incluyen anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, así como ésteres, amidas y nitrilos de estos ácidos, de los que los particularmente preferidos son los ésteres. Preferiblemente los ésteres son ésteres de alquilo en los que el grupo alquilo tiene preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono, lo más preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono. Particularmente preferidos son ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Ejemplos de grupos alquilo adecuados son metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo y 2-butilo. Se prefiere particularmente una mezcla de por lo menos dos acrilatos o metacrilatos isoméricos de butilo. Los monómeros antes descritos también se pueden copolimerizar con otros monómeros etilénicamente insaturados.

15 En una realización preferida, el agente de encolado no reactivo con la celulosa es un copolímero obtenido a partir de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso de estireno o estireno sustituido, de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso de acrilato o metacrilato de alquilo, y de 0 a aproximadamente 15% en peso, preferiblemente de 0 a aproximadamente 10% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados.

20 La dispersión de la invención también puede comprender otros componentes, como uno o más biocidas, antiespumantes, compuestos inorgánicos, como compuestos de aluminio o circonio, etc.

25 Preferiblemente la dispersión de la invención es predominantemente aniónica, lo cual reduce el riesgo de interferencia con componentes aniónicos usados en la fabricación de papel. Preferiblemente el pH es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, lo más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, pH que mejora la estabilidad de, por ejemplo, dímeros de cetenas. Preferiblemente la viscosidad es de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 mPa.s, lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 mPa.s. Preferiblemente el contenido seco es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso.

30 Se ha encontrado posible proporcionar una dispersión de la invención con viscosidad baja y cuya estabilidad de almacenamiento estático y estabilidad térmica son excelentes. Además, se ha encontrado que la dispersión de la invención es eficiente para encolado interno y para encolado superficial en la fabricación de papel.

35 En la presente memoria, el término "papel" incluye no sólo papel ordinario sino también todos los tipos de productos basados en celulosa en forma de hoja o banda continua, incluido, por ejemplo, cartón. Sin embargo, la invención es particularmente ventajosa para la preparación de papel de impresión a usar en todos los tipos de procesos de impresión, como impresión por chorro de tinta, impresión láser, impresión de fotocopias, etc.

40 La invención se refiere también a un proceso para la preparación de la dispersión antes descrita. El proceso comprende las etapas de mezclar por lo menos un agente de encolado reactivo con la celulosa, seleccionado del grupo que consiste en dímeros y multímeros de cetenas, por lo menos un agente de encolado no reactivo con la celulosa y por lo menos un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en ésteres sulfatos y fosfatos de oxialquileno y sales de estos ésteres, en presencia de agua para obtener una mezcla, y homogeneizar la mezcla para obtener una dispersión acuosa. Preferiblemente la temperatura durante la homogeneización debe ser lo suficientemente alta para que el agente de encolado reactivo con la celulosa sea líquido y, en la mayoría de los casos, es preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 100°C, lo más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 95°C. Preferiblemente el agente de encolado no reactivo con la celulosa se añade en forma de dispersión acuosa, por ejemplo, un agente de encolado no reactivo con la celulosa disponible comercialmente en forma de dispersiones de poli(estireno/acrilato) comercializadas bajo las marcas comerciales Jetsize[®] AE 27, AE 35 y AE 76 (Eka Chemicals AB), Basplast[®] 400 DS (BASF), Perglulin[®] A 281 (Giulini), o una dispersión como la descrita en la patente de Estados Unidos número 6.426.381. Además, se prefiere añadir también, antes de la homogeneización, un compuesto orgánico catiónico que tenga un peso molecular medio ponderal menor que aproximadamente 10.000 y un estabilizador aniónico, o ambos compuestos, que es lo más preferido. Con respecto a variantes adecuadas y preferidas de los componentes y de sus cantidades, véase la descripción anterior de la dispersión.

La invención se refiere también al uso de una dispersión de acuerdo con la invención antes descrita para el encolado superficial de papel y a un proceso para la producción de papel que comprende las etapas de formar una hoja continua de papel a partir de una suspensión de pasta que contiene fibras celulósicas y aplicar a la superficie de la hoja continua de papel una dispersión acuosa de acuerdo con la invención antes descrita. La dispersión se puede aplicar a la hoja continua de papel por cualquier método conocido en una prensa de encolado o en otro equipo adecuado y preferiblemente se incluye en el licor de la prensa de encolado. Preferiblemente la dispersión de la invención se aporta al papel en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, basado en la cantidad de papel producido. También es posible aportar con el licor de la prensa de encolado uno o más de los siguientes componentes: agentes de blanqueo óptico, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 2% en peso de la cantidad de papel producido; pigmentos (por ejemplo, caliza, carbonato cálcico precipitado, caolín, dióxido de titanio, sulfato bórico o yeso), preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 15 g/m² de papel producido; almidón, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 5 g/m² de papel producido; agentes de reticulación (como compuestos de circonio), insolubilizadores, antiespumantes, etc.

