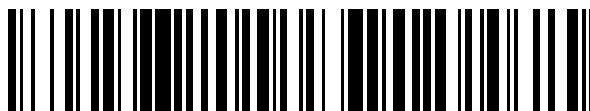


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 691**

51 Int. Cl.:

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 17/54 (2006.01)

D21H 17/29 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2005 E 05819674 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 1828481**

54 Título: **Papeles con un alto contenido de cargas y una elevada resistencia a la tracción en seco**

30 Prioridad:

17.12.2004 DE 102004061605

12.05.2005 DE 102005022799

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

22.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**ESSER, ANTON;
HÄHNLE, HANS-JOACHIM y
VON VADKERTHY, TIBOR ADALBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 554 691 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

Papeles con un alto contenido de cargas y una elevada resistencia a la tracción en seco

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papeles con un alto contenido de carga y una alta resistencia a la tracción en seco.

5 En la fabricación de papel, a la suspensión de fibras se le añaden numerosos productos auxiliares para el papel. Por ejemplo, a la suspensión de fibras se le añaden cargas, lo cual resulta particularmente ventajoso cuando las cargas son más baratas que la materia de fibras. En este caso la adición, o el incremento en la adición, de cargas conduce a una reducción en el porcentaje de fibra y, con ello, a una reducción de los costes de fabricación del papel. Los papeles que contienen cargas, o los papeles con un contenido de carga particularmente elevado, se pueden secar con mayor facilidad que los papeles que no contienen cargas o que tienen un contenido de carga más bajo. A consecuencia de ello, la máquinas papeleras pueden funcionar a mayor velocidad y con un menor consumo de vapor, lo cual tanto aumenta la productividad como reduce los costes.

10 Al fabricar papeles que contienen cargas, la suspensión de cargas se añade a la suspensión de fibras antes de que ésta se lleve al moldeador de la máquina papeleras. Por regla general, a la suspensión de carga/fibras se le añade un agente de retención o un sistema de agentes de retención a fin de retener la máxima cantidad posible de carga en la hoja de papel. La adición de carga al papel brinda al fabricante la posibilidad de conseguir numerosas mejoras en las características de las hojas. Entre ellas se encuentran propiedades tales como opacidad, blanco, háptica y capacidad de impresión.

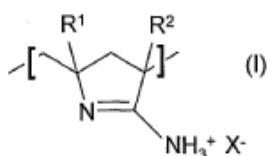
15 Sin embargo, la adición de cargas a la suspensión de fibras lleva consigo también desventajas que solo parcialmente se pueden compensar añadiendo más agentes auxiliares del papel. Para un gramaje dado hay límites en lo que respecta a la cantidad de carga que puede usarse. Las características de resistencia del papel son normalmente los parámetros más importantes. También desempeñan aquí un papel otros factores tales como retención de la carga, deshidratación de la suspensión de material de papel así como un eventual aumento de la necesidad de productos químicos en la retención y el encolado.

20 La pérdida de características de resistencia de los papeles puede compensarse en algunos casos de manera total o parcial mediante el uso de compactadores en húmedo y en seco. Un modo habitual de proceder aquí es la adición al material de papel de almidón catiónico como compactador en seco. Se usan igualmente compactadores sintéticos en seco y en húmedo, por ej. a base de poliacrilamidas catiónicas o aniónicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos la cantidad incorporada y el efecto compactador son limitados. En igual medida, también el efecto compactador con respecto a la pérdida de resistencia viene limitado por el aumento de las cargas y, con ello, también el incremento de carga perfectamente realizable. Además de esto, no todas las características de resistencia aumentan en igual medida al usar compactadores en seco, y en muchos casos solo lo hacen de un modo insuficiente. Un ejemplo importante de esto es la resistencia al desgarro, que al usar almidón o compactadores sintéticos en seco apenas resulta afectado en comparación con otros parámetros de resistencia. Por el contrario, el aumento del contenido de cargas en el papel tiene por lo general una influencia muy negativa sobre la resistencia al desgarro.

25 Otras características importantes son el espesor y la rigidez del papel. El aumento del contenido de carga conduce, para un mismo gramaje, a una disminución de la densidad del papel y del grosor de la hoja de papel. Esto último da lugar a una considerable disminución de la resistencia del papel. Esta disminución de la resistencia no se puede compensar en muchos casos solo mediante el uso de compactadores en seco. A menudo son necesarias medidas adicionales tales como, por ejemplo, la reducción de la presión mecánica en la parte de prensa de las calandras de satinado, en las calandras o en la parte seca de la máquina papeleras. Esto último compensa total o parcialmente la pérdida de grosor por el aumento de la carga.

30 En la literatura se describen algunos sistemas de carga. Del documento WO 01/86067 se conoce la modificación de cargas con polímeros hidrófobos, revistiéndose las partículas de carga con los polímeros hidrófobos. Los polímeros hidrófobos según el documento WO 01/86067 contienen almidón. Los papeles fabricados de este modo presentan características mejoradas, tales como la resistencia en húmedo.

35 Del documento JP-A 08059740 se sabe que a las suspensiones acuosas de partículas inorgánicas se les añaden polímeros hidrosolubles anfóteros, adsorbiéndose al menos una parte de los polímeros sobre la superficie de carga. Los polímeros anfóteros se fabrican preferentemente mediante hidrólisis de copolímeros a partir de N-vinilformamida, acrilonitrilo y ácido acrílico en presencia de ácidos. Contienen del 20 al 90 % en moles de unidades de amidina de la estructura

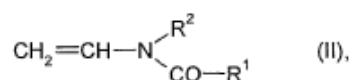


en la que cada uno de R¹ y R² significan H o un grupo metilo y X- un anión. Las suspensiones de cargas tratadas con polímeros de este tipo se añaden al material de papel en la fabricación de papeles que contienen cargas. El tratamiento con cargas conduce a una mejora de la deshidratación del material de papel y produce además una mejora de la retención de cargas.

- 5 En el documento US-A 2002/0088579 se describe el tratamiento previo de cargas inorgánicas con polímeros (zwitteriónicos) catiónicos, aniónicos y anfóteros. El tratamiento consiste en cualquier caso en dos etapas. Se recomienda primero el tratamiento con un polímero catiónico y, a continuación, el tratamiento con un polímero aniónico. En pasos posteriores se pueden adsorber de manera alternante nuevos polímeros catiónicos y aniónicos. Las suspensiones acuosas con las partículas de carga previamente tratadas se añaden al material de papel durante la fabricación de papel que contiene cargas. El tratamiento con cargas conduce a una mejora de distintas características de resistencia del papel secado.

10 El documento WO 04/087818 describe suspensiones acuosas con cargas finamente divididas que están revestidas de polímeros, al menos parcialmente, y que pueden obtenerse mediante el tratamiento de suspensiones acuosas de cargas finamente divididas con al menos un copolímero anfótero hidrosoluble, que puede obtenerse mediante la copolimerización de

- 15 a) al menos una amida de ácido N-vinilcarboxílico de fórmula



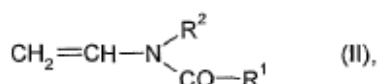
en la que significan R¹, R² = H o alquilo C₁ a C₆,

- 20 b) al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio y dado el caso
- c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados que están libres de grupos nitrilo, y dado el caso
- d) compuestos que presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula,

y a continuación disociación parcial o completa de los grupos -CO-R¹ de los monómeros II polymerizados en el copolímero.

- 25 Del documento DE 103 34 133 A1 se conocen composiciones acuosas que comprenden al menos una carga finamente dividida y al menos un copolímero anfótero hidrosoluble, que puede obtenerse copolimerizando una mezcla de monómeros, que contienen

al menos una amida de N-vinilcarboxílico de fórmula general



- 30 en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan H o alquilo C₁ a C₆,
- b) al menos un monómero que se selecciona entre ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos, ésteres de ácido fosfórico y sus derivados,
- c) dado el caso al menos un monómero que se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, sus sales y sus anhídridos de ácido dicarboxílico,
- 35 d) dado el caso al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que es distinto de los componentes a) a c), que está libre de grupos nitrilo, y
- e) dado el caso al menos un compuesto que presenta en la molécula al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados,

40 con la condición de que la mezcla de monómeros contenga al menos un monómero b) o c) con al menos un grupo ácido libre y/o un grupo ácido en forma de sal, y a continuación hidrólisis parcial o total de los grupos -CO-R¹ de los monómeros polymerizados en el copolímero.

