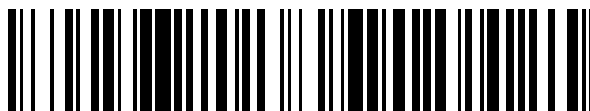


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 731**

51 Int. Cl.:

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 17/26 (2006.01)

D21H 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2004** **E 10186029 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2325388**

54 Título: **Material de carga para un procedimiento de fabricación de papel**

30 Prioridad:

22.12.2003 EP 03445149

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2016

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**HORST VAN DER, PETER MARTEN;
SANNE, ERIK;
ANDERSSON, KJELL RUNE;
GARCIA-LINDGREN, CHERRYLEEN;
WALLBERG, MARIE-LOUISE y
WÄNNSTRÖM, SUNE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 578 731 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

Material de carga para un procedimiento de fabricación de papel

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende una sal de calcio y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de desde 0,05 hasta 0,65, y deshidratar la suspensión para formar una banda continua o una hoja de papel, en donde la sal de calcio y el derivado de celulosa se añaden por separado a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in situ en la suspensión celulósica.

Antecedentes del invento

Un papel altamente relleno con un material de carga constituye una tendencia consagrada en la industria papelera, no solamente debido a los ahorros en el uso disminuido de fibra sino también debido a la calidad mejorada del producto, tal como una opacidad más alta y una mejor imprimibilidad. Los materiales de carga basados en carbonato de calcio se usan corrientemente, a causa de sus superiores propiedades de diseminación de la luz. Una desventaja principal en la producción de un papel relleno en alto grado, particularmente con unos materiales de carga que tienen una alta área de superficie, reside en el alto consumo de un agente de encolado. Por lo tanto, según va aumentando el contenido de material de carga en el papel, se requiere una mayor cantidad de agente de encolado con el fin de obtener unos correspondientes resultados del encolado. Por lo tanto, las suspensiones celulósicas son más difíciles de encolar cuando aumenta la cantidad del material de carga.

Un encolado se realiza principalmente con los fines de conseguir repelencia del agua en un papel o cartón y de reducir la adsorción en los bordes por efecto de mecha. Él afectará también a las propiedades mecánicas del papel y del cartón, tales como la estabilidad dimensional, el coeficiente de fricción, la plegabilidad y la resistencia al plegado. Adicionalmente, un encolado puede mejorar la imprimibilidad, específicamente controlando la diseminación y la adhesión de la tinta.

El procedimiento de encolado implica la deposición de unas sustancias hidrófobas, corrientemente citadas como agentes de encolado, sobre la superficie de las fibras. Los agentes de encolado corrientemente empleados son unos agentes de encolado no reactivos con celulosa, p.ej. unos agentes de encolado basados en colofonia, y unos agentes de encolado reactivos con celulosa, p.ej. unos dímeros de alquil cetena ("AKD") y unos anhídridos de ácidos tales como el anhídrido de un ácido alquenil succínico ("ASAD"). Es conocido, sin embargo, que los agentes de encolado reactivos con celulosa, es decir el AKD y el ASA, experimentan una hidrólisis que compite con la deseada reacción con las fibras. Además de ello, pueden producirse pérdidas por encolado en el producto final debido a la inversión o migración de la cola, la evaporación de la cola, el desgaste mecánico del producto, etc.

Bartz y colaboradores han observado que durante la presencia una fluidez aumentada de una cera de AKD, algo de AKD podría penetrar y después de ello ser atrapada en la estructura de poros del material de carga (Bartz, W.; Darroch, M.E.; Kurrle, F.L., "Eficiencia y reversión del encolado con un dímero de alquil cetena en papeles rellenos con carbonato de calcio", Tappi Journal, volumen 77, nº 12, 1994). Esto ocurre particularmente con la forma escalenoédrica de un PCC, que tiene la estructura de roseta porosa y una alta área de superficie. Voutilainen ha mostrado que unos materiales de carga con una alta área de superficie adsorben al AKD incluso mejor que las fibras (Voutilainen, P., "Adsorción competitiva de un dímero de alquil cetena sobre fibras de pasta papelera y materiales de carga de CaCO_3 ", Proceedings from International Paper and Coating Chemistry Symposium, 1996). La presencia de óxidos de Al y de Si en la superficie del material de carga puede adsorber adicionalmente a un almidón catiónico contenido en las partículas de AKD. También se ha propuesto que existe una fuerte interacción o posiblemente incluso una unión entre el AKD y el material de carga de carbonato de calcio. Estos mecanismos propuestos con el material de carga son naturalmente indeseados, y deberían hacerse esfuerzos para minimizar esta interacción.

