

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 481**

51 Int. Cl.:

D21H 21/30 (2006.01)

C07D 251/00 (2006.01)

C09K 11/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013** **E 13165746 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2799618**

54 Título: **Uso de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente para el tratamiento de superficie de materiales celulósicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2016

73 Titular/es:

BLANKOPHOR GMBH & CO. KG (100.0%)
Schulstrasse 3
49577 Ankum, DE

72 Inventor/es:

HAUSCHEL, BERND;
KRAEMER, MICHAEL;
HUNKE, BERNHARD y
KLUG, GÜNTER

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 583 481 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

5 5 Uso de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente para el tratamiento de superficie de materiales celulósicos

10 La presente invención se refiere al uso de celulosa micronizada y agentes de blanqueamiento fluorescentes para el tratamiento de superficie de materiales en forma de lámina celulósicos, preparaciones que comprenden celulosa micronizada y agentes de blanqueamiento fluorescentes, y a un proceso para blanquear la superficie de materiales en forma de lámina celulósicos usando las preparaciones. Estas preparaciones permiten la mejora de blanqueamiento fluorescente y abrillantamiento óptico, respectivamente, de materiales celulósicos como papel, cartón o tejido de algodón de forma ventajosa.

15 Es bien conocido el uso de agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA), también llamados abrillantadores ópticos, para el blanqueamiento de materiales celulósicos como papel, cartón y tejido de algodón. El papel se compone esencialmente de fibras de celulosa y rellenos minerales, o rellenos precipitados. El papel recubierto contiene además una o varias de las llamadas capas de recubrimiento como acabado de superficie, estas capas están compuestas esencialmente de pigmentos blancos inorgánicos y agentes aglutinantes. Las capas de recubrimiento se aplican típicamente en una etapa de procesamiento separada al papel de base de recubrimiento, que contiene fibras de celulosa y rellenos.

20 Es común durante la fabricación de papel tratar el papel de impresión y de escritura, así como las calidades de papel de embalaje y de cartón recubierto, con agentes de blanqueamiento fluorescentes para mejorar su brillo y blancura. Existen varias posibilidades de añadir los agentes de blanqueamiento fluorescentes durante el proceso de fabricación de papel. Los agentes de blanqueamiento fluorescentes se pueden añadir antes de la formación de la banda de papel a la base de papel o pasta papelera, respectivamente, que es esencialmente una suspensión de fibras de celulosa en agua que contiene adicionalmente rellenos inorgánicos y, cuando sea necesario, productos químicos de proceso y funcionales. La consistencia de la base de papel está típicamente por debajo de un 5 % en peso de material sólido en el punto en el que se añaden los agentes de blanqueamiento fluorescentes. Como otra opción, los agentes de blanqueamiento fluorescentes se pueden aplicar después de la formación de la banda de papel a la superficie del papel. En el caso de papel sin recubrimiento, la aplicación a la superficie del papel se lleva a cabo con la ayuda de un dispositivo de tratamiento de superficie adecuado, por ejemplo una prensa de encolado o una prensa de película. Típicamente, los agentes de blanqueamiento fluorescentes se aplican conjuntamente con una solución de almidón, en la que esta solución puede contener otros productos químicos, por ejemplo, agentes de encolado de superficie. En el caso de papel recubierto, los agentes de blanqueamiento fluorescentes se pueden añadir al color de recubrimiento, que es una preparación acuosa que contiene esencialmente pigmentos blancos inorgánicos, aglutinantes y otros aditivos. El color de recubrimiento se aplica a un papel de base de recubrimiento y de este modo se produce papel recubierto. Se pueden usar los tres tipos básicos mencionados de aplicación de agentes de blanqueamiento fluorescentes solos o en combinación, dependiendo de la calidad de papel particular y del objetivo de blanqueamiento individual.

40 El abrillantamiento de papel por tratamiento de superficie se describe con detalle, entre otros, en el siguiente artículo: «*Surface brightening of Paper*» de H. Weaver, en: *Surface Application of Paper Chemicals*, Eds. James Brandner y Ian Thorn, Blackie Academic & Professional, 1a. Edición 1997, páginas 156-174.