45 El documento US 6033524 A desvela un procedimiento para la fabricación de papel en presencia de una suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas, estando las cargas finamente divididas recubiertas de un copolímero y añadiéndose a la suspensión de fibras, antes de la formación de la hoja, además de la suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas un polímero catiónico.

Todos los sistemas de cargas conocidos en la literatura tienen en común que con ellos pueden fabricarse papeles con un contenido de cargas limitado. Además, las propiedades típicas del papel tales como la resistencia a la tracción en seco son mejorables.

5 Por consiguiente existía el objetivo de facilitar un procedimiento para la fabricación de papel con un alto contenido de cargas y una elevada resistencia a la tracción en seco. Los papeles fabricados con él deben caracterizarse por unas propiedades mejoradas en el aspecto de la técnica aplicada, en especial las características de resistencia del papel secado. Entre ellas se cuentan buenas longitudes de rotura en seco, resistencia al desgarro, resistencia a la flexión así como resistencia interior. Los papeles fabricados deberán presentar, además, un contenido de cargas superior al conocido en el estado de la técnica.

10 El objetivo se consiguió mediante un procedimiento de fabricación de papel, cartulina y cartón en presencia de una suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas, estando las cargas finamente divididas recubiertas, al menos en parte, de copolímeros anfóteros hidrosolubles, añadiéndose a la suspensión de fibras, antes de la formación de la hoja, además de la suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas al menos un polímero catiónico y/o anfótero que como elemento estructural no contiene ningún éster de ácido carboxílico insaturado con aminoalcoholes cuaternizados.

15 Se entiende por componentes que contienen cargas finamente divididas en el sentido de la presente invención tanto cargas finamente divididas solas, es decir, en forma pura o como la llamada carga fresca, como también materiales que contienen cargas finamente divididas tales como los llamados recortes de papel estucado, así como mezclas de cualquier composición.

La incorporación de la suspensión acuosa de los componentes que contienen cargas finamente divididas a la suspensión de fibras se realiza, por lo general, antes de llevar esta última al moldeador de la máquina papelera.

20 La incorporación de los polímeros catiónicos o anfóteros puede tener lugar en diversas partes del proceso de fabricación de papel. Es imaginable la adición en la zona del material espeso, pero también hacerlo al material diluido de la suspensión de fibras. También es posible añadirlo por partes en diferentes etapas del proceso de fabricación.

25 No obstante, es preferible añadir a la suspensión de fibras el al menos un polímero catiónico y/o anfótero directamente después de la adición de la suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas. Directamente significa que entre la incorporación de los componentes no hay ningún otro paso de procedimiento, es decir, que no se añaden más agentes auxiliares del papel o, por ejemplo, no se aplican fuerzas de cizallamiento a la suspensión.

30 El polímero catiónico y/o anfótero no contiene elementos estructurales de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, como por ejemplo ácidos carboxílicos C₃-C₈, con aminoalcoholes cuaternizados, por ejemplo N,N,N-trimetilamonioetanol.

El polímero catiónico y/o anfótero se selecciona de

- homopolímeros y copolímeros de vinilimidazoles, dialilalquilaminas y alildialquilaminas, usándose estos monómeros en forma neutra, como sales de ácidos o en forma cuaternizada,
- homopolímeros y copolímeros de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con N,N-dialquilaminoalcoholes o N-alquilaminoalcoholes, usándose estos monómeros en forma neutra o como sales de ácidos,
- homopolímeros y copolímeros de amidas de ácidos carboxílicos insaturados con N,N-dialquildiaminas o N-alquilaminas, usándose estos monómeros en forma neutra, como sales de ácidos o en forma cuaternizada,
- productos de condensación de epiclorhidrina o bisepóxidos con dialquilaminas o de poliamidoaminas,
- polietileniminas,
- productos de injerto de etileniminas sobre amidoaminas o poliaminas,
- almidones catiónicos y/o
- polímeros que contienen unidades de vinilamina.

45 Los homopolímeros y copolímeros de vinilimidazoles, dialilalquilaminas y grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, y alildialquilaminas con grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, pudiendo ser los grupos alquilo iguales o diferentes, usándose estos monómeros en forma neutra, como sales de ácidos o en forma cuaternizada, se basan normalmente en los monómeros N-vinilimidazol, cloruro de dimetildialilamonio y dimetilalilamina.

50 Los homopolímeros y copolímeros de ésteres de ácidos, carboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de carbono con N,N-dialquilaminoalcoholes con grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, pudiendo ser los grupos alquilo iguales o diferentes, o N-alquilaminoalcoholes con grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, usándose estos monómeros en forma neutra o como sales de ácidos, se basan por ejemplo en ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con N,N-dimetilaminoetilamina.

55 Los homopolímeros y copolímeros de amidas de ácidos carboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de carbono con N,N-dialquilaminas con grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, pudiendo ser los grupos alquilo iguales o diferentes, o N-alquildiaminas con grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, usándose estos monómeros en forma neutra, como sales de ácidos o en forma cuaternizada, se basan por ejemplo en amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico con N,N-dimetilaminoetilamina, 3-(N,N-dimetilaminio)-propilamina o 3-(N,N-trimetilamonio)-propilamina.

Se pueden usar igualmente productos de condensación de epíclorhidrina o bisepóxidos con dialquilaminas con grupos alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, pudiendo ser los grupos alquilo iguales o diferentes, o poliamidoaminas. Representantes típicos son por ejemplo Catiofast® PR 8153 y Catiofast® PR 8154 de la BASF Aktiengesellschaft, que se usan habitualmente como fijadores en la industria papelera.

5 Polietileniminas se desvelan en el documento WO 97/25367 y en la bibliografía allí citada.

Productos de injerto de etileniminas sobre amidoaminas o poliaminas son, por ejemplo, los productos de condensación que contienen nitrógeno descritos en la solicitud de patente alemana DE 24 34 816.

10 Almidones catiónicos se describen por ejemplo en Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate (Almidones y derivados de almidón), Behr's Verlag, Hamburgo, 1984. Se trata por ejemplo de almidón de patata, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de tapioca, almidón de sagú, almidón de mandioca y almidón de centeno. Estos almidones se hacen reaccionar, por ej., con cloruro de 2,3-(epoxi)-propiltrimetilamonio.

15 Se conocen polímeros que contienen unidades de vinilamina, tal como se usan en el sentido de la presente invención, véase los documentos US 4,421,602, US 5,334,287, EP-A 216 387, US 5,981,689, WO 00/63295, US 6,121,409 y US 6,132,558. Se fabrican mediante hidrólisis de polímeros de cadena abierta de unidades de amida-ácido N-vinilcarboxílico. Estos polímeros se pueden obtener, por ej., mediante polimerización de N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida y N-vinilpropionamida. Los citados monómeros pueden polimerizarse solos o junto con otros monómeros. Se prefiere N-vinil-formamida.

20 Como monómeros monoetilénicamente insaturados que se copolimerizan con las amidas de ácido N-vinilcarboxílico se consideran todos los compuestos que pueden copolimerizarse con ellas. Ejemplos de este tipo son los vinilésteres de ácidos carboxílicos saturados de 1 a 6 átomos de carbono tales como vinilformiato, vinilacetato, N-vinilpirrolidona, vinilpropionato y vinilbutirato, y vinilésteres tales como alquilviniléter de C₁ a C₆, por ej. metil- o etilviniléter. Otros comonómeros adecuados son ésteres de alcoholes, por ejemplo con 1 a 6 átomos de carbono, amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos de C₃ a C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, etilmetacrilato y dimetilester del ácido maleico, acrilamida y metacrilamida, así como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

30 Otros ésteres de ácido carboxílico adecuados se derivan de glicoles o de polialquilenglicoles respectivamente, esterificándose en cada caso solo un grupo OH, por ej. hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilmetacrilato así como monoésteres de ácido acrílico de polialquilenglicoles con una masa molar de 500 a 10.000. Otros comonómeros adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes como por ejemplo dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminopropilacrilato, dietilaminobutilacrilato y dietilaminobutilacrilato. Los acrilatos básicos pueden liberarse en forma de bases libres, de sales con ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, de sales con ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácidos sulfónicos, o en forma cuaternizada. Agentes de cuaternización adecuados son, por

35 ejemplo, dimetilsulfato, dietilsulfato, cloruro de metilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo.