Para mejorar la eficacia de encolado, se sugiere en la patente de los EE.UU. 5.514.212 que la superficie del pigmento puede ser modificada con un complejo de un almidón y un jabón aniónico. El almidón cocido procedente de maíz o patata es convertido en un complejo con sales de ácidos grasos y precipitado sobre las superficies del pigmento cuando se mezcla con una suspensión de calcio precipitada o con el material de suministro para fabricación de papel que contiene altos niveles de iones de calcio.

La patente de los EE.UU. nº 5.972.100 sugiere un sistema que compone de una cola reactiva con celulosa (tal como AKD), un agente dispersante catiónico (tal como un almidón catiónico o unas poliamidas) y un material de carga. Aparte de un encolado mejorado, el invento permite un control independiente tanto del cargamento con el material de carga y el encolado por separado.

Además de ello, el documento de solicitud de patente internacional WO 95/13324 se refiere a un carbonato de calcio tratado con un derivado de celulosa tal como una carboximetil celulosa de sodio ("CMCD") que tiene un grado de sustitución de 0,7. Dicho carbonato de calcio tratado es usado como material de carga en suspensiones alcalinas de fabricación de papel, con lo que se aumenta el brillo del papel.

La patente de los EE.UU. nº 3.730.830 divulga un procedimiento para fabricar papel, específicamente un papel

fotográfico, que comprende el uso de fibras de polímeros sintéticos. Antes de la adición de las fibras sintéticas a la suspensión de fibras, se añade un pigmento inorgánico o carbón a una suspensión que contiene una carboximetil celulosa y las fibras sintéticas, consiguiendo de esta manera una uniforme dispersión de las fibras poliméricas junto con las fibras de celulosa en la pasta de papel.

- 5 El documento WO 02/086238 divulga un material de carga que comprende fibrillas de celulosa o de lignocelulosa sobre las que se han depositado partículas de un material diseminador de la luz, en donde un derivado alquílico de celulosa es sorbido en las fibrillas, y un procedimiento para preparar el material de carga. El material de carga se usa como un aditivo en la producción de papel.

- 10 El documento EP-A 0 758695 se refiere a unas hojas dispersables en agua capaces de resolverse o disolverse con facilidad en agua, y a unos cigarrillos que usan dichas hojas dispersables en agua. De acuerdo con una forma del invento, la hoja dispersable en agua comprende un papel de base resoluble en agua producido a partir de una mezcla de fibras dispersables en agua y un ácido de carboximetil celulosa fibrosa o un ácido carboxietil celulosa fibrosa. La sal de carboximetil celulosa fibrosa y la sal de carboxietil celulosa fibrosa incluyen una sal de un metal alcalino o una sal mixta de una sal de un metal alcalino y otra sal tal como una sal de calcio.

- 15 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. U.S. 2003/188738 se refiere a una composición de material de carga destinado a su uso en la fabricación de papel, que comprende partículas de un material de carga, gránulos de almidón hinchados y un látex, en un vehículo acuoso, en donde las partículas del material de carga pueden ser un carbonato de calcio. La composición puede incluir opcionalmente unos aditivos concomitantes para los gránulos de almidón hinchados y el látex. Típicamente, los aditivos concomitantes son aniónicos, por ejemplo una carboximetil celulosa, pero no se menciona ningún grado de sustitución para la carboximetil celulosa.

- 20 El documento de patente U.S. 5.492.560 incluye un material de carga inorgánico que ha sido tratado con un derivado de celulosa, preferiblemente con una carboximetil celulosa de sodio que tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,70. Esta patente de los EE.UU. se refiere a unas mejoras en el brillo en la producción de productos de papel alcalinos que contienen unos materiales de carga del tipo de pigmentos inorgánicos.

