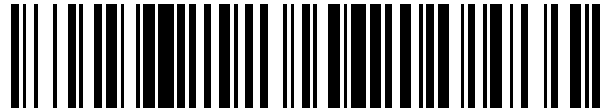


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 492**

51 Int. Cl.:

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2011 E 11730659 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2593604**

54 Título: **Encolado de superficie de papel**

30 Prioridad:

13.07.2010 US 363722 P
13.07.2010 EP 10169359

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2014

73 Titular/es:

CHEMISCHE FABRIK BRÜHL MARE GMBH
(100.0%)
Kölnstr. 235-237a
50321 Brühl, DE

72 Inventor/es:

KRÜCKEL, RALF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 478 492 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

Encolado de superficie de papel

La invención se refiere a una composición de encolado de superficie, su preparación y un procedimiento de tratamiento de superficie de una banda continua de papel.

5 En general, se sabe que el encolado de papel hace referencia a la capacidad de papel (un sustrato fibroso) para resistir la humectación o penetración de un líquido en el mismo. Los agentes de encolado basados en anhídrido alquenilsuccínico pertenecen al grupo de agentes de encolado reactivos con celulosa y han sido ampliamente usados para el encolado interno de una amplia diversidad de tipos de papel, tales como papel para impresión y escritura, y papel blanqueado y cartón no blanqueado. Típicamente, se asume que los agentes de encolado,
10 incluyendo los agentes reactivos con celulosa tales como anhídridos alquenilsuccínicos, imparten propiedades hidrófobas a los productos de papel y cartón resultantes.

En el encolado interno, los agentes de encolado se añaden en el extremo húmedo de la máquina de papel antes de formar la banda de papel a partir de la pulpa. Un inconveniente de los agentes de encolado interno es la retención de encolado que normalmente será menor del 100%, de manera que, por lo tanto, los agentes de encolado no se usan de manera óptima. También, la presencia de un agente de encolado interno puede afectar adversamente el procedimiento de producción de una banda de papel, específicamente, puede afectar al entrelazamiento y/o unión de las fibras en la pulpa, influyendo, de esta manera, en la resistencia del papel húmedo y otras propiedades. Además, parte del agente de encolado interno se perderá en el agua blanca, lo cual no es deseable ni desde un punto de vista económico ni desde un punto de vista medioambiental.

15 Normalmente, se usa anhídrido alquenilsuccínico (ASA) como un agente de encolado interno y se aplica en forma de una dispersión acuosa, que incluye también principalmente un dispersante y/o un estabilizador, tal como tensioactivos catiónicos y polímeros catiónicos, tales como almidones modificados, así como polímeros hidrófilos anfóteros (incluidos almidones). Por ejemplo, el documento EP-A-0151994 divulga el uso de una formulación acuosa que comprende ASA como un agente de encolado interno y se usa un polímero específico para emulsionar el ASA. Además, el documento WO 2003/022898 divulga una resina promotora anfótera para agentes de encolado.

Con el propósito de optimizar la distribución de los agentes de encolado sobre el producto de papel, pueden aplicarse agentes de encolado a la superficie de una banda de papel, normalmente inmediatamente o poco después de formar la banda, cuando el papel todavía está húmedo pero parcialmente seco. Dichos agentes de encolado se conocen como agentes de encolado externos o superficiales y normalmente se aplican en la forma de una composición acuosa de encolado de superficie.

Se ha encontrado que el uso de ASA como un agente de encolado de superficie bajo condiciones prácticas de fabricación de papel implica un mayor problema con el ensuciamiento de los equipos de fabricación de papel, particularmente cuando hay iones de calcio (Ca^{2+}) presentes en cantidades significativas. Este ensuciamiento se conoce también como formación de depósitos sobre el equipo de aplicación.

El documento WO 2004/059082 divulga el uso de polímeros para emulsionar el ASA para el encolado de superficie.

El documento US 2006/0060814 divulga la formación de una emulsión a partir de ASA y un agente tensioactivo y la combinación de esa emulsión con almidón.

40 Sin embargo, siguiendo los procedimientos de estas divulgaciones todavía se forman depósitos significativos en el equipo de aplicación, normalmente, una prensa de encolado.

El documento JP07-138898 A describe el uso de un polímero como agente de procesamiento, junto con ASA para el encolado de superficie de papel de periódico, pero no hay ninguna divulgación de cómo reducir o prevenir la formación de depósitos en una prensa de encolado.

45 Según la presente invención, ahora se ha encontrado que es posible disminuir significativamente el problema del ensuciamiento, abriendo de esta manera la posibilidad de usar un ASA normal y bien aceptado como un agente de encolado de superficie para todos los productos de papel.

Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de la composición de encolado de superficie que comprende la adición por separado de un componente acuoso que es una solución acuosa que comprende almidón y al menos el 80% en peso de agua:

(a) una dispersión acuosa que comprende un anhídrido alquenilsuccínico (ASA); y,

(b) un polímero no iónico, anfótero, catiónico o aniónico.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una composición de encolado que puede obtenerse mediante dicho un procedimiento.

5 Un aspecto adicional más de la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento superficial de una banda de papel, que comprende las etapas de preparar una composición de encolado de superficie, tal como se describe en la presente memoria, y la aplicación de dicha composición de encolado de superficie a la superficie de la banda de papel.