40 Otros comonómeros adecuados son amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilamida, metacrilamida así como N-alquilmono- y diamidas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con restos alquilo de 1 a 6 átomos de C, por ej. N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida y terc-butilacrilamida así como (met)acrilamidas básicas, como por ej. dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida, dietilaminoetilmetacrilamida, dietilaminopropilacrilamida, dietilaminopropilmetacrilamida y dietilaminopropilmetacrilamida.

45 Además, como comonómeros son adecuados N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-vinilimidazol así como N-vinilimidazoles sustituidos como por ej. N-vinil-2-metilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, N-vinil-5-metilimidazol, N-vinil-2-etilimidazol y N-vinilimidazolinas tales como N-vinilimidazolina, N-vinil-2-metilimidazolina y N-vinil-2-etilimidazolina. Los N-vinilimidazoles y las N-vinilimidazolinas, además de en forma de bases libres se usan también en forma neutralizada con ácidos minerales o ácidos orgánicos o en forma cuaternizada, realizándose la cuaternización de manera preferente con dimetilsulfato, dietilsulfato, cloruro de metilo o cloruro de bencilo. Se consideran también halogenuros de dialildialquilamonio como por ej. cloruro de dialildimetilamonio.

Los copolímeros contienen por ejemplo

- del 95 al 5 % en moles, preferentemente del 90 al 10 % en moles de al menos una amida de ácido N-vinilcarboxílico, preferentemente formamida, y
- 55 - del 5 al 95 % en moles, preferentemente del 10 al 90 % en moles de monómeros monoetilénicamente insaturados

en forma polimerizada. Los comonómeros están preferentemente libres de grupos ácidos.

La polimerización de los monómeros se lleva a cabo por lo general en presencia de iniciadores de la polimerización que forman radicales. Se pueden obtener homopolímeros y copolímeros según todos los procedimientos conocidos, por ejemplo se obtiene mediante polimerización por disolución en agua, alcoholes, éteres o dimetilformamida o en mezclas de distintos disolventes, mediante polimerización por precipitación, polimerización en suspensión inversa (polimerización de una emulsión de una fase acuosa que contiene monómeros en una fase oleosa) y polimerización de una emulsión de agua en agua, por ejemplo en la que una solución acuosa de monómeros se disuelve o se emulsiona en una fase acuosa y se polimeriza formando una dispersión acuosa de un polímero hidrosoluble, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 00/27893. A continuación de la polimerización se hidrolizan parcial o completamente, del modo descrito más adelante, los homopolímeros y los copolímeros que contienen las unidades polimerizadas de amidas de ácido N-vinilcarboxílico.

Para preparar polímeros que contienen unidades de vinilamina se parte preferentemente de homopolímeros de la N-vinilformamida o de copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de

- N-vinilformamida con

- vinilformato, vinilacetato, vinilpropionato, acrilonitrilo, metilacrilato, etilacrilato y/o metilmetacrilato

y posterior hidrólisis de los homopolímeros o de los copolímeros con formación de unidades de vinilamina a partir de las unidades de N-vinilformamida polimerizadas, ascendiendo el grado de hidrólisis por ej. del 1 al 100 % en moles, preferentemente del 25 al 100 % en moles, de manera especialmente preferente del 50 al 100 % en moles y de manera muy especialmente preferente del 70 al 100 % en moles. El grado de hidrólisis corresponde al contenido en % en moles de grupos vinilamino en los polímeros. La hidrólisis de los polímeros antes descritos se lleva a cabo mediante procedimientos conocidos haciendo actuar ácidos (por ej. ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico o ácido acético, o bien ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos), bases o enzimas, como se describe por ejemplo en los documentos DE-A 31 28 478 y US 6.132.558. Al usar ácidos como agentes de la hidrólisis, las unidades de vinilamina de los polímeros están presentes como sal amonio, mientras que en la hidrólisis con bases se producen grupos amino libres.

En la mayoría de los casos el grado de hidrólisis de los homopolímeros y copolímeros usados asciende al 85 a 95 % en moles. El grado de hidrólisis de los homopolímeros es equivalente al contenido de unidades de vinilamina en el polímero. En el caso de los copolímeros, que contienen vinilésteres polimerizados, además de la hidrólisis de las unidades de N-vinilformamida puede producirse una hidrólisis de los grupos éster formándose unidades de alcohol vinílico. Esto sucede en particular cuando la hidrólisis de los copolímeros se lleva a cabo en presencia de lejía de sosa. El acrilonitrilo polimerizado también se modifica químicamente durante la hidrólisis. Surgen aquí, por ejemplo, grupos amida o grupos carboxilo. Los homopolímeros y copolímeros que contienen unidades de vinilamina pueden contener, dado el caso, hasta un 20 % en moles de unidades de amidina que se producen por ejemplo mediante la reacción de ácido fórmico con dos grupos amino próximos o mediante reacción intramolecular de un grupo amino con un grupo amida próximo, por ej. de N-vinilformamida polimerizada.

Las masas molares medias M_w de los polímeros que contienen unidades de vinilamina asciende, por ej., a 500 hasta 10 millones, preferentemente de 750 a 5 millones y de manera especialmente preferente de 1.000 a 2 millones de g/mol (determinado mediante dispersión de luz). Este intervalo de masas molares equivale por ejemplo a valores K de 30 a 150, preferentemente de 60 a 100 (determinado según H. Fikentscher en una solución acuosa de sal común al 5 % a 25 °C, un valor de pH 7 y una concentración de polímero del 0,5 %). Se usan de manera especialmente preferente polímeros que contienen unidades de vinilamina y que tiene valores K de 85 a 95.

Los polímeros que contienen unidades de vinilamina tienen, por ejemplo, una densidad de carga (medida a pH 7) de 0 a 18 meq/g, preferentemente de 5 a 18 meq/g y preferentemente de 10 a 16 meq/g.

Los polímeros que contienen unidades de vinilamina se usan preferentemente en forma libre de sales. Las soluciones acuosas libres de sales de polímeros que contienen unidades de vinilamina pueden prepararse, por ejemplo, a partir de las soluciones de polímeros que contienen sales descritos anteriormente y con ayuda de ultrafiltración en membranas apropiadas con interfaces de por ejemplo 1.000 a 500.000 dalton, preferentemente de 10.000 a 300.000 dalton.

Puede usarse también derivados de polímeros que contienen unidades de vinilamina. Por ejemplo, es posible preparar una pluralidad de derivados apropiados a partir de los polímeros que contienen unidades de vinilamina mediante amidación, alquilación, formación de sulfonamidas, formación de urea, formación de tiourea, formación de carbamato, acilación, carboximetilación, fosfonometilación o adición de Michael de los grupos amino del polímero. Para esto tienen un especial interés las polivinilguanidinas no reticuladas que pueden obtenerse mediante la reacción de polímeros que contienen unidades de vinilamina, preferentemente polivinilaminas, con cianamida (R^1R^2N-CN , significando R^1 , $R^2 = H$, alquilo C_1 a C_4 , cicloalquilo C_3 a C_6 , fenilo, bencilo, fenilo sustituido con alquilo o naftilo), cf. el documento US 6,097,448 columna 3, línea 64 a columna 5, línea 14.

Forman parte de los polímeros que contienen unidades de vinilamina también polímeros de injerto hidrolizados de

5 por ejemplo N-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, polivinilacetato, polivinilalcohol, polivinilformamidas, polisacáridos tales como almidón, oligosacáridos o monosacáridos. Los polímeros de injerto pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización radicalica de N-vinilformamida en medio acuoso en presencia de al menos una de las bases de injerto citadas, dado el caso junto con otros monómeros copolimerizables, y a continuación se hidrolizan de modo conocido las unidades de vinilformamida injertadas para dar unidades de vinilamina.