- 25 Subsiste todavía una necesidad de un material de carga que proporcione un procedimiento mejorado de fabricación de papel y mejores propiedades del papel producido. Sería deseable proporcionar un material de carga que hiciera posible la producción de un papel relleno en alto grado, que mostrase excelentes propiedades de impresión y mecánicas. Sería también deseable proporcionar un material de carga que redujese la demanda de encolado y de este modo diese como resultado una eficiencia de encolado mejorada. Sería también deseable proporcionar un
- 30 material de carga que fuese compatible con los agentes auxiliares del drenaje y de la retención y de este modo condujese a un buen drenaje, una buena retención y una buena maquinabilidad en la máquina papelera. También sería deseable proporcionar un procedimiento simple y eficiente para producir un material de carga que muestre las anteriores características.

Sumario del invento

- 35 El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende una sal de calcio y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de desde 0,05 hasta 0,65, y deshidratar la suspensión para formar una banda continua o una hoja de papel, en donde la sal de calcio y el derivado de celulosa se añaden por separado a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in
- 40 situ en la suspensión celulósica.

Descripción detallada del invento

- El presente invento proporciona un procedimiento de fabricación de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende una sal de calcio y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de desde 0,05 hasta 0,65, y deshidratar la suspensión para formar una banda continua o una hoja de papel, en donde la sal de calcio y el derivado de celulosa se añaden por separado a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in
- 45 situ en la suspensión celulósica. Se ha encontrado con sorpresa que el material de carga de acuerdo con el invento hace posible reducir algunos de los problemas que están asociados con los materiales de carga corrientemente usados en la fabricación de papel y que se incorporan en un papel. Más específicamente, empleando el material de
- 50 carga de este invento en procedimientos de fabricación de papel se hace posible proporcionar un papel con excelentes propiedades para impresión, p.ej. una alta lisura, una alta opacidad y una alta blancura, unas mejoradas propiedades mecánicas, p.ej. resistencia en seco, resistencia a la tracción, enlace de Scott y rigidez a la flexión, y un mejorado efecto de encolado. Unas ventajas adicionales mostradas por el presente invento incluyen una buena y/o mejorada deshidratación y retención de materiales finos, que conduce a beneficios en términos de maquinabilidad
- 55 en la máquina papelera.

Cuando se usa el material de carga en conjunción con un agente de encolado, se ha observado que el presente invento hace posible reducir la demanda de encolado y, por lo tanto, mejorar generalmente la eficiencia de encolado. La mejorada eficiencia de encolado es exhibida para diferentes tipos de agentes de encolado, incluyendo unos

agentes de encolado no reactivos con celulosa y reactivos con celulosa, específicamente unos agentes de encolado reactivos con celulosa tales como unos dímeros de cetena y unos anhídridos de ácidos. En particular, el invento proporciona una eficiencia de encolado y una estabilidad de encolado mejoradas de un papel relleno, especialmente con un alto cargamento con un material de carga y/o cuando se usan materiales de carga con altas áreas de superficie.

De acuerdo con el presente invento se ha observado también, inesperadamente, que el derivado de celulosa puede ser mezclado con, y adsorbido sobre, o unido más efectivamente con, el material que contiene una sal de calcio durante una elaboración simple. El material de carga del presente invento puede ser considerado como un material de carga mejorado o un material de carga tratado con un derivado de celulosa.

El material de carga de acuerdo con el invento comprende una sal de calcio y un derivado de celulosa. Ejemplos de unas apropiadas sales de calcio incluyen carbonato de calcio, sulfato de calcio y oxalato de calcio, preferiblemente carbonato de calcio, y unas mezclas de los mismos. El carbonato de calcio es el constituyente principal en una piedra caliza, un mármol, una greda y una dolomita. El carbonato de calcio se puede obtener directamente a partir de la anterior especie natural de roca más arriba mencionada y se hace referencia a él entonces como carbonato de calcio triturado ("GCC" = acrónimo de ground calcium carbonate). El carbonato de calcio se puede producir también por vía sintética, a lo que se hace referencia corrientemente como carbonato de calcio precipitado ("PCC" acrónimo de precipitated calcium carbonate). El carbonato de calcio se obtiene preferiblemente a partir del hidróxido de calcio y de un material que produce iones de carbonato en la fase acuosa, tal como un carbonato de metal alcalino, o dióxido de carbono. Se pueden usar en el presente invento tanto un GCC como un PCC, preferiblemente un PCC, incluyendo cualquiera de las diversas formas o morfologías cristalinas que existen, p.ej. una calcita de forma romboédrica, prismática, tabular, cuboide y escalenoédrica y una aragonita de forma acicular. El PCC tiene usualmente un área específica de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 m²/g, adecuadamente desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 12 m²/g.