La invención se refiere también al uso de una dispersión de acuerdo con la invención antes descrita para encolado interno en la producción de papel y a un proceso para la producción de papel que comprende las etapas de añadir una dispersión de acuerdo con la invención antes descrita a una suspensión de pasta que contiene fibras celulósicas y desgotar la suspensión de pasta sobre una malla para obtener papel y aguas blancas. La dispersión se puede añadir por separado o se puede premezclar con uno o más de otros aditivos, como un adyuvante de retención.

La suspensión de pasta contiene preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 100% en peso de fibras celulósicas, basado en peso seco de suspensión de pasta. Preferiblemente la suspensión de pasta contiene también una o más cargas, por ejemplo, cargas minerales, como caolín, dióxido de titanio, yeso, talco, caliza, mármol molido o carbonato cálcico precipitado, y opcionalmente otros aditivos usados comúnmente, como adyuvantes de retención, compuestos de aluminio, colorantes, resinas de resistencia en húmedo, agentes de blanqueo óptico, etc. Ejemplos de compuestos de aluminio incluyen alúmina, aluminatos y compuestos de polialuminio, por ejemplo, cloruros y sulfatos de polialuminio. Ejemplos de adyuvantes de retención incluyen polímeros catiónicos, materiales inorgánicos aniónicos, materiales combinados con polímeros orgánicos, por ejemplo, bentonita combinada con polímeros catiónicos, soles basados en sílice combinados con polímeros catiónicos o con polímeros catiónicos y aniónicos.

La dispersión de la invención se añade preferiblemente a la suspensión de pasta y/o a la hoja continua de papel en una cantidad tal que la cantidad total de agente de encolado reactivo con la celulosa añadido es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 5% en peso del papel producido, mientras que la cantidad total de agente de encolado no reactivo con la celulosa añadido es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 5% en peso del papel producido. Las cantidades exactas dependen de la calidad de la pasta y del nivel de encolado deseado.

Se ha encontrado que usando la dispersión de la invención se mejora el efecto de encolado en comparación con el uso de agentes de encolado convencionales a dosis correspondientes de agente de encolado reactivo con la celulosa. La posibilidad de usar cantidades menores de agente de encolado para conseguir el nivel deseado de encolado reduce el riesgo de acumulación, en las aguas blancas en recirculación en el proceso, de agentes de encolado no adsorbidos, por lo que se reduce el riesgo de agregación y deposición de los agentes de encolado sobre la máquina de papel. Por lo tanto, la invención es particularmente ventajosa en procesos con grado elevado de recirculación de aguas blancas, por ejemplo, cuando se usa 0 a 30 toneladas, usualmente menos de 20 toneladas, convenientemente menos de 15 toneladas, preferiblemente menos de 10 toneladas y lo más preferiblemente menos de 5 toneladas de agua nueva por tonelada de papel seco producido. Además, la invención proporciona un encolado rápido en máquina y un encolado muy uniforme. Además, la dispersión no interfiere significativamente con componentes aniónicos fuertes presentes en el proceso de fabricación de papel y, por lo tanto, no reduce la eficiencia de, por ejemplo, agentes de blanqueo óptico.

A continuación se describirá más la invención con referencia a los siguientes ejemplos que, sin embargo, no son limitativos del alcance de aquélla. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son partes y porcentajes en peso.

Ejemplo 1

Se preparó una dispersión acuosa aniónica de encolado de acuerdo con la invención con la siguiente formulación (por kg de dispersión):

60 g de AKD (dímero de alquilcetena) (Kywax[®] SF 100; Eka Chemicals)

115 g de dispersión acuosa de poli(estireno/éster acrílico) (Jetsize[®] AE 76; Eka Chemicals)

2,75 g de cloruro de disebodimetilamonio (Arquard[®] 2HT-75PG; Akzo Nobel)

5 4,5 g de éster fosfato de polioxietileno (Rhodafac[®] RS-710; Rhodia)

3,6 g de condensado de naftalenosulfonato sódico condensado-formaldehído (Orotan[®] SN; Rohm & Haas Company)

resto hasta 1.000 g: agua

10 Se mezcló a 70°C el cloruro de disebodimetilamonio con dímero fundido de alquilcetena y se pasó la mezcla por un homogeneizador en presencia de la dispersión de poli(estireno/éster acrílico), que se había premezclado con el éster fosfato de polioxietileno y el naftalenosulfonato sódico condensado.