10 Polímeros que contienen unidades de vinilamina que se tienen especialmente en consideración son homopolímeros de vinilamina de la N-vinilformamida con un grado de hidrólisis del 1 al 100 % en moles, preferentemente del 25 al 100 % en moles, así como del 1 al 100 % en moles, preferentemente del 25 al 100 % en moles, de copolímeros hidrolizados procedentes de N-vinilformamida y vinilformiato, vinilacetato, vinilpropionato, acrilonitrilo, metilacrilato y/o metilmetacrilato con valor K de 30 a 150, en especial de 60 a 100. En el procedimiento según la invención se usan de manera especialmente preferente los homopolímeros de la N-vinilformamida antes mencionados.

Representantes típicos de estos homopolímeros de la N-vinilformamida se conocen bajo las denominaciones comerciales de Catiofast® VFH, Catiofast® VSH y Catiofast® VMP de la BASF Aktiengesellschaft.

15 Naturalmente, en el procedimiento según la invención también se pueden usar mezclas de los polímeros catiónicos y/o anfóteros citados. No obstante, se da preferencia a los representantes de una clase de polímeros. En el procedimiento según la invención se usan en particular polímeros que contienen unidades de vinilamina.

20 Los polímeros catiónicos y/o anfóteros que deben usarse en el procedimiento según la invención se añaden a la suspensión de fibras en una cantidad del 0,0001 al 1 % en peso con respecto al contenido seco de la suspensión de material de papel, preferentemente del 0,0005 al 0,5 % en peso, de manera especial en una cantidad del 0,001 al 0,2 % en peso y de manera muy especial en una cantidad del 0,005 al 0,1 % en peso, referido en cada caso al contenido seco de la suspensión de material de papel.

25 Mediante la adición a la suspensión de fibras del al menos un polímero catiónico y/o anfótero se consigue, en comparación con el estado de la técnica, un enorme aumento de la retención de cargas, es decir, conforme al procedimiento según la invención se fabrican papeles con un alto contenido de cargas. Con ello se reduce el porcentaje de fibra en la fabricación, lo que da lugar a una reducción de los costes de fabricación.

Además, los papeles fabricados conforme al procedimiento según la invención presentan por añadidura al mayor contenido de cargas una mayor resistencia a la tracción en seco. Esto se manifiesta en especial mediante características tales como las longitudes de rotura en seco, la resistencia al desgarro, la resistencia interior y la resistencia a la flexión.

30 Junto al aumento de las cargas manteniendo las mismas características de resistencia, mediante el tratamiento según la invención de las cargas se aumenta también de manera significativa el brillo del papel. Esto se cumple en especial para los papeles que contienen madera, como por ejemplo el papel SC. El aumento del brillo significa aquí un aumento de la calidad del papel, lo que permite a los fabricantes conseguir un precio de venta más alto.

35 Las cargas finamente divididas que se usan en el procedimiento según la invención son conocidas de la literatura. Se trata de cargas finamente divididas que, al menos en parte, están recubiertas de copolímeros anfóteros hidrosolubles. Las suspensiones acuosas de este tipo son conocidas de los documentos JA-A 08059740, WO 04/087818 y DE 103 34 133 A1. Se hace aquí remisión expresa a estas fuentes bibliográficas. Los copolímeros anfóteros hidrosolubles descritos en estas referencias bibliográficas presentan como rasgo estructural común que contienen unidades de amidina, tanto de cinco como también de seis elementos.

40 Tal como se ha descrito anteriormente, bajo el concepto de componentes que contienen cargas finamente divididas se entiende tanto cargas finamente divididas solas, es decir, en forma de las denominadas cargas en fresco, como también materias primas que contienen cargas finamente divididas como son los residuos de papel estucado, así como mezclas de las mismas en cualquier composición.

45 En el procedimiento según la invención se usan, por ejemplo, suspensiones acuosas de cargas frescas del 100 % con respecto a la porción de cargas.

De modo alternativo, en el procedimiento según la invención se pueden usar también suspensiones acuosas en las que el 100 % de sus cargas proceden de recortes de papel estucado. Resulta irrelevante a este respecto si el residuo se trata de papel estucado por una cara o por ambas caras.

50 En una tercera variante del procedimiento según la invención se usan suspensiones acuosas de mezclas de cualquier composición de cargas frescas y recortes de papel estucado. Una mezcla de este tipo puede consistir, por ejemplo, en un 90 % de cargas frescas y un 10 % de cargas de recortes de papel estucado, referido en cada caso al contenido de cargas de la suspensión acuosa. La proporción también puede ser a la inversa, o sea, de cargas frescas : cargas de recortes de papel estucado del 10 % : 90 %.

55 Posibles mezclas de cargas frescas y cargas procedentes de recortes de papel estucado son, por ej., 15 % : 85 %, 20 % : 80 %, 30 % : 70 %, 40 % : 60 %, 50 % : 50 %, 60 % : 40 %, 70 % : 30 %, 80 % : 20 % así como 85 % : 15 %.

No obstante, tal como se ha descrito con anterioridad, son posibles las mezclas en cualquier proporción.

Se usan preferentemente mezclas que presentan una proporción de mezcla en el intervalo del 10 % (cargas frescas) al 90 % (cargas procedentes de recortes de papel estucado) hasta del 90 % (cargas frescas) al 10 % (cargas procedentes de recortes de papel estucado).

- 5 De manera especialmente preferente la proporción de mezcla se sitúa en el intervalo del 15 % (cargas frescas) al 85 % (cargas procedentes de recortes de papel estucado) hasta del 60 % (cargas frescas) al 40 % (cargas procedentes de recortes de papel estucado).

Los datos en porcentaje se refieren en cada caso al contenido total de cargas en la suspensión acuosa.

- 10 Como base de las cargas se tienen en consideración por ej. carbonato de calcio que está presente en forma de cal molida (GCC), cal, creta, mármol o en forma de carbonato de calcio precipitado (PCC). Como cargas pueden usarse igualmente talco, caolín, bentonita, blanco satén, sulfato de calcio, sulfato de bario y dióxido de titanio. Naturalmente, pueden usarse también mezclas de dos o más de las citadas cargas. El diámetro de partícula de las cargas se encuentra situado preferentemente por debajo de los 2 μm , por ejemplo entre el 40 y el 90 % de las partículas de carga están por debajo de un diámetro de partícula de < 2 μm .

- 15 En el procedimiento descrito en los documentos JP-A 08059740, WO 04/097818 y DE 103 34 133 A1 las cargas están presentes como suspensiones acuosas. El carbonato de calcio precipitado se presenta de manera habitual como suspensión acuosa en ausencia de dispersantes. Para preparar suspensiones acuosas a partir de las restantes cargas (por ej. GCC), se emplea por regla general un dispersante aniónico, como por ejemplo ácido poliacrílico, con una masa molar media M_w de por ejemplo 1.000 a 40.000 dalton. Si las cargas contienen un contenido elevado de materia sólida (por ej. del 60 % o más), las cargas se muelen en presencia de uno de estos dispersantes aniónicos. En el caso de emplearse un dispersante aniónico, se usan por ejemplo del 0,01 al 0,6 % en peso, preferentemente del 0,2–0,5 % en peso, para preparar suspensiones acuosas de cargas. Las suspensiones dispersas en agua en presencia de dispersantes aniónicos contienen por ejemplo el 10-60 % en peso, la mayoría de las veces el 15-50 % en peso, de al menos una carga.

- 25 Los polímeros anfóteros hidrosolubles descritos en los documentos JP-A 08059740, WO 04/097818 y DE 103 34 133 A1 se mezclan en suspensiones acuosas. Por ejemplo, a una suspensión acuosa que contiene del 1 al 60 % en peso de al menos una carga finamente dividida se le puede añadir del 0,1 al 5 % en peso, referido a la carga, de un polímero anfótero hidrosoluble según los documentos JP-A 08059740, WO 04/097818 y DE 103 34 133 A1, o llevar una suspensión acuosa de una carga finamente dividida a una solución acuosa de un polímero anfótero y mezclar en cada caso los componentes.