La sal de calcio puede estar presente en forma de una sal de calcio esencialmente pura, incluyendo mezclas de una o más sales de calcio. También puede estar presente en la forma de una mezcla conjuntamente con uno o más otros componentes. El término "material que contiene una sal de calcio", como se usa en el presente contexto, se refiere a un material que comprende una sal de calcio, y opcionalmente uno o más otros componentes. Ejemplos de otros componentes apropiados de este tipo incluyen fibras o fibrillas de celulosa, lignocelulosa o materiales vegetales similares, arcillas inorgánicas, caolín, talco, dióxido de titanio, óxidos de aluminio hidrogenados, sulfato de bario, etc. Preferiblemente, cuando se usan, los otros componentes son idóneos para su uso en la fabricación de papel.

En unos materiales que contienen una sal de calcio, los cuales comprenden fibras o fibrillas de celulosa, lignocelulosa o materiales vegetales similares, por lo menos una parte de la sal de calcio puede ser depositada sobre las fibras o fibrillas. El espesor medio de las fibrillas puede ser de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 10 µm, apropiadamente hasta aproximadamente 5 µm y preferiblemente hasta aproximadamente 1 µm. La longitud media de las fibrillas puede ser de desde aproximadamente 10 µm hasta aproximadamente 1.500 µm. Ejemplos de materiales que contienen sales de calcio apropiadas incluyen los materiales compuestos que se divulgan en las patentes de los EE.UU. n.ºs. 5.731.080; 5.824.364; 6.251.222; 6.375.794; y 6.599.391, cuyas divulgaciones se incorporan a la presente por su referencia. Unos materiales compuestos comercialmente disponibles de este tipo incluyen el SuperFill ® de M-Real Oy.

El material de carga de acuerdo con el invento comprende además un derivado de celulosa. Se prefiere que el derivado de celulosa sea soluble en agua o por lo menos parcialmente soluble en agua o dispersable en agua, preferiblemente soluble en agua o por lo menos parcialmente soluble en agua. El derivado de celulosa es iónico. El derivado de celulosa puede ser aniónico o anfótero. Ejemplos de apropiados derivados de celulosa incluyen unos éteres de celulosa, p.ej. unos éteres de celulosa aniónicos y anfóteros, preferiblemente unos éteres de celulosa aniónicos. El derivado de celulosa tiene grupos iónicos o cargados, o sustituyentes. Ejemplos de apropiados grupos iónicos incluyen grupos aniónicos y catiónicos. Ejemplos de apropiados aniónicos incluyen un carboxilato, p.ej. carboxialquilo, un sulfonato, p.ej. sulfoalquilo, grupos de fosfato y fosfonato en los que el grupo alquilo puede ser metilo, etilo, propilo y mezclas de los mismos, apropiadamente metilo; apropiadamente el derivado de celulosa contiene un grupo aniónico que comprende un grupo de carboxilato, p.ej. un grupo carboxialquilo. El ion de signo contrario del grupo aniónico es usualmente un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, apropiadamente sodio.

Ejemplos de apropiados grupos catiónicos de derivados de celulosa de acuerdo con el invento incluyen sales de aminas, apropiadamente sales de aminas terciarias, y grupos de amonio cuaternario, preferiblemente grupos de amonio cuaternario. Los sustituyentes unidos al átomo de nitrógeno de las aminas y a los grupos de amonio cuaternario puede ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre grupos alquilo, cicloalquilo y alcoialquilo, y uno, dos, o más de los sustituyentes juntamente con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico. Los sustituyentes, independientemente uno de otro, comprenden usualmente desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono e hidrógeno y opcionalmente átomos de O y/o N. Usualmente la cadena de átomos es un grupo alquilenos con desde 2 hasta 18 y apropiadamente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido con uno o más heteroátomos, p.ej. O o N, tal como un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxi propileno. Unos preferidos derivados de

celulosa que contienen grupos catiónicos incluyen los obtenidos haciendo reaccionar una celulosa o un derivado de la misma con un agente de cuaternización seleccionado entre cloruro de 2, 3-epoxipropil trimetil amonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetil amonio y mezclas de los mismos.