45 Como agentes de blanqueamiento fluorescentes para dar el abrillantamiento y el blanqueamiento de materiales celulósicos, se conocen derivados del ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico. Los ejemplos típicos de los mismos son aquellos en los que el ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico está sustituido con dos anillos de triazina que portan residuos amino. De esos agentes de blanqueamiento fluorescentes, se conocen los tipos disulfo, tetrasulfo y hexasulfo.

50 El efecto de blanqueamiento de derivados del ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico se provoca por el hecho de que su forma *trans* absorbe luz en la región de UV cercano, lo que conlleva excitación electrónica. El máximo de absorción es de aproximadamente 350 nm. El estado excitado se puede desactivar entonces por emisión de luz fluorescente en la región espectral azul visible, con un máximo aproximadamente en 420 a 450 nm. La luz azul emitida da lugar a una compensación, o incluso sobre-compensación, del tono amarillento natural del material celulósico. El blanco azulado resultante se percibe por el ojo humano como claramente "*más blanco*", en comparación con el blanco amarillento inicial del material celulósico no tratado. El brillo y la blancura de dichos materiales se pueden medir como brillo ISO y/o blancura CIE de acuerdo con procedimientos conocidos, para cuantificar el efecto de un tratamiento con el agente de blanqueamiento fluorescente.

60 En caso de añadir agentes de blanqueamiento fluorescentes a la base de papel, el efecto de blanqueamiento depende principalmente de la pureza del agente de blanqueamiento fluorescente usado y de su tasa de adsorción a las fibras de celulosa. La tasa de adsorción está influenciada principalmente por el punto seleccionado de adición de agente de blanqueamiento fluorescente a la base de papel, por tanto por el tiempo de contacto entre el agente de blanqueamiento fluorescente y las fibras de fabricación de papel hasta la formación de banda de papel, y adicionalmente por la solubilidad del agente de blanqueamiento fluorescente usado. La tasa de adsorción está

inversamente correlacionada con el número de grupos sulfo en la molécula de agente de blanqueamiento fluorescente de tal manera que cuantos más grupos sulfo porte la molécula de agente de blanqueamiento fluorescente, menor es la tasa de adsorción.

5 Por otro lado, en caso de tratamiento de superficie de papel no recubierto y colores de recubrimiento para la producción de papel recubierto a través del uso de agentes de blanqueamiento fluorescentes, para lograr un buen efecto de blanqueamiento, es importante evitar la agregación o asociación de las moléculas de agente de blanqueamiento fluorescente en el material a tratar. Dicha asociación se produce, por ejemplo, en caso de sobredosificación de agentes de blanqueamiento fluorescentes que da lugar al llamado efecto de enverdecimiento.
10 Se conoce minimizar la tendencia a la asociación y de este modo desplazar el límite de enverdecimiento a cantidades mayores de agente de blanqueamiento fluorescente usando tipos específicos de agentes de blanqueamiento fluorescentes o bien añadiendo productos auxiliares específicos. En general, la tendencia a asociarse disminuye con el aumento de la solubilidad en agua de la molécula de agente de blanqueamiento fluorescente. Por tanto, los agentes de blanqueamiento fluorescentes del tipo hexasulfo tienen generalmente
15 tendencia a la asociación inferior, en comparación con los correspondientes agentes de blanqueamiento fluorescentes del tipo tetrasulfo. Además, la tendencia a la asociación se puede minimizar añadiendo polímeros portadores, que son polímeros hidrófilos, altamente solubles en agua, tales como almidones, polietilenglicoles lineales con un peso molecular medio de hasta 8000 g mol, o poli(alcohol vinílico).

20 En la técnica anterior, se usan agentes de blanqueamiento fluorescentes en forma de soluciones acuosas, suspensiones o polvos secos. Antes de ponerse en contacto con las fibras de papel, suspensiones y polvos secos de agentes de blanqueamiento fluorescentes, se disuelven en agua de manera que forman soluciones acuosas, para asegurar una distribución uniforme en la base de fabricación de papel o en la superficie del papel tan buena como sea posible, y también para evitar efectos no deseados, por ejemplo manchas fluorescentes en el papel o veteado.