- 30 Este tratamiento de la suspensión acuosa de cargas finamente divididas con los polímeros anfóteros puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua. El tratamiento de las cargas con el polímero anfótero tiene lugar preferentemente en modo continuo. Para ello, el polímero anfótero puede mezclarse como solución diluida entre el tanque de cargas y la bomba de cargas. La dilución, así como las fuerzas de cizallamiento en la bomba de cargas, garantizan un buen mezclado de la carga con el polímero. De esta manera las cargas quedan recubiertas o impregnadas, al menos en parte, de los polímeros anfóteros hidrosolubles. El contenido de materia sólida de la solución de polímero diluida de los polímeros anfóteros hidrosolubles puede ascender a entre el 20 % en peso y el 0,01 % en peso.

- 35 Al usar cargas finamente divididas que se obtienen del recorte de papel estucado, el tratamiento con los polímeros anfóteros hidrosolubles puede realizarse por ejemplo durante el paso en el que se disuelven los recortes de papel estucado en presencia de un copolímero anfótero hidrosoluble.

Como alternativa, el tratamiento con los copolímeros anfóteros hidrosolubles se realiza después de disolverse los recortes de papel estucado.

- 40 Independientemente del tipo de tratamiento de las cargas de los recortes, se obtienen igualmente cargas finamente divididas que están recubiertas o impregnadas, al menos en parte, de copolímeros anfóteros hidrosolubles.

La suspensión de cargas tratadas con polímero llegan desde la bomba de carga directamente al material denso o al material diluido de la máquina papelera. También es concebible que la carga tratada se añada tanto al material denso como al material diluido de la máquina papelera.

- 45 El procedimiento según la invención es adecuado lo mismo para la fabricación de papeles exentos de madera que para papeles con madera. En todos los casos, el procedimiento según la invención conduce a un aumento significativo del contenido de cargas en el papel sin que se produzcan pérdidas importantes en las características del papel tales como la resistencia a la tracción en seco. El contenido de cargas aumenta sin pérdida de resistencia mediante la adición de al menos un polímero catiónico y/o anfótero.

- 50 La fabricación de papel, cartulina y cartón conforme al procedimiento según la invención se lleva a cabo habitualmente deshidratando una suspensión de fibras de celulosa. Como fibras de celulosa se considera la

totalidad de los tipos comunes, como por ej. fibras de celulosa procedentes de material de madera y fibras obtenidas de cualquier planta anual. Entre el material de madera se incluyen por ejemplo pulpa de madera, material termomecánico (TMP), material químico-termomecánico (CTMP), material de pulimento a presión, semicelulosa, celulosa de alto rendimiento, pulpa refinada mecánicamente (RMP) y papel usado. Son adecuadas también las celulosas que pueden emplearse en forma blanqueada o sin blanquear. Ejemplos de este tipo son celulosas al sulfato, al sulfito y a la sosa. Se usan preferentemente celulosas blanqueadas, llamadas también celulosas kraft blanqueadas. Los materiales de fibra mencionados se pueden emplear solos o mezclados.

Los papeles fabricados con este procedimiento se caracterizan en especial por un alto contenido de cargas y una elevada resistencia a la tracción en seco. Por papeles con un alto contenido de cargas en el sentido de la presente invención se entiende en especial aquellos papeles que presentan un contenido de cargas del 3 al 45 % en peso referido con contenido de materia seca de la suspensión de material de papel, preferentemente del 10 al 435 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 40 % en peso y de manera particularmente preferente del 20 al 35 % en peso, referido en cada caso al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

La invención se describirá con más detalles por medio de los siguientes ejemplos, que no poseen un carácter limitante.

Los valores de porcentajes en los ejemplos significan porcentajes en peso siempre que no se deduzca lo contrario por el contexto. La movilidad electroforética o el potencial zeta se determinaron mediante óptica de láser. Para las mediciones de electroforesis se diluyeron las muestras con una solución de KCl (por ej. 10 mmol) a una concentración para la medición de un 1 % en volumen. Como instrumento de medición sirvió el Zetasizer 3000 HS de la empresa Malvern Instruments Ltd.

Las masas molares M_w de los polímeros se determinaron con ayuda de dispersión estática de luz. Las mediciones se llevaron a cabo a un pH 7,6 en una solución acuosa de sal común 10 mmolar.

Los valores K se determinaron conforme a H. Fikentscher, Cellulosechemie, tomo 13, 48-64 y 71-74 (1932) en una solución acuosa de sal común al 1,0 % a 25 °C, a un valor de pH 7 y una concentración del polímero del 0,1 % en peso.

Se usaron cretas precipitadas, carbonato de calcio precipitado (PCC), creta molida (GCC), caolín o mezclan de las citadas cargas. En los ejemplos según la invención se emplearon cinco cargas distintas tratadas previamente con copolímeros.

Las composiciones estructurales de estos copolímeros se calcularon a partir de las mezclas de monómeros usadas, el grado de hidrólisis y, con ayuda del cálculo descrito en la antigua solicitud de patente alemana de referencia 103 34 133.1 así como en el documento WO 04/087818, mediante espectroscopía RMS ^{13}C . Para ello se integraron las señales de los átomos de C. Como disolvente se usó D_2O .

I. Uso de la llamada carga fresca

Carga 1

Se depositaron en un vaso de precipitados 6 g de una solución al 12 % de copolímeros anfóteros con un contenido de unidades de vinilformamida del 40 % en moles, unidades de ácido acrílico del 30 % en moles y unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles y un peso molecular M_w de aprox. 500.000, y a continuación se diluyeron con 30 g de agua. Finalmente se añadieron 150 g de una suspensión al 20 % de carbonato de calcio precipitado (PCC) en agua. Durante y después de la adición de la suspensión de PCC se agitó la mezcla con ayuda de un agitador Heiltof a 1000 revoluciones por minuto (rpm). El valor del pH de la mezcla se ajustó después a 8,5. Con ayuda de microelectroforesis se midió la movilidad de las partículas de carga a pH 8,5 y pH 7. La movilidad electroforética adoptó para los dos ajustes del pH un valor ligeramente negativo.

Carga 2

Se depositaron en un vaso de precipitados 6 g de una solución al 12 % de copolímeros anfóteros con un contenido de unidades de vinilformamida del 40 % en moles, unidades de ácido acrílico del 30 % en moles y unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles y un peso molecular M_w de aprox. 500.000, y a continuación se diluyeron con 30 g de agua. Finalmente se añadieron 150 g de una suspensión al 20 % de carbonato de calcio molido (GCC) en agua. El GCC se molió en un molino para pigmentos de laboratorio en presencia de un dispersante que contenía acrilato de sodio. Después de la molienda aprox. el 75 % de las partículas de GCC presentaban un tamaño de partícula $< 2 \mu\text{m}$. Durante y después de la adición de la suspensión de GCC se agitó la mezcla con ayuda de un agitador Heiltof a 1000 rpm. El valor del pH de la mezcla se ajustó después a 8,5. Con ayuda de microelectroforesis se midió la movilidad de las partículas de carga a pH 8,5 y pH 7. La movilidad electroforética adoptó para los dos ajustes del pH un valor ligeramente negativo.

Carga 3

5 Se dispusieron 5,4 g de una solución acuosa al 13,5 % de un copolímero anfótero, que se preparó según el ejemplo 1 de la antigua solicitud de patente alemana de referencia 103 34 133.1, con un contenido de unidades de vinilformamida del 35 % en moles, unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles, unidades de vinilsulfonato de sodio del 11 % en moles y unidades de acrilato de sodio del 27 % en moles, y un peso molecular M_w de aprox. 500.000, y a continuación se diluyeron con 30 g de agua. Finalmente se añadieron 150 g de una suspensión al 20 % de carbonato de calcio molido (GCC, Hydrocarb[®] 60 GU de la empresa Omya) en agua. Durante y después de la adición de la suspensión de GCC se agitó la mezcla con ayuda de un agitador Heiltof a 1000 rpm. El valor del pH de la mezcla se ajustó después a 8,5. Con ayuda de microelectroforesis se midió la movilidad de las partículas de carga a pH 8,5 y pH 7. La movilidad electroforética adoptó para los dos ajustes del pH un valor ligeramente negativo.