10 El componente acuoso puede incluir sólo pequeñas cantidades de diversas impurezas inevitables, tales como iones de calcio. La solución acuosa que comprende almidón (denominada en la presente memoria almidón de superficie) tiene, preferentemente, un contenido de agua de al menos el 85% en peso o al menos el 90% en peso, o incluso al menos el 95% en peso. La solución acuosa puede tener al menos un componente adicional, en el que el al menos un componente adicional puede ser, por ejemplo, al menos uno de entre harina de trigo, carboxi metil celulosa (CMC) o cualquier otro componente adecuado o sus mezclas. El almidón de superficie puede ser, por ejemplo, almidón aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, particularmente almidón aniónico, no iónico o anfótero, procedente de diversas plantas, incluyendo maíz, patata, trigo, tapioca o sorgo, opcionalmente modificado por enzimas, técnicas de conversión a altas temperaturas o químicas/térmicas, tal como almidón oxidado, almidón etilado o almidón perla. En algunas realizaciones, el almidón de superficie es, por ejemplo, almidón oxidado. La solución acuosa puede comprender, por ejemplo, un mínimo de aproximadamente un 1% en peso de almidón en agua, típicamente del 3 al 19% en peso o del 5 al 15% en peso. Un nivel máximo preferente de almidón en la solución acuosa es de aproximadamente el 20% en peso. El pH del componente acuoso, por ejemplo, solución de almidón de superficie, puede ser, por ejemplo, de entre aproximadamente 4 y 9, o entre 5 y 7. El almidón de superficie puede mejorar la propiedad de resistencia de las fibras de la superficie del papel y puede servir también como un vehículo para el ASA.

20 La dispersión acuosa del ASA puede comprender, por ejemplo, ASA en una cantidad de al menos el 0,01% en peso, particularmente al menos el 0,1% en peso, o al menos el 0,3% en peso, y de hasta el 20% en peso o hasta el 15% en peso en base al peso total de la dispersión. Generalmente, el ASA está en forma de partículas finamente divididas o gotitas dispersadas en una fase acuosa y las gotitas o las partículas pueden tener, por ejemplo, un tamaño tal que el valor d50 de la distribución de tamaños de las gotitas (tal como se determina de la manera convencional mediante difracción láser, tal como Malvern) es de 0,5 micrómetros a menos de 5 micrómetros.

30 El término "dispersión", tal como se usa en la presente memoria, pretende incluir todos los tipos de sistemas en los que las partículas se dispersan en una fase continua, incluyendo emulsiones en las que la fase dispersada es un líquido.

35 Generalmente, el ASA incluye compuestos de anhídrido alquenilsuccínico compuestos de cadenas de hidrocarburos mono insaturadas que contienen grupos anhídrido succínico colgantes. Generalmente, los compuestos de anhídrido alquenilsuccínico son líquidos y pueden ser derivados a partir de anhídrido maleico y olefinas adecuadas, tal como es bien conocido en la materia.

40 Los compuestos de anhídrido alquenilsuccínico pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar una o más mono olefinas C14 - C24 isomerizadas, preferentemente un exceso de una olefina interna, con anhídrido maleico, a una temperatura y durante un tiempo suficiente para formar el compuesto de anhídrido alquenilsuccínico de las maneras convencionales. El ASA al que se hace referencia en la presente memoria puede incluir también anhídrido alquenilsuccínico hidrolizado y/o anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico sustituido. Por ejemplo, el ASA puede contener de 0 a aproximadamente el 30% en peso, en base al peso total de ASA, anhídrido alquenilsuccínico hidrolizado. ASA está disponible comercialmente, tal como Eka® SA 220 de AkzoNobel.

45 Las dispersiones se preparan normalmente con la ayuda de un sistema dispersante convencional, preferentemente con al menos un dispersante que, cuando se usa para preparar una emulsión según la invención, produce una emulsión que minimiza la coalescencia e imparte propiedades de encolado útiles a un sustrato fibroso después de que la emulsión haga contacto con el sustrato fibroso. Generalmente, el sistema dispersante puede incluir uno o más tensioactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos que pueden tener una amplia gama de valores HLB.

50 La dispersión acuosa de ASA puede comprender componentes de un sistema dispersante, tales como al menos un tensioactivo. Si se incluye al menos un tensioactivo, el contenido del mismo puede ser, por ejemplo, del 0,01 al 10% en peso o del 0,1 al 5% en peso, en base al peso total de la dispersión.

El al menos un tensioactivo puede incluir, por ejemplo, alquilo y arilo primario, aminas secundarias y terciarias y sus sales cuaternarias correspondientes, sulfosuccinatos, ácidos grasos, ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres grasos, ésteres grasos etoxilados, triglicéridos etoxilados, amidas

sulfonadas, aminas sulfonadas, polímeros etoxilados, polímeros propoxilados o copolímeros etoxilados/propoxilados, polietilenglicoles, ésteres de fosfato, etoxilatos de ácidos grasos fosfonados, etoxilatos de alcoholes grasos fosfonados y sulfonatos y sulfatos de alquilo y arilo.