25 El documento WO 2011/064441 A1 divulga un procedimiento para producir pasta de celulosa que contiene al menos un 30 % en peso de material de celulosa nanofibrilada (NFC). El proceso de fabricación implica la adición de agentes de abrillantamiento óptico antes de o durante la etapa de refinado y/o fibrilación de la pasta de celulosa, para mejorar la eficiencia de la producción de la pasta de celulosa nanofibrilada. En los ejemplos del documento WO
30 2011/064441, como aditivo de refinado se dosificó un 2 % en peso de agente de abrillantamiento óptico de tipo disulfónico o tipo hexasulfónico a la pasta antes de la etapa del pre-refinador.

35 El documento WO 2011/056130 se refiere a un sustrato recubierto que tiene un recubrimiento de dispersión que comprende celulosa microfibrilada (MFC) y partículas coloidales de un polímero, para formar una barrera en la superficie del sustrato.

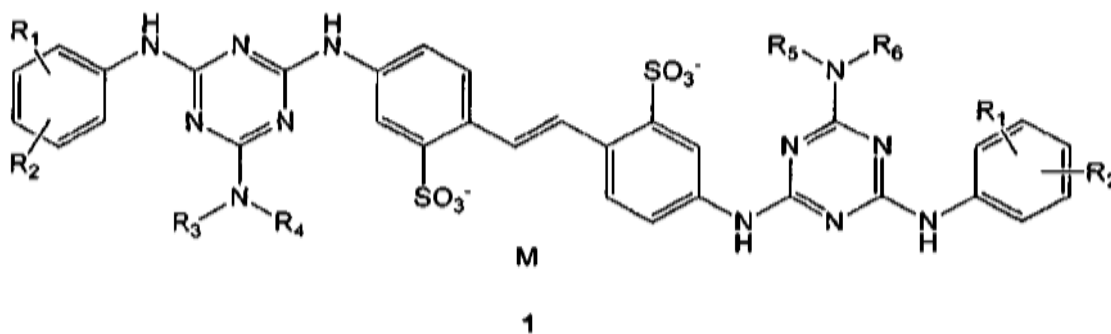
40 El documento EP 0 409 028 A1 se dirige a un proceso para blanquear las composiciones de recubrimiento de papel y preparaciones blanqueadoras para este proceso, usar combinaciones de polvo de celulosa (tamaño de partícula promedio inferior a 50 μm) y abrillantadores ópticos aniónicos de celulosa.

45 Sorprendentemente, se ha descubierto que los problemas de la técnica anterior se pueden superar y se puede mejorar el blanqueamiento de superficie de papel u otros materiales celulósicos por el uso combinado de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente en el tratamiento de superficie de los materiales celulósicos. En particular, cuando se usan partículas que contienen agente de blanqueamiento fluorescente de celulosa micronizada para el blanqueamiento de superficie de papel no recubierto, o para el blanqueamiento de colores de recubrimiento, se observa un efecto de blanqueamiento excepcional y una mejora en el comportamiento de blanqueamiento en comparación con la aplicación de la técnica anterior. La celulosa micronizada tiene, en particular, una longitud de fibra media y tamaño de partícula medio, respectivamente, inferior a o igual a 15 μm .

50 Por tanto la presente invención se refiere al uso de

(1) celulosa micronizada que tiene una longitud de fibra media y tamaño de partícula medio, respectivamente, inferior a o igual a 15 μm , que tiene un diámetro de fibra máximo y diámetro de partícula máximo, respectivamente, que no excede de 25 μm y que está esencialmente libre de fibras con una longitud que excede de 100 μm , y

55 (2) al menos un agente de blanqueamiento fluorescente de fórmula (1)



en la que

R₁ y R₂ independientemente uno de otro significan H, SO₃⁻ o COOH, con la condición de que, si R₁ es COOH, R₂ es H, y viceversa;

R₃ y R₅ independientemente uno de otro significan H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₃, CH₂COO⁻, CH₂CH₂CN, CH₂CH₂CONH₂ o CH₂CH₂SO₃⁻;

R₄ y R₆ independientemente uno de otro significan H, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₂-C₃, CH₂COO⁻, CH₂CH₂SO₃⁻, CH(COO⁻)CH₂COO⁻, CH(COO⁻)CH₂CH₂COO⁻ o CH₂-fenilo; o

R₃ y R₄, o R₅ y R₆, independientemente uno de otro junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo morfolina; y en la que

M representa el correspondiente equivalente de carga seleccionado de H⁺, un catión de metal alcalino, amonio, tetraalquil C₁-C₄-amonio, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con radicales hidroxialquilo C₂-C₃, y NH(R₇)_n(R₈)_m⁺, siendo R₇ alquilo C₁-C₄ y siendo R₈ hidroxialquilo C₂-C₃,

en la que ambos n y m son un número entero de 1 ó 2 y n ≠ m;

así como mezclas de los mismos;

para el tratamiento de superficie de estructuras en forma de lámina celulósicas.