10 Carga 4

15 Se depositaron en un vaso de precipitados 6 g de una solución al 12 % de copolímeros anfóteros con un contenido de unidades de vinilformamida del 40 % en moles, unidades de ácido acrílico del 30 % en moles y unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles y un peso molecular M_w de aprox. 500.000, y a continuación se diluyeron con 30 g de agua. Finalmente se añadieron 150 g de una suspensión al 20 % de mezcla de caolín-arcilla en agua. Durante y después de la adición de esta suspensión se agitó la mezcla con ayuda de un agitador Heiltof a 1000 rpm. El valor del pH de la mezcla se ajustó después a 8,5. Con ayuda de microelectroforesis se midió la movilidad de las partículas de carga a pH 8,5 y pH 7. La movilidad electroforética adoptó para los dos ajustes del pH un valor ligeramente negativo.

Carga 5 (según el ejemplo 1 del documento JP-A 08059740)

20 Se depositaron en un vaso de precipitados 6 g de una solución al 12 % de copolímeros anfóteros con un contenido de unidades de vinilformamida del 35 % en moles, unidades de vinilformamida del 20 % en moles, unidades de vinilamina del 10 % en moles, unidades de ácido acrílico del 5 % en moles y unidades de nitrilo del 30 % de moles y un peso molecular M_w de aprox. 300.000, y a continuación se diluyeron con 30 g de agua. La viscosidad límite de los polímeros era de 2,7 dl/g (medido con un viscosímetro de Oswald en una solución acuosa de NaCl con un contenido de NaCl de 0,1 g/dl y una temperatura de 25 °C). Finalmente se añadieron 150 g de una suspensión al 20 % de carbonato de calcio precipitado (PCC) en agua. Durante y después de la adición de la suspensión de PCC se agitó la mezcla con ayuda de un agitador Heiltof a 1000 rpm. El valor del pH de la mezcla se ajustó después a 8,5. Con ayuda de microelectroforesis se midió la movilidad de las partículas de carga a pH 8,5 y pH 7. La movilidad electroforética adoptó para los dos ajustes del pH un valor ligeramente negativo.

30 Fabricación de hojas de papel del tipo A

Ejemplos 1 a 5

35 En una despulpadora de laboratorio se batió sin empapar una mezcla de TMP (pulpa termomecánica) y pulpa de madera en la proporción de 70/30 a una concentración de materia sólida del 4 %, hasta alcanzarse un grado de molienda de 60-65. El valor del pH de este material se encontraba en el intervalo entre 7 y 8. La materia molida se diluyó a continuación añadiendo agua hasta una concentración de materia sólida del 0,35 %.

40 Para determinar el comportamiento, durante la fabricación del papel con cargas, de la suspensión acuosa de carga descrita anteriormente de cargas previamente tratadas en combinación con polímeros que contienen unidades de vinilamina se dispusieron en cada caso 500 ml de la suspensión de material de papel y se añadieron a esta pulpa las suspensiones de carga previamente tratada así como el polímero que contiene unidades de vinilamina (Catiofast[®] VMP). La cantidad de dosificación de los polímeros que contienen unidades de vinilamina fue en cada caso del 0,1 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. Inmediatamente después se añadió a esta mezcla una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin[®] KE 2020). La cantidad de dosificación del agente de retención fue en cada caso del 0,01 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

45 La cantidad de suspensión se ajustó con ayuda de varios ensayos previos de tal modo que la cantidad de cargas previamente tratadas fue de aprox. el 20 %.

Las hojas de papel se fabricaron en una mesa formadora de lámina Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 con un gramaje de 80 g/m², después se secaron durante 7 minutos a 90 °C y a continuación se calandraron con una presión en línea de 200 N/cm.

50 Ejemplos comparativos 6 a 10

Se fabricaron hojas de papel de manera análoga a los ejemplos 1 a 5 con las correspondientes cargas previamente tratadas. Sin embargo, se renunció a la adición de polímeros que contienen unidades de vinilamina.

Ejemplos comparativos 11 a 14

Se fabricaron hojas de papel de manera análoga a los ejemplos comparativos 6 a 9 aunque se usaron además las

cargas correspondientes sin tratar, es decir, libres de copolímeros anfóteros. No obstante, la cantidad adicional de suspensión de cargas se aumentó durante la formación de las hojas hasta el punto de que se alcanzó el contenido de cargas equivalente de los tipos de carga de los ejemplos 1 a 4.

Pruebas de las hojas de papel del tipo A

- 5 Tras un período de almacenamiento de 12 horas en cámara aclimatada a 23 °C constantes y una humedad del aire del 50 % se determinaron la longitud de rotura en seco de las hojas según la DIN 54540, la resistencia al desgarro según Brecht-Imset (DIN 53115) y la resistencia a la flexión según la DIN 53121. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Suspensión con cargas	Longitud de rotura en seco [m]	Resistencia al desgarro [nMn/m]	Resistencia a la flexión [mN]	Contenido de carga [%]
1	Carga 1	2876	588	40,1	33,8
2	Carga 2	2456	575	39,4	31,3
3	Carga 3	2567	588	38,7	30,8
4	Carga 4	3256	625	37,9	29,8
5	Carga 5	2689	362	38,1	28,7
Ejemplos comparativos					
6	Carga 1	2601	544	36,5	27,1
7	Carga 2	2381	556	37,9	25,9
8	Carga 3	2451	588	39,3	25,7
9	Carga 4	3023	575	36,3	24,2
10	Carga 5	2412	625	36,1	23,6
11	Suspensión PCC (análoga a carga 1) sin tratamiento previo	1281	306	19,4	34,6
12	Suspensión GCC (análoga a carga 2) sin tratamiento previo	1198	337	20,6	32,1
13	Suspensión GCC (análoga a carga 3) sin tratamiento previo	1314	350	22,2	30,8
14	Suspensión caolín-arcilla (análoga a carga 4) sin tratamiento previo	1368	612	17,3	31,3

10

Fabricación de hojas de papel del tipo B

- 15 En una despulpadora de laboratorio se batió sin empapar una mezcla de sulfato de abedul blanqueado y sulfito de pino albar blanqueado en proporción 70/30 a una concentración de materia sólida del 4 %, hasta alcanzarse un grado de molienda de 55-60. Al material batido se le añadió a continuación un aclarante óptico (Blankophor® PSG) y un almidón catiónico (HiCat® 5163 A). La desintegración del almidón catiónico se realizó como suspensión de almidón al 10 % en un Jet-Kocher a 130 °C y un tiempo de permanencia de 1 minuto. La cantidad incorporada del aclarante óptico fue de un 0,5 % de un producto comercial con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. La cantidad añadida de almidón catiónico fue del 0,5 % de almidón con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. El valor de pH del material estaba en el intervalo

entre 7 y 8. A continuación se diluyó el material molido añadiendo agua hasta una concentración de materia seca del 0,35 %.

5 Para determinar el comportamiento, durante la fabricación del papel con cargas, de la suspensión acuosa de carga descrita anteriormente de cargas previamente tratadas en combinación con polímeros que contienen unidades de vinilamina se dispusieron en cada caso 500 ml de la suspensión de material de papel y se añadieron a esta pulpa las suspensiones de carga previamente tratada así como un polímero que contiene unidades de vinilamina (Catiofast® VFH). La cantidad de dosificación de los polímeros que contienen unidades de vinilamina fue en cada caso del 0,1 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. Inmediatamente después se añadió a esta mezcla una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin® KE 2020). La cantidad de dosificación del agente de retención fue en cada caso del 0,01 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

La cantidad de suspensión se ajustó con ayuda de varios ensayos previos de tal modo que la cantidad de cargas previamente tratadas fue de aprox. el 16 %.

15 Las hojas de papel se fabricaron en una mesa formadora de lámina Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 con un gramaje de 80 g/m², después se secaron durante 7 minutos a 90 °C y a continuación se calandraron con una presión en línea de 200 N/cm.

Ejemplos comparativos 19 a 22

Se fabricaron hojas de papel de manera análoga a los ejemplos 15 a 18 con las correspondientes cargas previamente tratadas. Sin embargo, se renunció a la adición de polímeros que contienen unidades de vinilamina.