5 Los derivados de celulosa de este invento pueden contener unos grupos no iónicos tales como unos grupos alquilo o hidroxil alquilo, p.ej. hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo y mezclas de los mismos, p.ej. hidroxietil metilo, hidroxipropil metilo, hidroxibutil metilo, hidroxietil etilo, hidroxipropilo, y otros similares. En una forma de realización preferida del invento, el derivado de celulosa contiene tanto grupos iónicos como grupos no iónicos.

10 Ejemplos de apropiados derivados de celulosa de acuerdo con el invento incluyen unas carboxialquil celulosas, p.ej. una carboximetil celulosa, una carboxietil celulosa, una carboxipropil celulosa, una sulfoetil carboximetil celulosa, una carboximetil hidroxietil celulosa ("CM-HEC"), una carboximetil celulosa en donde la celulosa está sustituida con uno o más sustituyentes no iónicos, preferiblemente una carboximetil celulosa ("CMC"). Ejemplos de apropiados derivados de celulosa y métodos para su preparación incluyen los que se divulgan en la patente de los EE.UU. nº 4.940.785.

15 De acuerdo con una forma de realización preferida del invento, el material de carga comprende una sal de calcio que contiene fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa y un derivado celulósico que contiene grupos catiónicos. Los grupos catiónicos pueden ser uno cualquiera de los que se enumeran en esta solicitud.

En otra forma preferida de realización del invento, el material de carga comprende una sal de calcio que está sustancialmente libre de fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa, y un derivado celulósico que puede ser o bien aniónico o anfótero.

20 Los términos "grado de sustitución" o "DS", como se usan en el presente contexto, significan el número de sitios de anillos sustituidos de los anillos de beta-anhidroglucosa del derivado de celulosa. Puesto que hay tres grupos hidroxilo en cada anillo de anhidroglucosa de la celulosa, que están disponibles para sustitución, el máximo valor de DS es 3,0. De acuerdo con el invento, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo ("DS_{CA}") hasta de aproximadamente 0,65, es decir que el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución con carboxialquilo por unidad de glucosa hasta de aproximadamente 0,65. Los grupos carboxialquilo son apropiadamente grupos carboximetilo y entonces el DS_{CA} al que aquí se hace referencia es el mismo que el grado de sustitución de grupos carboximetilo ("DS_{CM}"). De acuerdo con estas formas de realización del invento, DS_{CA} es usualmente hasta de aproximadamente 0,60, apropiadamente hasta de aproximadamente 0,50, preferiblemente hasta de aproximadamente 0,45 y más preferiblemente hasta de 0,40, mientras que DS_{CA} es usualmente de por lo menos 0,01, apropiadamente de por lo menos aproximadamente 0,05, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,10 y más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,15. El intervalo de DS_{CA} es usualmente de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,60, apropiadamente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,50, preferiblemente desde aproximadamente 0,10 hasta aproximadamente 0,45 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 0,40.

35 Unos derivados de celulosa que son anfóteros pueden tener un grado de sustitución catiónica ("DS_C") de desde 0,01 apropiadamente de desde aproximadamente 0,02, preferiblemente de desde aproximadamente 0,03 y más preferiblemente de desde aproximadamente 0,05 y apropiadamente hasta de aproximadamente 0,4. Los grupos catiónicos son apropiadamente grupos de amonio cuaternario y entonces DS_C al que aquí se hace referencia es el mismo que el grado de sustitución de los grupos de amonio cuaternario ("DS_{QN}"). Para derivados de celulosa anfóteros de este invento DS_A o DS_C puede desde luego ser más alto que 0,65 siempre y cuando que DS_{NA} y DS_{NC}, respectivamente, sean como se han definido en el presente contexto. Por ejemplo si DS_A es 0,75 y DS_C es 0,15 entonces DS_{NA} es de 0,60.