En modos de realización preferentes, el uso de acuerdo con la invención comprende el uso de la celulosa micronizada y por lo menos un agente de blanqueamiento fluorescente de fórmula (1) en preparaciones acuosas para la producción de papel o cartón encolado o recubierto. La presente invención se refiere además al uso combinado de las dos sustancias para el blanqueamiento de materiales bidimensionales celulósicos como papel, cartón y tejido de algodón, así como para el blanqueamiento de colores de recubrimiento de papel. Además, la invención se refiere a preparaciones, en particular, licores de prensa de encolado, colores de recubrimiento y estucos, respectivamente, que contienen la celulosa micronizada y el al menos un agente de blanqueamiento fluorescente de fórmula (1). Además, la invención se refiere a un proceso para el tratamiento de superficie de estructuras en forma de lámina celulósicas, en particular de papel o cartón, y papel o cartón obtenible por ese proceso.

Se describen modos de realización preferentes de la invención en la descripción a continuación en el presente documento, los ejemplos y las reivindicaciones.

El término celulosa micronizada, como se usa en la presente invención, significa un material celulósico, en el que la longitud de la fibra media y tamaño de partícula medio, respectivamente, es inferior a o igual a 15 μm. La celulosa micronizada está esencialmente libre de fibras que exceden una longitud de 100 μm, y el diámetro de fibra máximo y diámetro de partícula máximo, respectivamente, no exceden de 25 μm. Se usan diversos nombres y sinónimos para la celulosa micronizada, por ejemplo, celulosa ultrafina, nanocelulosa, celulosa nanofibrilada (NFC), nanofibra de celulosa, celulosa fibrilada a escala nanométrica, celulosa microfibrilada (MFC), y microfibrilas de celulosa.

La celulosa micronizada se encuentra comercialmente disponible en el mercado. Se puede producir a partir de fibras de celulosa mediante un proceso que implica una etapa de disgregación mecánica. El material de partida puede ser, por ejemplo, pasta química o pasta mecánica como se usa típicamente en la industria del papel. Las dimensiones de las fibras de celulosa se pueden caracterizar por su longitud y su diámetro. Típicamente, el diámetro de fibra medio del material de partida está en el intervalo de 15 a 45 μm y la longitud de fibra media excede de 500 μm. La celulosa micronizada en general se puede producir llevando a cabo al menos una etapa de disgregación mecánica, opcionalmente combinada con un tratamiento químico o enzimático, del material de partida de fibras de celulosa. El equipo adecuado para esta disgregación mecánica son, por ejemplo, refinadores, trituradoras, trituradoras de fricción, molinos coloidales, generadores de ultrasonidos, homogeneizadores, microfluidizadores, macrofluidizadores y homogeneizadores de tipo fluidizador. Cualquier tipo de fibras de celulosa procedentes de plantas es adecuado como material de partida, por ejemplo fibras de celulosa derivadas de madera, paja, lino o algodón, en el que se prefiere la madera. Las fibras de celulosa se pueden producir a partir de madera blanda o madera dura. Se pueden producir de acuerdo con procedimientos conocidos de producción de pasta de celulosa en forma de pasta mecánica, semiquímica o química. También es posible usar fibras de celulosa recicladas de papel recuperado. Las fibras de celulosa en el material de partida pueden estar presentes en forma blanqueada o sin blanquear. Además, estas