15 La dispersión se usó para encolado interno en la máquina de papel de una planta piloto que producía papel a partir de una suspensión de pasta que contenía 15% de carbonato cálcico molido (Hydrocarb[®] 50BG; Omya) y 0,6% de agente de blanqueo óptico. El sistema de retención usado fue 0,5% de almidón catiónico de patata (Hi-Cat[®] 142; Roquette) y 0,3% de sol de sílice aniónica (Eka[®] NP 442; Eka Chemicals). Para comparar, se produjo papel bajo las mismas condiciones, pero encolando con una dispersión estándar de AKD (Keydime[®] C; Eka Chemicals). En los papeles producidos se ensayó la absorción de agua de acuerdo con Cobb 60 (método de ensayo TAPPI T 441 om-90) y la resistencia a la tinta de acuerdo con HST 80 (método de ensayo TAPPI T 530 om-89). Los resultados se indican en la siguiente tabla.

Producto	Keydime [®] C			Ejemplo 1 de la invención		
Dosificación de AKD (kg/t de papel)	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,9
Cobb 60 (g/m ²)	33	24	22	26	22	21
HST (segundos)	104	302	378	192	348	470

20 Se comprueba que la dispersión de la invención proporciona un encolado considerablemente mejor que el agente de encolado convencional basado en AKD.

Ejemplo 2

25 Se preparó una dispersión de la invención de la misma manera que en el ejemplo 1 compuesta de 30 g de Keywax[®] SF 100, 200 g de Jetsize[®] AE 76, 4,8 g de Arquard[®] 2HT-75PG, 6,3 g de Rhodafac[®] RS-100, 6,3 g de Orotan[®] SN y agua hasta completar 1.000 g. La dispersión se usó para encolado superficial de un papel preencolado internamente (Cobb 60 = 37 g/m²) producido a partir de una suspensión de pasta para papeles finos que contenía 18% de carbonato cálcico molido (Hydrocarb[®] 50 BG; GCC Omya) y con ASA (Lasar[®] 220; Eka Chemicals) como agente de encolado interno en una cantidad de 0,75 kg por tonelada de papel. El gramaje fue 80 g/m². El sistema de retención fue 0,5% de almidón catiónico de patata (Hi-Cat[®] 142; Roquette) y 0,5% de sol de sílice aniónica (Eka[®] NP 780; Eka Chemicals). Adicionalmente se añadió a la suspensión de pasta 0,6% de un agente de blanqueo óptico. La dispersión de la invención se añadió a la prensa de encolado junto con almidón oxidado de patata (Perfectamy[®] P 255; Avebe) a 5% de contenido de sólidos. Para comparar, se encoló el mismo tipo de papel bajo las mismas condiciones con un agente de encolado estándar basado en una dispersión de copolímero de estireno-acrilato (Jetsize[®] AE 76; Eka Chemicals). En los papeles producidos se ensayó la absorción de agua de acuerdo con Cobb 60 y la resistencia a la tinta de acuerdo con HST 80. Los resultados se indican en la siguiente tabla.

Producto	Jetsize [®] AE 76				Ejemplo 2 de la invención			
Dosificación de componentes activos (% sobre el papel producido) (*)	0,025	0,035	0,05	0,085	0,01	0,02	0,03	0,04
Cobb 60 (g/m ²)	33	32,1	30,4	24,8	36,2	25	22,8	22,1
HST (segundos)	89	91	119	161	67	148	171	208

(*) Componentes activos se refiere a la cantidad total de dímeros de alquilcetena y copolímero de estireno-acrilato

Se comprueba que la dispersión de la invención proporciona un encolado considerablemente mejor que el agente convencional de encolado superficial.

Ejemplo 3

- 5 Se preparó una dispersión de la misma manera que en el ejemplo 1 y se ensayó la estabilidad de almacenamiento estático almacenando las muestras en frascos durante cinco semanas y midiendo después el contenido seco en la parte superior y en el fondo de los frascos. En la siguiente tabla se indican las formulaciones (por kg de dispersión) y los resultados.

Formulación	(a)	(b)	(c)	(d)
Keywax [®] SF 100 (g)	60	60	60	60
Jetsize [®] AE 76 (g)	86	86	86	86
Arquard [®] 2HT-75PG (g)	2,75	2,75	2,75	2,75
Rhodafac [®] RS-710 (g)	-	0,7	3,6	6,7
Orotan [®] SN (g)	3,6	3,6	3,6	3,6
Agua	resto	resto	resto	resto
Contenido seco en la parte superior después de 5 semanas (%)	Se separaron dos fases	10,3	10,8	11,2
Contenido seco en el fondo después de 5 semanas (%)	Se separaron dos fases	6,0	10,3	11,1

- 10 Se comprueba que la muestra sin el éster fosfato de polioxietileno se separa en dos fases ya después de cinco semanas de almacenamiento.