20 Ejemplos comparativos 23 a 25

Se fabricaron hojas de papel de manera análoga a los ejemplos comparativos 19 a 21 aunque se usaron además las cargas correspondientes sin tratar, es decir, libres de copolímeros anfóteros. No obstante, la cantidad adicional de suspensión de cargas se aumentó durante la formación de las hojas hasta el punto de que se alcanzó el contenido de cargas equivalente de los tipos de carga de los ejemplos 15 a 17.

25 Pruebas de las hojas de papel del tipo B

Tras un período de almacenamiento de 12 horas en cámara aclimatada a 23 °C constantes y una humedad del aire del 50 % se determinaron la resistencia interna según la DIN 54516 y la longitud de rotura en seco de las hojas según la DIN 54540. La resistencia al desgarro se determinó según Brecht-Imset (DIN 53115) y la resistencia a la flexión según la DIN 53121. Los resultados se indican en la Tabla 2.

30 Tabla 2

Ejemplo	Suspensión con cargas	Resistencia interna [N/m]	Longitud de rotura en seco [m]	Resistencia al desgarro [nMn/m]	Resistencia a la flexión [mN]	Contenido de carga [%]
15	Carga 1	222	4768	775	38,5	30,3
16	Carga 2	203	4867	781	37,6	28,9
17	Carga 3	214	4754	775	40,4	27,4
18	Carga 5	165	4345	750	36,1	28,5
Ejemplos comparativos						
19	Carga 1	201	4483	750	36,1	23,9
20	Carga 2	187	4536	750	37,3	21,8
21	Carga 3	191	4489	775	39,8	22,7
22	Carga 5	168	4291	775	34,5	22,5
23	Suspensión PCC (análoga a carga 1) sin tratamiento previo	91	2876	350	18,2	30,8

24	Suspensión GCC (análoga a carga 2) sin tratamiento previo	99	2965	350	19,1	29,5
25	Suspensión GCC (análoga a carga 3) sin tratamiento previo	103	3173	375	20,5	28,6

Fabricación de hojas de papel del tipo C

Ejemplo 26

5 En una desulpadora de laboratorio se batió sin empapar una mezcla de celulosa blanqueada químicamente y pulpa de papel en proporción 20/80 a una concentración de materia sólida del 4 %, hasta alcanzarse un grado de molienda de 55-60. El valor de pH del material estaba en el intervalo entre 7 y 8. A continuación se diluyó el material molido añadiendo agua hasta una concentración de materia seca del 0,35 %.

10 A continuación se depositaron 500 ml de la suspensión de material de papel y a esta pulpa se le añadió una suspensión de carga 2. Se incorporó además una suspensión al 20 % en peso de una mezcla de caolín-arcilla no tratada. Inmediatamente después se añadió a esta mezcla una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin® KE 2020). La cantidad de dosificación del agente de retención fue en cada caso del 0,01 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

15 La cantidad de suspensión de carga 2 añadida y la mezcla de caolín-arcilla se ajustó con ayuda de varios ensayos previos de tal modo que la cantidad de carga 2y de caolín-arcilla sin tratar previamente tratadas fue de aprox. el 20 %. El contenido total de cargas se encontraba por tanto aprox. en el 40 %.

Las hojas de papel se fabricaron en una mesa formadora de lámina Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 con un gramaje de 80 g/m², después se secaron durante 7 minutos a 90 °C y a continuación se calandraron con una presión en línea de 200 N/cm.

Ejemplo comparativo 27

20 Se fabricaron hojas de papel de manera análoga al ejemplo 26. Se usaron las cargas correspondientes sin tratar, es decir, libres de copolímeros anfóteros. No obstante, la cantidad adicional de suspensión de cargas se aumentó durante la formación de las hojas hasta el punto de que se alcanzó el contenido de cargas equivalente de los tipos de carga del ejemplo 26.

Pruebas de las hojas de papel del tipo C

25 Tras un período de almacenamiento de 12 horas en cámara aclimatada a 23 °C constantes y una humedad del aire del 50 % se determinaron la longitud de rotura en seco de las hojas según la DIN 54540 y el brillo de las hojas de papel según Lehmann bajo un ángulo de 75° (DIN EN ISO 8254-2). La resistencia al arranque en seco se determinó con el comprobador ITG de capacidad de impresión (ISO 3783). Los resultados se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Suspensión con carga	Longitud de rotura en seco [m]	Brillo OS [%]	Brillo SS [%]	IGT
26	Carga 2	2956	47,3	48,9	muy buena
Ejemplo comparativo					
27	Suspensión GCC (análoga a carga 2) sin tratamiento previo	2534	42,5	44,1	media

30

II. Uso de cargas procedentes de recortes de papel estucado

35 Conforme al análisis de los datos de incineración (500 °C durante 2 horas en horno incinerador), el papel sin madera estucado por ambas caras usado en los ejemplos con un gramaje de 104 g/m tenía en total un 38,4 % de cargas. Según los datos del fabricante, el papel bruto usado para fabricar la calidad estucada se produjo con un contenido de cargas de aprox. el 23 % (carbonato de calcio molido, GCC). El peso de estucado de cada cara era de 12 g/m².

Como pigmento se empleó carbonato de calcio precipitado.

Ejemplos 28-31

Fabricación del recorte estucado

5 En un recipiente de 30 litros se ablandaron con 12 litros de agua durante 5 minutos 500 g del papel estucado. A continuación se añadieron 5 g de una solución acuosa al 12 % de un copolímero anfótero con un contenido de unidades de vinilformamida el 40 % en moles, unidades de ácido acrílico del 30 % en moles y unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles y con un peso molecular M_w de aprox. 500.000. La mezcla se batió después sin empapar durante 10 minutos en una despulpadora de laboratorio (empresa Escher Wyss). El grado de molienda de la suspensión de materia batida se situó finalmente en 65 Schopper Riegler.

10 Fabricación de hojas de papel del tipo D

15 En una despulpadora de laboratorio se batió sin empapar una mezcla de sulfato de abedul blanqueado y sulfito de pino albar blanqueado en proporción 70/30 a una concentración de materia sólida del 4 %, hasta alcanzarse un grado de molienda de 55-60. El material batido y los recortes estucados batidos en presencia del copolímero anfótero se mezclaron en la proporción 1:1. Al material batido se le añadió a continuación un aclarante óptico (Blankophor[®] PSG) y un almidón catiónico (HiCat[®] 5163 A). La desintegración del almidón catiónico se realizó como suspensión de almidón al 10 % en un Jet-Kocher a 130 °C y un tiempo de permanencia de 1 minuto. La cantidad incorporada del aclarante óptico fue de un 0,5 % de un producto comercial con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. La cantidad añadida de almidón catiónico fue del 0,5 % de almidón con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. El valor de pH del material estaba en el intervalo entre 7 y 8. A continuación se diluyó el material molido añadiendo agua hasta una concentración de materia seca del 0,35 %.

25 Para fabricar el papel con cargas se dispusieron 500 ml de la suspensión de material de papel y se añadieron en cada caso 1,5 g (ejemplo 28), 2 g (ejemplo 29), 2,5 g (ejemplo 30) y 3 g (ejemplo 31) de una suspensión GCC del 20 % (Hydrocarb[®] 60 GU de la empresa Omya) así como el 0,05 % de un polímero que contiene unidades de vinilamina (Catiofast[®] VFH) con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. Inmediatamente después se añadió a esta mezcla una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin[®] KE 2020). La cantidad de dosificación del agente de retención fue en cada caso del 0,01 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

30 Las hojas de papel se fabricaron en una mesa formadora de lámina Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 con un gramaje de 80 g/m², después se secaron durante 7 minutos a 90 °C y a continuación se calandaron con una presión en línea de 200 N/cm.

Ejemplos 32-35

Fabricación del recorte estucado

35 En un recipiente de 30 litros se ablandaron con 12 litros de agua durante 5 minutos 500 g del papel estucado. A continuación se añadieron 5 g de una solución acuosa al 12 % de un copolímero anfótero con un contenido de unidades de vinilformamida el 40 % en moles, unidades de ácido acrílico del 30 % en moles y unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles y con un peso molecular M_w de aprox. 500.000. La mezcla se batió después sin empapar durante 10 minutos en una despulpadora de laboratorio (empresa Escher Wyss). El grado de molienda de la suspensión de materia batida se situó finalmente en 65 Schopper Riegler.