5 Los ejemplos de tensioactivos adecuados preferentes incluyen, pero no se limitan a amidas; polímeros etoxilados, polímeros propoxilados o copolímeros etoxilados/propoxilados; alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres grasos, alcohol carboxilado o etoxilatos de alquilfenol; ácidos carboxílicos; ácidos grasos; derivados de sulfonato de difenilo; alcoholes etoxilados; alcoholes grasos etoxilados; alquilfenoles etoxilados; aminas etoxiladas; amidas etoxiladas; aril fenoles etoxilados; ácidos grasos etoxilados; triglicéridos etoxilados; ésteres grasos etoxilados; ésteres de glicol etoxilados; polietilenglicoles; ésteres de ácidos grasos; ésteres de glicerol; ésteres de glicol; ciertos derivados basados en lanolina; monoglicéridos, diglicéridos y derivados; sulfonatos de olefina; ésteres de fosfato; derivados orgánicos de fósforo; etoxilatos de ácidos grasos fosfonados, etoxilatos de alcoholes grasos fosfonados; polietilenglicoles; polisacáridos poliméricos; ácidos grasos propoxilados y etoxilados; sulfatos y sulfonatos de alquilo y arilo; alquilfenoles etoxilados; sulfosuccinamatos; sulfosuccinatos.

15 La dispersión de ASA puede comprender uno o más compuestos orgánicos catiónicos que tienen un peso molecular promedio en peso de menos de 10.000 o al menos un estabilizador aniónico, o ambos, que es lo más preferente.

20 La dispersión acuosa de ASA puede comprender almidón, por ejemplo en una cantidad tal que la proporción en peso seco de ASA a almidón está comprendida entre 1:0,02 y 1:3, o entre 1:0,05 y 1:0,5, o entre 1:0,1 y 1:0,2. El almidón podría ser de cualquier tipo, tal como almidón aniónico, catiónico, no iónico o anfótero de diversas plantas, incluyendo maíz, patata, trigo, tapioca o sorgo, opcionalmente modificado por enzimas, técnicas de conversión a alta temperatura o química/térmica. En algunas realizaciones, no se incluye almidón en la dispersión de ASA.

25 La dispersión acuosa de ASA puede ser producida de una manera convencional mediante la homogeneización de los ingredientes para obtener una dispersión acuosa. La homogeneización puede ser conseguida en ausencia de fuerzas de alto cizallamiento (condiciones de bajo cizallamiento), por ejemplo, aquellas condiciones de cizallamiento creadas por un dispositivo seleccionado de entre el grupo de bombas centrífugas, mezcladores estáticos en línea, bombas peristálticas y sus combinaciones, pero también pueden aplicarse condiciones de alto cizallamiento (mezcladores rotor-estator, molinos coloidales, homogeneizadores ultrasónicos, etc.). Preferentemente, la temperatura durante la homogeneización es suficientemente alta para que el ASA sea líquido y en la mayoría de los casos es una temperatura adecuada comprendida entre aproximadamente 10 y 30 aproximadamente 100°C, más preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60°C.

35 De esta manera, un procedimiento de la invención puede comprender la dispersión de ASA en agua y opcionalmente otros componentes tales como los descritos anteriormente, por ejemplo al menos un agente tensioactivo, para obtener la dispersión acuosa que comprende ASA y para añadir esa dispersión al componente acuoso tal como se describe en la presente memoria.

Preferentemente, el polímero no iónico, anfótero, catiónico o aniónico se añade como una solución acuosa del mismo. La solución acuosa puede comprender, por ejemplo, del 1 al 60% en peso o del 15 al 30% en peso de al menos dicho un polímero. Es posible preparar dicha una solución acuosa disolviendo un polímero sólido, pero muchos polímeros adecuados están disponibles también comercialmente como soluciones acuosas.

40 El polímero puede ser seleccionado de entre una amplia diversidad de polímeros no iónicos, anfóteros, catiónicos y aniónicos. En algunas realizaciones, el polímero se selecciona de entre polímeros no iónicos, anfóteros y catiónicos.

45 El peso molecular preferente de dicho un polímero depende de su estructura exacta, pero el peso molecular promedio en peso (Mw) es típicamente de 50.000 a 1.000.000 Dalton (tal como se determina en una manera convencional mediante cromatografía de exclusión de tamaño usando poliestirenos como un estándar). Más específicamente, es preferente usar un polímero con un Mw superior a 55.000, por ejemplo superior a 60.000 o superior a 65.000. Cuanto mayor es el Mw, más difícil es el procesamiento del polímero. Por lo tanto, puede ser preferente usar un polímero con un Mw de menos de 900.000, de manera adecuada de menos de 800.000. En algunas realizaciones, el polímero es soluble en agua a un pH < 6 a 25°C.

50 En algunas realizaciones, el polímero es un polímero sintético. En otras realizaciones, el polímero es un polímero natural opcionalmente modificado, tal como almidón opcionalmente modificado. Pueden usarse también mezclas de polímeros sintéticos y naturales. Cabe señalar que el mismo tipo de polímero que se usa como componente (b), es decir, para reducir la formación de depósito, puede ser usado también en la preparación de la dispersión de ASA, pero que, en tal caso, el polímero se añade también por separado al componente acuoso.