45 Ejemplos de apropiados derivados de celulosa que tienen unos grados de sustitución como se han definido más arriba incluyen los derivados de una carboxialquil celulosa con un bajo DS, solubles en agua, que se divulgan en unas correspondientes solicitudes de patente también en tramitación, presentadas a nombre de Akzo Nobel N. V. en la misma fecha. Los derivados de celulosa solubles en agua tienen apropiadamente una solubilidad de por lo menos 85 % en peso, basada en el peso total del derivado de celulosa seco, en una solución acuosa, preferiblemente de por lo menos 90 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 95 % en peso, y de manera sumamente preferible de por lo menos 98 % en peso.

50 El derivado de celulosa tiene usualmente un peso molecular medio que es de por lo menos 20.000 Dalton, preferiblemente de por lo menos 50.000 Dalton, y el peso molecular medio es usualmente de hasta 1.000.000 Dalton, preferiblemente de hasta 500.000 Dalton.

55 El material de carga de acuerdo con el invento tiene usualmente un contenido de una sal de calcio de por lo menos 0,0001 % en peso, el contenido de la sal de calcio puede ser de desde aproximadamente 0,0001 hasta aproximadamente 99,5 % apropiadamente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 90 % en peso, y preferiblemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 80 % en peso, basándose en el peso de los materiales sólidos del material de carga, es decir basándose en el peso en seco del material de carga. El material de carga tiene usualmente un contenido de un derivado de celulosa de por lo menos 0,01 % en peso; el contenido del

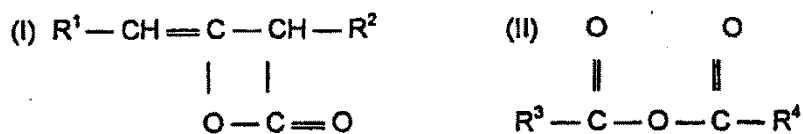
derivado de celulosa puede ser de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 30 % en peso, apropiadamente de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20 % en peso, y preferiblemente de desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 10 % en peso, basándose en el peso de los materiales sólidos del material de carga.

- 5 El material de carga de acuerdo con el invento se puede suministrar en forma de un material sólido que puede estar esencialmente exento de agua. También puede ser suministrado en forma de una composición acuosa. El contenido de la fase acuosa, o de agua, puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del método de producción y del uso pretendido.

- 10 El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de papel, que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas (= "suspensión celulósica"), introducir en la suspensión celulósica un material de carga, p.ej. cualquiera de los materiales de carga que aquí se han definido, y deshidratar la suspensión celulósica para formar una banda continua o una hoja de papel, en donde la sal de calcio o el material que contiene la sal de calcio (p.ej. uno cualquiera de los materiales que contienen una sal de calcio, que aquí se han definido y el derivado de celulosa (p.ej. cualquiera de los derivados de celulosa que aquí se han definido, se añaden por separado a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in situ en la suspensión celulósica.