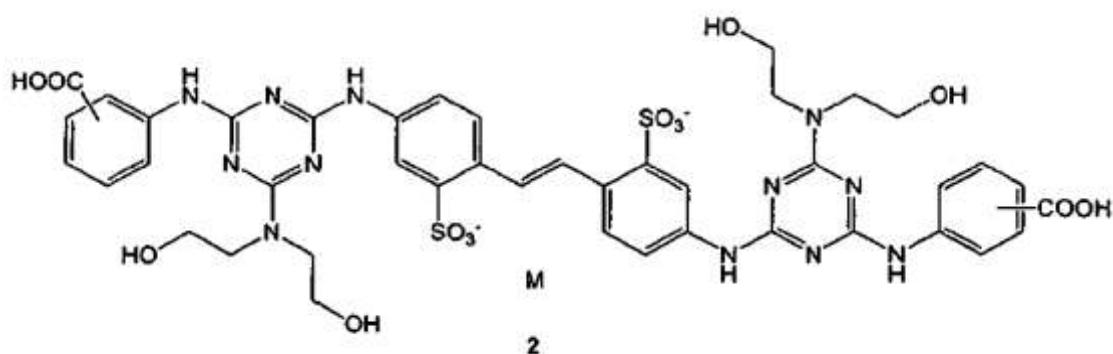
5 fibras se pueden haber tratado, al menos parcialmente, por un proceso de batido o refinado, antes de la etapa de disgregación mecánica para producir la celulosa micronizada. Se prefiere usar pasta de celulosa blanqueada, en la que la lignina derivada de la madera se ha eliminado esencialmente durante el proceso de fabricación de pasta. La lignina tiene una fuerte tendencia a mostrar amarilleamiento y también puede actuar como absorbente de UV. Por lo tanto, la combinación de celulosa micronizada que contiene lignina y agente de blanqueamiento fluorescente es menos adecuada, pero se puede usar. En un modo de realización preferente, la celulosa micronizada no comprende esencialmente lignina. La celulosa micronizada puede contener una fracción de hemicelulosa, que se origina a partir del material vegetal.

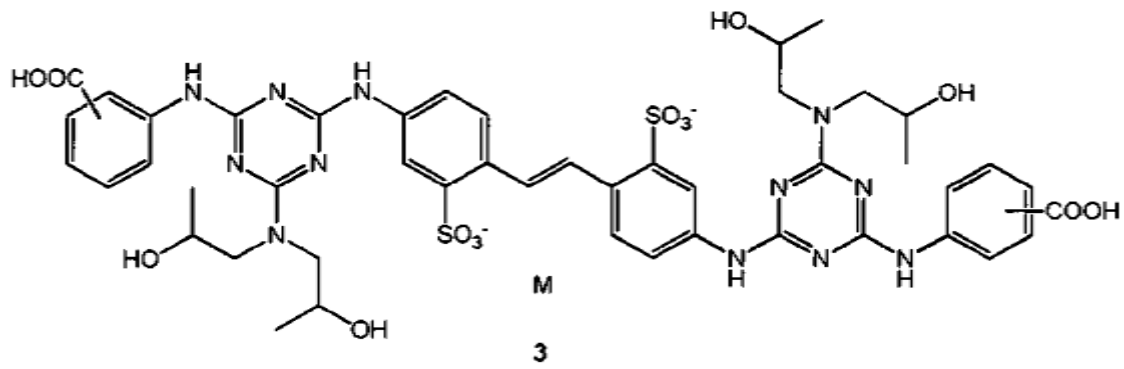
10 La celulosa micronizada muestra un comportamiento claramente diferente en comparación con la pasta de celulosa común. Las dispersiones acuosas de celulosa micronizada están presentes como formulaciones viscosas, de tipo gel, en las que la retención de agua es mayor que en la pulpa de celulosa común.