- 5 En algunas realizaciones, el polímero se selecciona de entre poliacrilamidas (PAM), por ejemplo de tipo núcleo-envoltura, particularmente con un peso molecular promedio en peso (M_w) de 500.000 a 1.000.000, y particularmente PAM anfótera. Una PAM anfótera adecuada puede contener, por ejemplo, funciones ácido aniónico de ácido itacónico y/o ácido acrílico y grupos nitrógeno cuaternario catiónico (conocidos también como "quat") de (met) acrilato de bencilo quat o (met) acrilato de trimetilo quat.
- Un polímero anfótero, tal como PAM anfótera, puede tener, por ejemplo, una carga neta total (cargas catiónicas menos cargas aniónicas) de 0,1 a 6 o de 0,25 a 3 meq/g, medida mediante titulación de polielectrólito.
- 10 En algunas realizaciones, se usa una PAM catiónica, por ejemplo un polímero lineal, que tiene particularmente un M_w de entre 250.000 y 500.000. Una PAM catiónica puede contener, por ejemplo, grupos derivados de (met) acrilato de bencilo quat o (met) acrilato de trimetilo quat para la función catiónica.
- En algunas realizaciones, el polímero se selecciona de entre al menos uno de entre almidón catiónico, aminas de poliamida o poliaminas.
- Un polímero catiónico, tal como PAM o poliamina, puede tener, por ejemplo, una carga neta total de entre 0,5 y 8 o de entre 1 y 6 meq/g, medida mediante titulación de polielectrólito.
- 15 Un almidón catiónico, puede tener, por ejemplo, una carga neta total de entre el 0,05 y el 0,8 o de entre el 0,25 y el 0,5% en moles de nitrógeno, medida mediante el procedimiento Kjeldahl.
- Muchos polímeros adecuados están disponibles comercialmente, tales como la PAM anfótera Eka® DS 750 de Akzo Nobel y los almidones catiónicos Raisamy® 142 de Chemigate y Vector® SC 20157 de Roquette y la poliamina Eka® ATC 4150 de AkzoNobel.
- 20 El ASA (componente (a)) y el polímero (componente (b)) se añaden al componente acuoso en cantidades adecuadas para proporcionar una composición adecuada para el encolado de superficie cuando se aplica a una banda de papel. La cantidad de ASA en la composición final puede ser, por ejemplo, de entre el 0,005 y el 5% en peso o de entre el 0,05 y el 1% en peso, calculada como ASA seco en toda la composición. La cantidad de polímero (componente (b)) puede ser, por ejemplo, de entre el 0,0005 y el 5% en peso o de entre el 0,005 y el 1% en peso, calculada como polímero seco en toda la composición. La proporción en peso de ASA a polímero usada en la composición final puede ser, por ejemplo, de entre 0,005:1 y 1:0,005 (en base al peso en seco).
- 25 Según la invención, se encontró que los polímeros descritos en la presente memoria pueden ser usados para reducir la cantidad de formación de depósitos cuando el ASA se usa como un agente de encolado de superficie, particularmente cuando se añade al componente acuoso de manera separada al ASA. Entonces, el polímero y el ASA estarán en contacto entre sí sólo durante un corto tiempo antes de ser puestos en contacto con el papel en la prensa de encolado, normalmente menos de 60 minutos o menos de 30 minutos, en la mayoría de los casos menos de 15 minutos o menos de 10 minutos. Esto resulta en un excelente encolado de superficie de papel mientras se minimiza la formación de depósitos sobre la prensa de encolado.
- 30 El equipo de aplicación puede ser parte de una operación continua y, en ese caso, el tiempo indicado debe ser considerado como el tiempo bajo condiciones estables de procedimiento. Además, el tiempo indicado debe considerarse como el tiempo de residencia promedio del ASA y/o el polímero en el equipo de aplicación. En la mayoría de los casos, el componente acuoso, por ejemplo una solución acuosa de almidón de superficie, se hace circular a través del equipo de aplicación y la dispersión de ASA y el polímero se añaden continuamente como corrientes separadas al componente acuoso en circulación para formar la composición de encolado de superficie final aplicada a la banda de papel.
- 35 El equipo de aplicación puede ser parte de una operación continua y, en ese caso, el tiempo indicado debe ser considerado como el tiempo bajo condiciones estables de procedimiento. Además, el tiempo indicado debe considerarse como el tiempo de residencia promedio del ASA y/o el polímero en el equipo de aplicación. En la mayoría de los casos, el componente acuoso, por ejemplo una solución acuosa de almidón de superficie, se hace circular a través del equipo de aplicación y la dispersión de ASA y el polímero se añaden continuamente como corrientes separadas al componente acuoso en circulación para formar la composición de encolado de superficie final aplicada a la banda de papel.
- 40 La invención es aplicable para el tratamiento de superficie de todos los tipos de papel, pero en algunas realizaciones, el papel cuya superficie es tratada no es papel de periódico. Además, la invención es aplicable, por ejemplo, a un procedimiento para la fabricación de productos de papel que están esencialmente libres de blanqueadores ópticos, lo que significa que menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,2% en peso o menos del 0,05% en peso, en base al peso del papel seco, del blanqueador óptico está presente en el papel cuya superficie es tratada según la invención.
- 45 La invención es aplicable para el tratamiento de superficie de todos los tipos de papel, pero en algunas realizaciones, el papel cuya superficie es tratada no es papel de periódico. Además, la invención es aplicable, por ejemplo, a un procedimiento para la fabricación de productos de papel que están esencialmente libres de blanqueadores ópticos, lo que significa que menos del 0,5% en peso, preferentemente menos del 0,2% en peso o menos del 0,05% en peso, en base al peso del papel seco, del blanqueador óptico está presente en el papel cuya superficie es tratada según la invención.
- 50 El término "papel", tal como se usa en la presente memoria pretende incluir no sólo papel, sino todos los tipos de productos basados en celulosa en forma de hoja o de banda continua, incluyendo, por ejemplo, cartón, basados en fibras de papel reciclado. Sin embargo, la invención es particularmente ventajosa para la preparación de papel fino, que incluye papel gráfico a ser usado en todo tipo de procedimientos de impresión, tales como impresión por chorro de tinta, impresión láser, copia, etc. Más específicamente, los papeles finos son hojas de impresión y de escritura basadas principalmente en pulpa química. Normalmente, el contenido de pulpa mecánica es menor del 10% en peso y la cantidad de cargas está comprendida en el intervalo del 5 al 25% en peso en base al peso seco