40 500 g del papel estucado se batieron sin empapar con 12 litros de agua (densidad de materia 4 %) durante 10 minutos en una despulpadora de laboratorio (empresa Escher Wyss). El grado de molienda de la suspensión de materia batida se situó finalmente en 65 Schopper Riegler. Al recorte batido se le añadieron a continuación 5 g de una solución acuosa al 12 % de un copolímero anfótero con un contenido de unidades de vinilformamida del 40 % en moles, unidades de ácido acrílico del 30 % en moles y unidades de vinilamina y vinilamida del 30 % en moles, con un peso molecular M_w de aprox. 500.000.

Fabricación de hojas de papel del tipo E

50 En una despulpadora de laboratorio se batió sin empapar una mezcla de sulfato de abedul blanqueado y sulfito de pino albar blanqueado en proporción 70/30 a una concentración de materia sólida del 4 %, hasta alcanzarse un grado de molienda de 55-60. El material batido y el recorte estucado batido en presencia del copolímero anfótero se mezclaron en la proporción 1:1. Al material batido se le añadió a continuación un aclarante óptico (Blankophor[®] PSG) y un almidón catiónico (HiCat[®] 5163 A). La desintegración del almidón catiónico se realizó como suspensión de almidón al 10 % en un Jet-Kocher a 130 °C y un tiempo de permanencia de 1 minuto. La cantidad incorporada del aclarante óptico fue de un 0,5 % de un producto comercial con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. La cantidad añadida de almidón catiónico fue del 0,5 % de almidón con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. El valor de pH del material estaba en el intervalo

55

entre 7 y 8. A continuación se diluyó el material molido añadiendo agua hasta una concentración de materia seca del 0,35 %.

5 Para fabricar el papel con cargas se dispusieron 500 ml de la suspensión de material de papel y se añadieron en cada caso 1,5 g (ejemplo 32), 2 g (ejemplo 3), 2,5 g (ejemplo 34) y 3 g (ejemplo 35) de una suspensión GCC del 20 % (Hydrocarb[®] 60 GU de la empresa Omya) así como el 0,05 % de un polímero que contiene unidades de vinilamina (Catiofast[®] VFH) con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. Inmediatamente después se añadió a esta mezcla una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin[®] KE 2020). La cantidad de dosificación del agente de retención fue en cada caso del 0,01 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

10 Las hojas de papel se fabricaron en una mesa formadora de lámina Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 con un gramaje de 80 g/m², después se secaron durante 7 minutos a 90 °C y a continuación se calandrarón con una presión en línea de 200 N/cm.

Ejemplos comparativos 36-39

Fabricación del recorte estucado

15 500 g del papel estucado se batieron sin empapar con 12 litros de agua (densidad de materia 4 %) durante 10 minutos en una despulpadora de laboratorio (empresa Escher Wyss). El grado de molienda de la suspensión de materia batida se situó finalmente en 65 Schopper Riegler.

Fabricación de hojas de papel del tipo F

20 En una despulpadora de laboratorio se batió sin empapar una mezcla de sulfato de abedul blanqueado y sulfito de pino albar blanqueado en proporción 70/30 a una concentración de materia sólida del 4 %, hasta alcanzarse un grado de molienda de 55-60. El material batido se mezcló después con el recorte estucado en la proporción 1:1. Al material batido se le añadió a continuación un aclarante óptico (Blankophor[®] PSG) y un almidón catiónico (HiCat[®] 5163 A). La desintegración del almidón catiónico se realizó como suspensión de almidón al 10 % en un Jet-Kocher a 130 °C y un tiempo de permanencia de 1 minuto. La cantidad incorporada del aclarante óptico fue de un 0,5 % de un producto comercial con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. La cantidad añadida de almidón catiónico fue del 0,5 % de almidón con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. El valor de pH del material estaba en el intervalo entre 7 y 8. A continuación se diluyó el material molido añadiendo agua hasta una concentración de materia seca del 0,35 %.

30 Para fabricar el papel con cargas se dispusieron 500 ml de la suspensión de material de papel y se añadieron a esta pulpa en cada caso 1,5 g (ejemplo comparativo 36), 2 g (ejemplo comparativo 37), 2,5 g (ejemplo comparativo 38) y 3 g (ejemplo comparativo 39) de una suspensión GCC del 20 % (Hydrocarb[®] 60 GU de la empresa Omya) así como el 0,05 % de un polímero que contiene unidades de vinilamina (Catiofast[®] VFH) con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel. Inmediatamente después se añadió a esta mezcla una poliacrilamida catiónica como agente de retención (Polymin[®] KE 2020). La cantidad de dosificación del agente de retención fue en cada caso del 0,01 % de polímero con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.

35 Las hojas de papel se fabricaron en una mesa formadora de lámina Rapid-Köthen según la norma ISO 5269/2 con un gramaje de 80 g/m², después se secaron durante 7 minutos a 90 °C y a continuación se calandrarón con una presión en línea de 200 N/cm.

40 Tras un período de almacenamiento de 12 horas en cámara aclimatada a 23 °C constantes y una humedad del aire del 50 % se determinaron la longitud de rotura en seco de las hojas según la DIN 54540 y la resistencia interna según DIN 54516. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Longitud de rotura en seco [m]	Resistencia interna [N/m]	Contenido de carga [%]
28	4465	143	25,4
29	4198	129	29,3
30	3867	127	31,4
31	3554	112	33,9
32	4312	138	26,1
33	4135	131	30,3

ES 2 554 691 T3

34	3816	116	32,6
35	3545	109	34,2
Ejemplos comparativos			
36	3564	102	24,2
37	3421	94	26,4
38	2987	86	29,3
39	2534	73	33,1

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la fabricación de papel, cartulina y cartón en presencia de una suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas, estando las cargas finamente divididas recubiertas, al menos en parte, de copolímeros anfóteros hidrosolubles, caracterizado porque, además de la suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas, antes de la formación de hojas se añade a la suspensión de fibras al menos un polímero catiónico y/o anfótero que como elemento estructural no contiene ésteres de ácido carboxílico insaturados con aminoalcoholes cuaternizados.
- 5
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero catiónico y/o anfótero se selecciona de
- homopolímeros y copolímeros de vinilimidazoles, dialilalquilaminas y alildialquilaminas, usándose estos monómeros en forma neutra, como sales de ácidos o en forma cuaternizada,
 - homopolímeros y copolímeros de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con N,N-dialquilaminoalcoholes o N-alquilaminoalcoholes, usándose estos monómeros en forma neutra o como sales de ácidos,
 - homopolímeros y copolímeros de amidas de ácidos carboxílicos insaturados con N,N-dialquildiaminas o N-alquilaminas, usándose estos monómeros en forma neutra, como sales de ácidos o en forma cuaternizada,
 - productos de condensación de epíclorhidrina o bisepóxidos con dialquilaminas o de poliamidoaminas,
 - polietileniminas,
 - productos de injerto de etileniminas sobre amidoaminas o poliaminas,
 - almidones catiónicos y/o
 - polímeros que contienen unidades de vinilamina.
- 10
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se trata de un polímero que contiene unidades de vinilamina.
- 15
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en el caso de los polímeros que contienen unidades de vinilamina se trata de homopolímeros y copolímeros de N-vinilformamida hidrolizados entre el 1 y el 100 % en moles.
- 20
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se trata de homopolímeros de N-vinilformamida.
- 25
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se trata de copolímeros que contienen
- del 95 al 5 % en moles de N-vinilformamida y
 - del 5 al 95 % en moles de monómeros monoetilénicamente insaturados
- 30
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los monómeros monoetilénicamente insaturados se seleccionan de vinilformiato, vinilacetato, acrilonitrilo, metilacrilato, etilacrilato y metilmetacrilato.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, inmediatamente después de la adición de la suspensión acuosa de componentes que contienen cargas finamente divididas, se añade a la suspensión de fibras al menos un polímero catiónico y/o anfótero.
- 35
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque a la suspensión de fibras se le añade al menos un polímero catiónico y/o anfótero en una cantidad del 0,0001 al 1 % en peso con respecto al contenido de materia seca de la suspensión de material de papel.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los copolímeros anfóteros hidrosolubles contienen unidades de amidina.