15 La celulosa micronizada usada en la presente invención tiene una longitud de fibra media y tamaño de partícula medio, respectivamente, inferior a o igual a $15\ \mu\text{m}$, preferentemente en un intervalo de $0,005\ \mu\text{m}$ a $15\ \mu\text{m}$. Las indicaciones de tamaño, longitud o diámetro para la celulosa micronizada se pueden determinar, por ejemplo, por microscopía electrónica de barrido (SEM) o por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En un modo de realización preferente, la longitud de fibra media, respectivamente el tamaño de partícula medio, es inferior a o igual a $12\ \mu\text{m}$, en particular en un intervalo de $0,005\ \mu\text{m}$ a $12\ \mu\text{m}$. En un modo de realización particularmente preferente, la longitud de fibra media, respectivamente el tamaño de partícula medio, es inferior a o igual a $10\ \mu\text{m}$, en particular en un intervalo de $0,005\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$. La celulosa micronizada está esencialmente libre, preferentemente libre, de fibras con una longitud que excede de $100\ \mu\text{m}$. En un modo de realización preferente, la celulosa micronizada está esencialmente libre, preferentemente libre, de fibras con una longitud que excede de $80\ \mu\text{m}$. El diámetro de la fibra máximo y el diámetro de partícula máximo, respectivamente, no excede de $25\ \mu\text{m}$, preferentemente no excede de $20\ \mu\text{m}$.

Los agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA) usados de acuerdo con la presente invención son los de fórmula (1). Agentes de blanqueamiento fluorescentes particularmente adecuados de fórmula (1) son aquellos, en los que R_3 , R_4 , R_5 y R_6 , independientemente uno de otro, significan H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, CH_2COO^- o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, M representa el equivalente de carga correspondiente, en particular seleccionado de H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , mono-, di- o trietanolamonio, y R_1 y R_2 son como se definen anteriormente; o mezclas de los mismos. En un modo de realización preferente, en la fórmula (1) un grupo de R_1 y R_2 es H y el otro grupo se selecciona de SO_3^- y COOH .

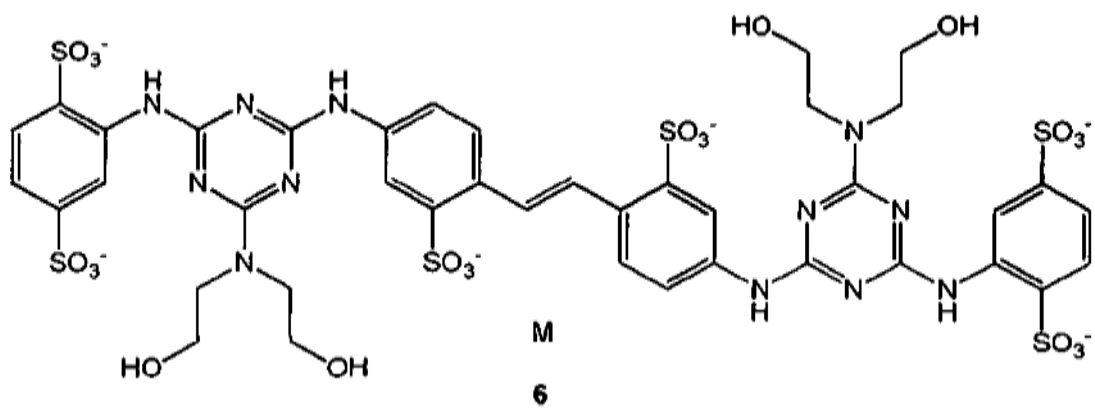
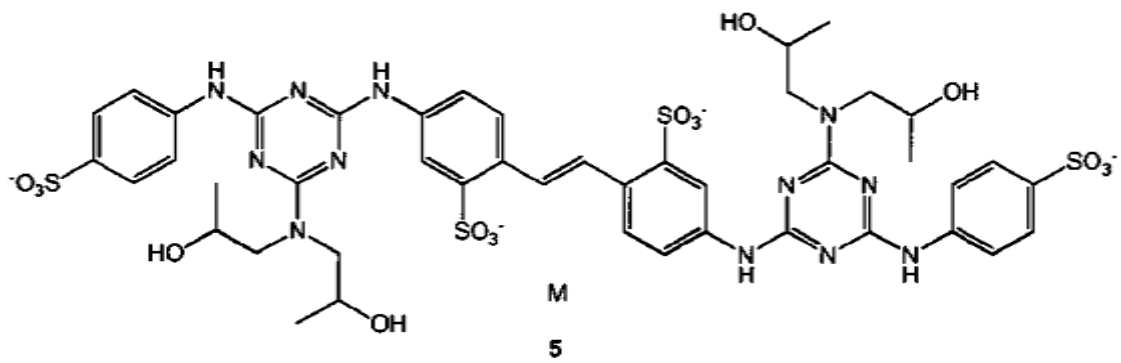
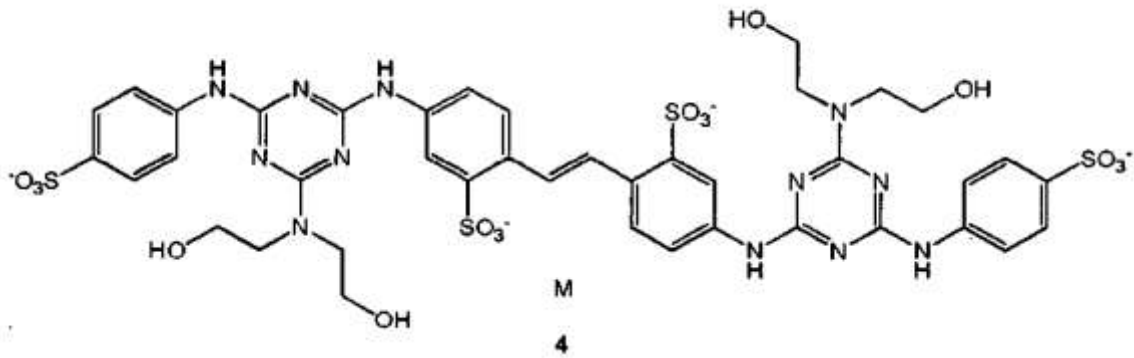
35 Agentes de blanqueamiento fluorescentes particularmente preferentes tienen la estructura de una de las siguientes fórmulas (2) a (8):