del papel. El procedimiento de encolado de superficie de la invención es de particular interés para la fabricación de cartón de revestimiento y papel fino con encolado de superficie.

Con la excepción de la información en los ejemplos, o cuando se indique lo contrario, todos los números o expresiones que se refieren a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares, usados en la especificación y en las reivindicaciones deben considerarse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Además, cuando se divulgan intervalos numéricos, los mismos pretenden ser intervalos continuos que incluyen cada valor entre el valor máximo y el valor mínimo, tal como se presentan. Las palabras "seco" y "secado", tal como se usan en la presente memoria, tienen su significado convencional, que indica que el producto en cuestión debe ser tomado sin agua (residual).

Aunque no es necesario, puede ser beneficioso incluir uno o más agentes de encolado de celulosa, no reactivos, convencionales en la composición de encolado de superficie, o añadirlos por separado. El uso de agentes de encolado de celulosa no reactivos resulta generalmente en una mejor adherencia de tóner, poco o ningún efecto sobre el coeficiente de fricción, ningún efecto o un efecto mejorado sobre la conversión a alta velocidad, y ninguna reversión de encolado en comparación con los agentes de encolado reactivos. Sin embargo, son menos eficientes en el encolado que los agentes de encolado de celulosa reactivos.

Si se usa, la proporción en peso entre el ASA y el agente de encolado de celulosa no reactivo está comprendida preferentemente entre aproximadamente 1:99 y aproximadamente 99:1, más preferentemente entre aproximadamente 1:9 y aproximadamente 9:1. Un agente de encolado de celulosa no reactivo puede ser añadido por separado al componente acuoso o puede ser incluido en la dispersión acuosa de ASA, por ejemplo, en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 50% en peso o entre el 0,5 y el 50% en peso en base a toda la composición. Los ejemplos de dichos agentes de encolado adicionales opcionales incluyen copolímeros de estireno con monómeros de vinilo tales como anhídrido maleico, ácido acrílico y sus ésteres de alquilo, acrilamida, etc., tales como los descritos por ejemplo, en las patentes US N° 6426381, 5672392 y 6835767, y en las publicaciones de solicitud de patente US N° 2009/0139675 y 2010/0016478.

Normalmente, los agentes de encolado de celulosa no reactivos son materiales poliméricos que tienen un peso molecular M_w mayor de 1.500. Preferentemente, el peso molecular es mayor de 5.000 y, más preferentemente, mayor de 10.000. Los agentes de encolado de celulosa no reactivos adecuados son materiales poliméricos que tienen preferentemente un peso molecular promedio en peso mayor de 50.000. En la mayoría de los casos, el peso molecular puede ser de hasta 5.000.000.

Los agentes de encolado no reactivos basados en agua adecuados incluyen dispersiones de polímeros aniónicos que comprenden al menos un monómero que contiene al menos un grupo carboxilo. Estos polímeros incluyen copolímeros de estireno o estirenos sustituidos con monómeros de vinilo que contienen grupos carboxilo. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen, pero no se limitan a, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico. También incluyen las formas parcialmente esterificadas de dichos copolímeros. Los ejemplos de formulaciones de polímero adecuadas son resinas de estireno/anhídrido maleico y sus homólogos parcialmente esterificados. Los ejemplos de agentes de encolado poliméricos de celulosa no reactivos para su uso en la invención son resinas de estireno/anhídrido maleico.

Otros ejemplos de agentes de encolado no reactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de estireno o estirenos sustituidos con monómeros de vinilo. Los ejemplos de dichos monómeros de vinilo incluyen, pero no se limitan a, anhídrido maleico, ácido acrílico o sus ésteres de alquilo, ácido metacrílico o sus ésteres de alquilo, ácido itacónico, divinilbenceno, acrilamida, acrilonitrilo, ciclopentadieno y sus mezclas. También están incluidos poliuretanos y copolímeros de etileno con comonómeros tales como acetato de vinilo, ácido acrílico y ácido metacrílico. Los polímeros insolubles en agua preferentes son copolímeros realizados a partir de monómeros que comprenden estireno o estireno sustituido, acrilato o metacrilato de alquilo y ácido carboxílico etilénicamente insaturado, donde el estireno o estireno sustituido se selecciona de entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, tolueno de vinilo y sus mezclas, donde el grupo alquilo del acrilato o metacrilato de alquilo contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono y donde el ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o anhídrido, ácido fumárico, ácido itacónico y sus mezclas. Los polímeros particularmente adecuados incluyen copolímeros de estireno o estirenos sustituidos con al menos otro tipo de monómeros etilénicamente insaturados, que comprenden preferentemente monómeros que contienen uno o más grupos carboxilo. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, así como ésteres, amidas y nitrilo de los mismos, de entre los cuales los ésteres son particularmente preferentes. Los ésteres preferentes son ésteres de alquilo en los que el grupo alquilo tiene preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono. Particularmente preferentes son los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico. Los ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo y 2-butilo. Una mezcla de al menos dos acrilatos o metacrilatos de butilo isoméricos, tales como acrilato o metacrilato de n-butilo y t-butilo es

particularmente preferente. Los monómeros descritos anteriormente también pueden ser co-polimerizados con otros monómeros etilénicamente insaturados.