Ejemplo 4

- 15 Se prepararon dispersiones de la misma manera que en el ejemplo 1 y se ensayó la estabilidad térmica agitando las muestras 10 días a 250 rpm y 30°C y midiendo la distribución del tamaño de las partículas. En la siguiente tabla se indican las formulaciones (por kg de dispersión) y los resultados. Las cifras del tamaño de las partículas se refieren a 50 y 90% del tamaño de partículas en volumen, respectivamente, de las partículas en cada muestra y menores. Así, en la formulación (1), después de 10 días, el 50% de las partículas era menor que 0,59µm y el 90% menor que 0,92 µm.

Formulación	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Keywax [®] SF 100 (g)	60	60	60	60	60
Jetsize [®] AE 76 (g)	115	115	115	115	115
Arquard [®] 2HT-75PG (g)	2,75	5,5	1,375	2,75	2,75
Rhodafac [®] RS-710 (g)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Orotan [®] SN (g)	3,6	3,6	3,6	7,2	1,85
Agua	resto	resto	resto	resto	resto
Tamaño inicial de las partículas 50% / 90% (µm)	0,56 / 0,85	0,64 / 1,47	0,53 / 0,86	0,58 / 0,95	0,61 / 1,05
Tamaño de las partículas después de 7 días 50% / 90% (µm)	0,59 / 0,97	14,8 / 27,0	0,51 / 0,71	0,71 / 3,62	13,8 / 25,5
Tamaño de las partículas después de 10 días 50% / 90% (µm)	0,59 / 0,92	14,7 / 25,0	0,68 / 16,1	0,72 / 16,9	14,2 / 24,4

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa útil para encolado interno o encolado superficial en la producción de papel, que comprende por lo menos un agente de encolado reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en dímeros y multímeros de cetenas, por lo menos un agente de encolado no reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno o estireno sustituido con por lo menos otro tipo de monómeros etilénicamente insaturados, y por lo menos un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en ésteres fosfatos de oxialquileno y sales de estos ésteres.
- 10 2. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además por lo menos un compuesto orgánico catiónico que tiene un peso molecular medio ponderal menor que aproximadamente 10.000.
3. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende además por lo menos un estabilizador aniónico.
4. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que los ésteres fosfatos de oxialquileno tienen la fórmula:
- $$R^3 - A^1 - O - Q - R^4$$
- en la que
- 15 R^4 es $-OH$ u $-O - A^2 - R^5$,
 A^1 y A^2 son independientemente cadenas de oxialquileno,
 Q es $PO(OH)$ y
 R^3 y R^5 son independientemente grupos hidrocarbonados.
- 20 5. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el citado otro tipo de monómeros etilénicamente insaturados se selecciona del grupo que consiste en ésteres alquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico.
6. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en la que el compuesto orgánico catiónico es un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en compuestos que tienen la fórmula general $R_4N^+X^-$, en la que cada grupo R es independientemente hidrógeno o grupos hidrocarbonados que tienen 1 a 30 átomos de carbono, y X es un anión.
- 25 7. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en la que el estabilizador aniónico se selecciona del grupo que consiste en naftaleno condensado y lignosulfonatos.
8. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la dispersión es predominantemente aniónica.
- 30 9. Dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el pH es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.
10. Un proceso para la preparación de una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende las etapas de mezclar entre sí por lo menos un agente de encolado reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en dímeros y multímeros de cetenas, por lo menos un agente de encolado no reactivo con la celulosa seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno o estireno sustituido con otro tipo de monómeros etilénicamente insaturados, y por lo menos un emulsionante seleccionado del grupo que consiste en ésteres fosfatos de oxialquileno y sales de estos ésteres, en presencia de agua para obtener una mezcla, y homogeneizar la mezcla para obtener una dispersión acuosa.
- 35 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además la etapa de añadir, antes de homogeneizar la mezcla, un compuesto orgánico catiónico que tiene un peso molecular medio ponderal menor que aproximadamente 10.000 y un estabilizador aniónico.
12. Uso de una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, para el encolado superficial de papel.
- 45 13. Uso de una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, para el encolado interno en la producción de papel.
14. Un proceso para la producción de papel, que comprende las etapas de formar una hoja continua de papel a partir de una suspensión que contiene fibras celulósicas y aplicar a la superficie de la hoja continua de papel una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
- 50 15. Un proceso para la producción de papel, que comprende las etapas de añadir una dispersión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 a una suspensión que contiene fibras celulósicas y desgotar la suspensión sobre una malla para obtener papel y aguas blancas.