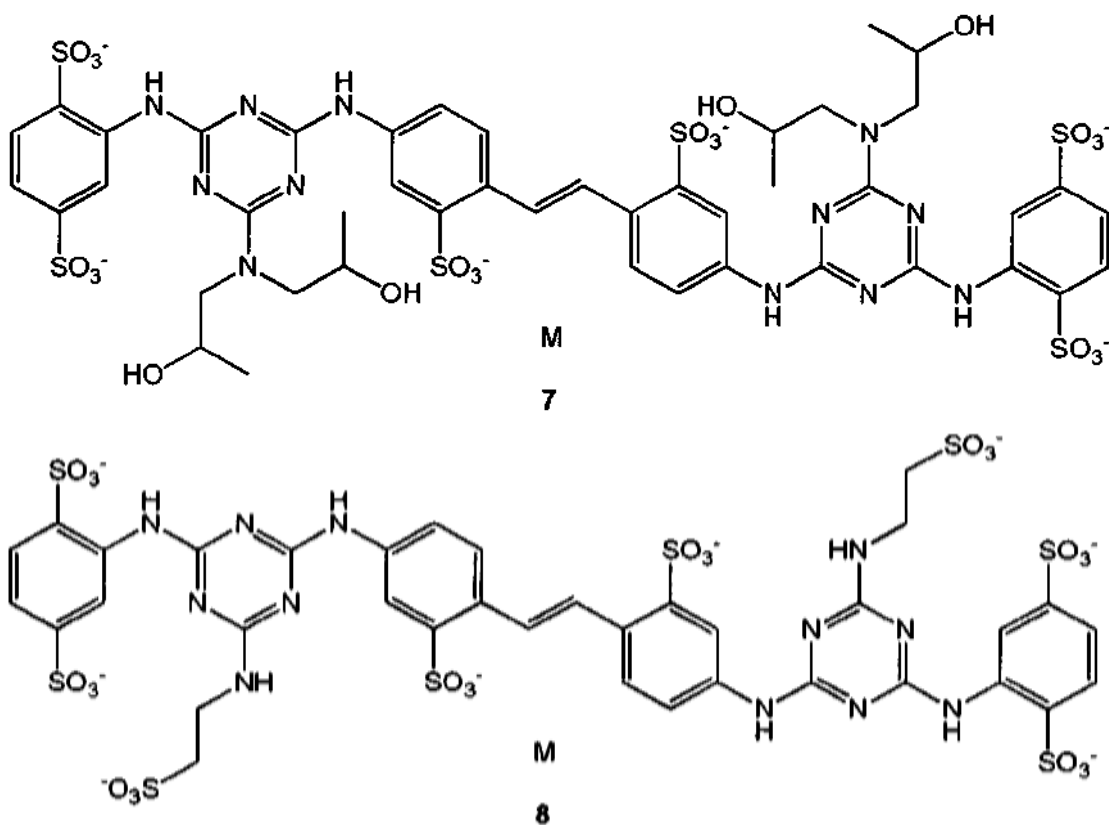




en las que para las dos fórmulas (2) y (3), los grupos carboxi están situados, independientemente unos de otros, preferentemente en posición *orp*;

5





en las que M en cada caso representa el equivalente de carga correspondiente, preferentemente seleccionado de H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , mono-, di- o trietanolamonio, o mezclas de los mismos.