5 En algunas realizaciones, el agente de encolado de celulosa no reactivo es un copolímero obtenido a partir de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80% en peso, preferentemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70% en peso de estireno o estireno sustituido, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80% en peso, preferentemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70% en peso de acrilato o metacrilato de alquilo, y del 0 a aproximadamente el 15% en peso, preferentemente del 0 a aproximadamente el 10% en peso de otros monómeros etilénicamente insaturados.

10 Cabe señalar que puede usarse también un agente de encolado de celulosa reactivo adicional en combinación con el ASA. Por ejemplo, si se desea, puede usarse dímero de alquil ceteno convencional. Dichos agentes de encolado reactivos adicionales pueden ser añadidos por separado o con el ASA.

15 Tal como se ha indicado, el Ca^{2+} presente en las composiciones de encolado de superficie influye sobre la velocidad y la cantidad de formación de depósitos. Típicamente, el Ca^{2+} está presente en la pulpa de papel y es concentrado en el producto de papel cuando es secado (parcialmente) en etapas antes de que el agente de encolado de superficie sea suministrado a la banda de papel. Entonces, también estará presente en el agua que se usa en la preparación de las diversas formulaciones, tales como uno o más de entre la dispersión de ASA, la formulación de polímero y el componente acuoso al cual se añaden el ASA y el polímero. Por consiguiente, en condiciones estables, la composición de encolado de superficie puede comprender hasta aproximadamente la cantidad máxima de Ca^{2+} que se disolverá en dicha composición en las condiciones imperantes durante la aplicación a la banda de papel. Las concentraciones típicas de Ca^{2+} en la composición de encolado de superficie pueden estar comprendidas, por ejemplo, entre 1 y 1, 000 mg/litro, tal como entre 5 y 200 mg/litro o entre 5 y 100 mg/litro. Con esos niveles típicos de iones de calcio, los problemas de formación de depósitos son particularmente graves cuando el ASA se usa como un agente de encolado de superficie. Por consiguiente, en algunas realizaciones de la invención, la composición de encolado de superficie, por ejemplo una solución de prensa de encolado, en condiciones estables, tiene un nivel de Ca^{2+} superior a 5 mg/litro, o superior a 20 mg/litro.

25 Tal como se ha indicado, el pH de la composición de encolado de la superficie puede influir sobre la velocidad y la cantidad de formación de depósitos. Típicamente, el pH es dependiente del pH de la pulpa de papel, del agua de dilución, la calidad del almidón y otros ingredientes usados. Típicamente, los valores para el pH pueden estar comprendidos, por ejemplo, entre 4 y 8, frecuentemente entre 5 y 7. En el procedimiento según la invención, la composición de encolado de superficie, en condiciones estables y cuando contiene todos los aditivos, tiene preferentemente un pH inferior a 8 o inferior a 7, más preferentemente inferior a 6 o incluso inferior a 5. En la mayoría de los casos, el pH será mayor que 1.

30 La composición de encolado de superficie de la invención, o cualquiera de los componentes usados para preparar la composición, puede contener aditivos convencionales adicionales para agentes de encolado de superficie, tales como uno o más de entre biocidas, insolubilizadores, antiespumantes, agentes de reticulación, tales como compuestos inorgánicos tales como compuestos de aluminio o de circonio, estabilizadores, agentes brillantadores ópticos, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 2% en peso de la cantidad de papel producido, pigmentos (por ejemplo, creta, carbonato de calcio precipitado, caolín, dióxido de titanio, sulfato de bario o yeso), por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 15 g/m² de papel producido.

35 La composición de encolado de superficie puede ser aplicada a la banda de papel por medio de cualquier equipo adecuado, tal como diversos tipos de prensas de encolado, normalmente posicionadas cerca del final de un procedimiento de fabricación de papel. Típicamente, una prensa de encolado está diseñada para comprender una prensa de dos rodillos en la que la banda de papel se desplaza entre los rodillos, por ejemplo, con un sistema de presión hidráulico o neumático. Puede usarse cualquier prensa de encolado convencional en la presente invención y sus ejemplos incluyen prensas de encolado de tipo "puddle" (denominadas también prensas de encolado de tipo "pond"), prensas de encolado de película y prensas de encolado de tipo "gate-roll". Opcionalmente, la banda de papel se recubre primero con la composición de encolado de superficie seguido del prensado. Después de la aplicación de la composición de encolado de superficie, normalmente la banda de papel es secada utilizando cualquiera de los procedimientos de secado convencionales bien conocidos en la técnica, para obtener un producto de papel deseado.

40 Por ejemplo, la cantidad de composición de encolado de superficie transferida a la banda de papel puede ser tal que el papel con encolado de superficie contendrá del 0,001, preferentemente más del 0,01, más preferentemente más del 0,05% en peso, hasta menos del 50, preferentemente menos del 30, más preferentemente menos del 20% en peso, de ASA a partir de la composición de encolado de superficie, expresada como la cantidad de ASA en seco

de la composición en el papel seco final.