- 15 En el procedimiento, otros componentes pueden desde luego ser introducidos en la suspensión celulósica. Ejemplos de dichos componentes incluyen unos convencionales materiales de carga, agentes de abrillantamiento óptico, agentes de encolado, agentes auxiliares del drenaje y la retención, agentes para conferir resistencia en seco, agentes para conferir resistencia en húmedo, etc. Ejemplos de apropiados materiales de carga convencionales incluyen caolín, una arcilla de china, dióxido de titanio, un yeso, un talco, carbonatos de calcio naturales y sintéticos, p.ej. una greda, un mármol triturado y carbonato de calcio precipitado, óxidos de aluminio hidrogenados (trihidróxidos de aluminio), sulfato de calcio, sulfato de bario, oxalato de calcio, etc. Cuando el material de carga de acuerdo con el invento se usa conjuntamente con un material de carga convencional, el material de carga de acuerdo con el invento puede estar presente en una proporción de por lo menos 1 % en peso, apropiadamente de por lo menos 5 % en peso, preferiblemente de por lo menos 10 % en peso, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 20 % en peso y apropiadamente hasta de aproximadamente 99 % en peso, basándose en el peso en seco de todos los materiales de carga. Ejemplos de apropiados agentes de encolado incluyen unos agentes de encolado no reactivos con celulosa, p.ej. unos agentes de encolado basados en colofonia, tales como unos jabones basados en colofonia, unos emulsiones/dispersiones basadas en colofonia y unos agentes de encolado reactivos con celulosa, p.ej. unas emulsiones/dispersiones de anhídridos de ácidos tales como unos anhídridos alquénil succínicos (ASA), unos dímeros de alquénil y alquil cetenas (AKD) y unos multímeros. Ejemplos de apropiados agentes auxiliares del drenaje y de la retención incluyen unos productos poliméricos orgánicos, p.ej. unos polímeros catiónicos, aniónicos y no iónicos que incluyen unas polietilen iminas catiónicas, unas poli(acrilamidas) catiónicas, aniónicas y no iónicas, unas poliaminas catiónicas, un almidón catiónico y un guar catiónico: unos materiales inorgánicos, p.ej. unos compuestos de aluminio, unos materiales microparticulados aniónicos tales como unas partículas basadas en sílice coloidal, unas arcillas del tipo de esmectita, p.ej. una bentonita, una montmorillonita; una alúmina coloidal, y unas combinaciones de las mismas. Ejemplos de apropiadas combinaciones de agentes auxiliares del drenaje y de la retención incluyen unos polímeros catiónicos y unos materiales microparticulados p.ej. unas partículas aniónicas basadas en un almidón catiónico y en una sílice coloidal, una poli(acrilamida) catiónica y unas partículas basadas en una sílice coloidal aniónica así como una poli(acrilamida) catiónica y una bentonita o montmorillonita. Ejemplos de apropiados agentes conferidores de resistencia en húmedo incluyen unas poliaminas y unas poli(aminoamidas). Un papel que contiene materiales de carga de acuerdo con el invento y un almidón catiónico muestra muy buenas propiedades de resistencia.

- 45 De acuerdo con una forma preferida de realización del invento, por lo menos un agente de encolado se introduce en la suspensión celulósica para producir un papel encolado que contiene un material de carga. Preferiblemente, los agentes de encolado son unos agentes de encolado reactivos con celulosa, de los tipos aquí mencionados. Unos apropiados dímeros de cetena tienen la fórmula general (I) siguiente, en donde R^1 y R^2 representan grupos hidrocarbilo saturados o insaturados, usualmente unos hidrocarburos saturados. teniendo los grupos hidrocarbilo apropiadamente de 8 a 36 átomos de carbono, siendo éstos usualmente unos grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, tales como los grupos hexadecilo y octadecilo. Los dímeros de cetena pueden ser líquidos a la temperatura ambiente, es decir a 25 °C, apropiadamente a 20 °C. Corrientemente, los anhídridos de ácidos pueden ser caracterizados por la fórmula general (II) siguiente, en donde R^3 y R^4 pueden ser idénticos o diferentes y representar unos grupos hidrocarbilo saturados o insaturados que contienen apropiadamente de 8 a 30 átomos de carbono o donde R^3 y R^4 , conjuntamente con el radical -C-O-C-, pueden formar un anillo de 5 a 6 miembros, que opcionalmente está sustituido adicionalmente con unos grupos hidrocarbilo que contienen hasta 30 átomos de carbono. Ejemplos de anhídridos de ácidos que se usan comercialmente incluyen unos anhídridos alquil y alquénil succínicos y particularmente el anhídrido iso-octadecenil succínico.



Los apropiados dímeros de cetena, anhídridos de ácidos e isocianatos orgánicos incluyen los compuestos que se divulgan en la patente de los EE.UU. n° 4.522.686 que se incorpora a la presente por su referencia.

El material de carga de acuerdo con el invento puede ser añadido a la suspensión celulósica en unas proporciones que pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo, entre otras cosas, del tipo de suspensión celulósica, del tipo de papel producido, del sitio de la adición, etc. El material de carga se añade usualmente en una proporción situada dentro del intervalo de desde 1 hasta aproximadamente 50 % en peso, apropiadamente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 % en peso, y usualmente de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 % en peso, basándose en el peso de fibras secas. Correspondientemente, el papel de acuerdo con el invento tiene usualmente un contenido del material de carga del invento que está situado dentro del intervalo de desde 1 hasta aproximadamente 50 % en peso, apropiadamente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 % en peso y usualmente de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 % en peso, basándose en el peso de fibras secas.