5 Cabe señalar que también pueden aplicarse, opcionalmente, revestimientos de papel a la superficie del papel, pero que dichos revestimientos de papel tienen una función y una composición completamente diferentes a los encolados de superficie. Las composiciones de revestimiento de papel tienen viscosidades mucho más altas que las composiciones de encolado de superficie y, de esta manera, no pueden ser aplicadas fácilmente mediante una prensa de encolado en una máquina de papel típica. Los revestimientos de papel contienen pigmento a niveles de 3 a 20 veces mayores que los de un aglutinante polimérico; mientras que en los pigmentos de encolado de superficie típicos generalmente no están presentes, aunque pueden ser usados opcionalmente en baja cantidad. Si se usan pigmentos, la cantidad de los mismos puede estar, por ejemplo, a niveles del 0 al 50% en peso o del 0 al 30% en peso del nivel total de sólidos de la composición acuosa de encolado de superficie.

10 La invención se describirá ahora adicionalmente en conexión con los ejemplos siguientes que, sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso.

Ejemplos

15 En los ejemplos presentados a continuación se realizó una investigación sobre la influencia de un polímero sobre la formación de depósitos en una prensa de encolado cuando se usó una formulación ASA.

20 En los ensayos se usó una prensa de encolado de laboratorio Einlehner modificada (transferencia de barra vertical) con una pistola de aire caliente. La temperatura del aire caliente era de aproximadamente 75°C. La prensa de encolado estaba equipada con un bucle de circulación de prensa de encolado con un caudal de ~500 ml por minuto. El rodillo superior de la prensa de encolado se protegió/revistió con la película de plástico, se fijó con cinta adhesiva (Tesa® de Beiersdorf). El peso de la película de plástico secada no tratada se midió antes de su uso.

25 Para los estudios de formación de depósitos, no se trató ningún papel, pero la película de plástico se usó para simular una corriente de papel. Esto significa que en estos ensayos no hubo recogida real de la formulación por el papel, las formulaciones permanecieron en el lecho durante hasta una hora, lo que simula las condiciones reales de estado estacionario. La película de plástico usada para simular el papel era una película de plástico como la usada para las máquinas copiadoras láser suministradas por VIP (número de material 1200019).

Se usaron los materiales siguientes para preparar las composiciones de encolado de superficie:

Almidón de patata oxidado para el almidón de superficie (Perfectamyl® P 255 SH de Avebe)

ASA (Eka® SA 220, de AkzoNobel)

30 Cloruro de calcio, anhidro en polvo (de Merck)

Tensioactivo etoxilato de alcohol graso fosfonado (Servoxyl® 99 de Degussa)

Poliacrilamida anfótera (Eka® DS 750 de Akzo Nobel, suministrada como una solución acuosa al 30% en peso)

35 Polímero de almidón catiónico (Vector® SC 20157 de Roquette, suministrado como una solución acuosa al 20% en peso)

Polímero de almidón catiónico (Raisamyl® 142 de Chemigate), disuelto en agua a una solución del 5% en peso antes de su uso.

40 Se preparó una solución de almidón de superficie mediante una degradación usando condiciones de cocción a una temperatura de 95°C durante 45 minutos a una concentración del 22% en peso. Más tarde, el almidón se disolvió a una concentración final del 7% en peso. El agua usada se trató con cloruro de calcio con el fin de obtener los niveles de calcio objetivo en el líquido final de la prensa de encolado, que imitan las condiciones típicas del procedimiento comercial. Se presenta la concentración de Ca^{2+} real.

45 ASA se dispersó en agua junto con un tensioactivo de etoxilato de alcohol graso fosfonado en una cantidad del 1% en peso de tensioactivo en base al peso del ASA. Se usó una licuadora de cocina doméstica Waring® (modelo HGBPWTG4, tipo 8010EG) a alta velocidad para preparar la dispersión a 15°C. El valor d_{50} del tamaño de partícula de la emulsión del ASA dispersado resultante era inferior a 2 μm , según se mide mediante dispersión de luz. La concentración final de ASA era del 7,5% en peso.

Inmediatamente antes del ensayo, 14,5 g de dispersión de ASA se mezclaron con una solución de 800 g de

almidón de superficie (7% en peso de sólidos), que se mezclaron previamente con una solución acuosa del polímero bajo ensayo, para obtener una composición de encolado de superficie (conocida también como líquido de prensa de encolado) y la temperatura de la composición se ajustó a 55°C. El líquido de prensa de encolado se introdujo en el circuito de circulación de la prensa de encolado. Debido a que el Ca^{2+} influye en la formación de depósitos, la cantidad de Ca^{2+} se controló mediante la adición de CaCl_2 . A menos que se indique lo contrario, los niveles de calcio se mantuvieron a 714 mg de Ca^{2+}/l mediante la adición de la cantidad apropiada de CaCl_2 . El pH se ajustó a 6,0, o el valor indicado mediante el uso de una solución de hidróxido de amonio (1 N). El pH se controló de manera permanente en el valor objetivo mediante el uso de un equipo de titulación automático de dosificación de solución de hidróxido de amonio (1 N). La temperatura se controló a 55-60°C durante el período de ensayo. El período de ensayo fue de 1 hora. Los depósitos se formaron sobre la lámina de plástico, que se eliminaron después del final del período de ensayo, se secaron y el peso se midió de nuevo para determinar la cantidad de depósitos formados.

En un primer ensayo no se usó ningún polímero y la cantidad de depósito encontrado era inaceptablemente alta (> 1 g). Se encontró que la adición de un polímero de la invención disminuyó las deposiciones sobre la prensa de encolado y la sección de secado posterior.

En las tablas siguientes se presenta la cantidad de depósitos cuando se usaron un agente de encolado de superficie ASA reactivo y un polímero. El ensayo se realizó a dos valores de pH. En los experimentos comparativos el ASA se dispersó en una solución acuosa del polímero y, a continuación, la dispersión resultante se añadió a la solución de almidón de superficie, en cantidades correspondientes a las cantidades cuando la dispersión de ASA y el polímero se añadieron por separado a la solución de almidón de superficie.

En los ejemplos 1 -2 siguientes, la proporción en peso de ASA a polímero (Eka® DS 750) era de 1:0,25 (en base al peso en seco). El tamaño de las gotitas/partículas de todas las dispersiones era de 2-4 micrómetros.

Ejemplo	pH	Depósitos formados (mg)
Ej 1	4-5	25
Ej. comparativo 1	4-5	38
Ej 2	6	79
Ej. comparativo 2	6	100

Los datos muestran usando los mismos productos químicos, el experimento según la invención en el que el ASA y el polímero se añadieron por separado a la solución de almidón de superficie muestra resultados mucho mejores que los ejemplos comparativos en los que el ASA se emulsionó en la solución de polímero.

En los ejemplos 3-4 siguientes, la proporción en peso de ASA a polímero (Vector® SC 20157) era de 1:0,5 (en base al peso en seco). El tamaño de las gotitas/partículas de todas las dispersiones era de 2-4 micrómetros.

Ejemplo	pH	Depósitos formados (mg)
Ej 3	4-5	58
Ej. comparativo 3	4-5	104
Ej 4	6	88
Ej. comparativo 4	6	143

En los ejemplos 5-6 siguientes, la proporción en peso de ASA a polímero (Raisamyl® 142) era (en base al peso seco). El valor d50 del tamaño de las gotas/partículas de todas las dispersiones era de 2-4 micrómetros.

Ejemplo	pH	Nivel de polímero (expresado como porcentaje de polímero (seco) en ASA (seco))	Depósitos formados (mg)
---------	----	--	-------------------------

ES 2 478 492 T3

Ej 5	6	25	335
Ej comparativo 5	6	25	927
Ej 6	6	50	51
Ej comparativo 6	6	50	656

5 Una vez más, los resultados muestran que los polímeros podrían ser usados para reducir la formación de depósitos y que se formaron menos depósitos cuando la formulación de polímero se añadió por separado a la prensa de encolado en comparación con una situación en la que el ASA se disolvió/dispersó en la solución/dispersión de polímero, usando los mismos productos químicos y las mismas condiciones. Además, el hecho de que se forman menos depósitos muestra que una composición preparada mediante la adición por separado de ASA y polímero tiene propiedades diferentes en comparación con una composición en la que el ASA ha sido dispersado en una solución de polímero.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición de encolado de superficie que comprende la adición por separado de un componente acuoso que es una solución acuosa que comprende almidón y al menos el 80% en peso de agua:
- 5 (a) una dispersión acuosa que comprende un anhídrido alquenilsuccínico (ASA); y,
- (b) un polímero no iónico, anfótero, catiónico o aniónico.
2. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que el almidón es almidón aniónico, anfótero o no iónico.
3. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la solución acuosa comprende del 3 al 19% en peso de almidón.
- 10 4. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 -3, en el que el polímero no iónico, anfótero, catiónico o aniónico se añade como una solución acuosa del mismo.
5. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 -4, en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero es de 50.000 a 1.000.000 Dalton.
- 15 6. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 -5, en el que el polímero es soluble en agua a un pH < 6 a 25°C.
7. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 -6, en el que el polímero es seleccionado entre el grupo que consiste en poliacrilamidas anfóteras (PAM), poliacrilamidas catiónicas, almidones catiónicos, aminas de poliamida y poliaminas.
- 20 8. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el polímero es un polímero anfótero que tiene una carga neta total de 0,1 a 6 meq/g.
9. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 -8, en el que la PAM anfótera contiene funciones ácido aniónico de ácido itacónico y/o ácido acrílico y grupos nitrógeno cuaternarios catiónicos de (met) acrilato de bencilo quat o (met) acrilato de trimetilo quat.
- 25 10. Una composición de encolado de superficie obtenible mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
11. Procedimiento de tratamiento de superficie de una banda continua de papel, que comprende las etapas de preparación de una composición de encolado de superficie según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y la aplicación de dicha composición de encolado de superficie a la superficie de la banda continua de papel.
- 30 12. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 11, en el que el componente acuoso está circulando a través de un equipo de aplicación y la dispersión de ASA y el polímero se añaden continuamente como corrientes separadas al componente acuoso en circulación para formar la composición de encolado de superficie final aplicada a la banda continua de papel.
- 35 13. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que la composición de encolado de superficie, en condiciones estables, tiene un nivel de Ca²⁺ superior a 5 mg/l.
14. Procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que la composición de encolado de superficie, en condiciones estables, tiene un pH inferior a 8.