Cuando se usan otros componentes en el procedimiento, estos componentes pueden ser añadidos a la suspensión celulósica en unas proporciones que pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo, entre otras cosas, del tipo y del número de componentes, del tipo de suspensión celulósica, del contenido de material de carga, del tipo de papel producido, del sitio de la adición, etc. Unos agentes de encolado se introducen usualmente en la suspensión celulósica en una proporción de por lo menos aproximadamente 0,01 % en peso, apropiadamente por lo menos aproximadamente 0,1 % en peso, basándose en el peso de fibras secas, y el límite superior es usualmente de aproximadamente 2 % en peso, apropiadamente de aproximadamente 0,05 % en peso. Generalmente los agentes auxiliares del drenaje y de la retención se introducen en la suspensión celulósica en unas proporciones que proporcionan un drenaje y/o una retención mejores que lo que se obtiene cuando no se usan estos agentes auxiliares. Los agentes auxiliares del drenaje y la retención, los agentes conferidores de resistencia en seco y los agentes conferidores de resistencia en húmedo, independientemente unos de otros, se introducen usualmente en una proporción de por lo menos aproximadamente 0,001 % en peso, con frecuencia de por lo menos aproximadamente 0,005 % en peso, basándose en fibras secas, y el límite superior es usualmente de aproximadamente 5 % y apropiadamente de aproximadamente 1,5 % en peso.

El término "papel", tal como se usa en el presente contexto, incluye no solamente un papel y la producción del mismo sino también otros productos a modo de hojas o de bandas continuas, que contienen fibras celulósicas, tales como por ejemplo cartón y cartulina, y la producción de los mismos. El procedimiento se puede usar en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones acuosas de fibras celulósicas (que contienen celulosa) y las suspensiones deberían contener apropiadamente por lo menos 25 % en peso y preferiblemente por lo menos 50 % en peso de dichas fibras, basándose en una sustancia seca. Las fibras celulósicas pueden estar basadas en fibras vírgenes y/o fibras recicladas, incluyendo fibras de madera o de plantas anuales o perennes. La suspensión celulósica puede contener madera o estar libre de madera, y se puede usar en fibras procedentes de una pasta química, tal como pastas al sulfato, al sulfito y del proceso organosolve, una pasta mecánica tal como una pasta termomecánica, una pasta químio-termo-mecánica, una pasta de refinadora y una pasta de madera triturada procedente tanto de una madera dura como de una madera blanda y pueden estar basadas también en fibras recicladas, opcionalmente a partir de pastas destinadas y mezclas de las mismas. La suspensión celulósica tiene apropiadamente un pH en el intervalo desde neutro hasta alcalino, p.ej. desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 10, preferiblemente desde aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,0.

El papel producido puede ser secado, revestido y calandrado. El papel puede ser revestido con, por ejemplo, carbonato de calcio, yeso, silicato de aluminio, caolín, hidróxido de aluminio, silicato de magnesio, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de zinc, un pigmento sintético y mezclas de los mismos.

El gramaje del papel producido puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del tipo de papel producido, usualmente el gramaje está dentro del intervalo de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 500 g/m², apropiadamente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 450 g/m² y preferiblemente desde 30 hasta aproximadamente 110 g/m². Preferiblemente, el invento se usa para la producción de un papel para impresión offset sin revestir o revestido, un papel para electrofotografía, un papel fino no revestido y revestido que opcionalmente contiene una pasta mecánica, así como papeles para escribir e imprimir. Un producto especialmente preferido es un papel para impresión offset revestido, en el que se combinan un alto brillo y una opacidad y una voluminosidad altas.

El invento se ilustra adicionalmente en los siguientes Ejemplos, que, sin embargo no se pretende que lo limiten. Las partes y los % se refieren a partes en peso y % en peso respectivamente a menos que se indique otra cosa distinta.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de papel, que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende una sal de calcio y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de desde 0,05 hasta 0,65, y deshidratar la suspensión para formar una banda continua o una hoja de papel, en donde la sal de calcio y el derivado de celulosa se añaden por separado a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in situ en la suspensión celulósica.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado de sustitución de grupos carboxialquilo es de desde 0,05 hasta 0,50.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado de sustitución de grupos carboxialquilo es de desde 0,15 hasta 0,40.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los grupos carboxialquilo son grupos carboximetilo.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de calcio es carbonato de calcio.