5

Los agentes de blanqueamiento fluorescentes se usan preferentemente en forma de soluciones acuosas, suspensiones acuosas, o polvos secos. Cuando se parte de una forma en suspensión o en polvo, preferentemente los agentes de blanqueamiento fluorescentes se disuelven en agua antes de ponerse en contacto con la celulosa micronizada, para promover una distribución uniforme dentro de la celulosa micronizada. El contenido de los agentes de blanqueamiento fluorescentes en las soluciones acuosas es preferentemente inferior a un 30 % en peso, en particular de un 5 a un 25 % en peso. El valor del pH está preferentemente en el intervalo de 6 a 10.

10

Se conoce en la técnica la producción de agentes de blanqueamiento fluorescentes de fórmula (1). Los agentes de blanqueamiento fluorescentes se pueden sintetizar de acuerdo con procedimientos conocidos en etapas subsiguientes empezando con aproximadamente 1 mol de sal disódica de 4,4'-diamino 2,2'-estilbendisulfonato, aproximadamente 2 moles de cloruro cianúrico, y en total de aproximadamente 4 a 4,5 mol de compuestos de amina que corresponden a los residuos amino que están unidos a los anillos de triazina en la fórmula (1). Las soluciones de reacción obtenidas por los procesos sintéticos contienen los agentes de blanqueamiento fluorescentes en la mayoría de los casos en forma de su sal de sodio. Las soluciones se pueden procesar adicionalmente, por ejemplo, mediante un proceso de filtración con membrana, en el que la solución se concentra y se eliminan sales inorgánicas a gran escala. Las etapas de procesamiento también pueden implicar la precipitación o cristalización de los agentes de blanqueamiento fluorescentes de la solución acuosa por medio de adición de ácido o adición de sal, y el posterior aislamiento de los agentes de blanqueamiento fluorescentes por filtración. La torta de filtrado obtenida, comúnmente después del lavado, se puede formular como suspensión o como solución acuosa del agente de blanqueamiento fluorescente correspondiente, opcionalmente con adición de bases, aditivos solubilizantes y/o polímeros portadores. Esos aditivos también se pueden añadir a los concentrados de agente de blanqueamiento fluorescente obtenidos por filtración de membrana. Otra opción es el secado por pulverización de soluciones acuosas de agente de blanqueamiento fluorescente para producir polvos secos.

20

25

En general, las preparaciones de agentes de blanqueamiento fluorescentes pueden contener subproductos orgánicos y sales inorgánicas derivadas de la síntesis. Además, se pueden añadir aditivos o productos auxiliares, tales como polímeros portadores, aditivos solubilizantes para mejorar la solubilidad y la estabilidad en almacenamiento a largo plazo, o biocidas para proteger las preparaciones del crecimiento de bacterias y hongos. Aditivos solubilizantes comunes son urea, alcoholes y aminas, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, glicerol, ϵ -caprolactama, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

35

De acuerdo con la presente invención, es preferente el uso de preparaciones acuosas de los agentes de

blanqueamiento fluorescentes que están esencialmente libres de aditivos solubilizantes.

En un modo de realización preferente, la celulosa micronizada se lleva a la forma de una dispersión acuosa antes de la mezcla con los agentes de blanqueamiento fluorescentes. La cantidad de celulosa micronizada en la dispersión acuosa está preferentemente en el intervalo de un 1 a un 30 % en peso, más preferentemente de un 3 a un 25 % en peso. Esta dispersión acuosa se mezcla luego con una preparación acuosa de agente de blanqueamiento fluorescente como se describe anteriormente, y se agita para asegurar una buena mezcla, para obtener una preparación o mezcla acuosa. El tiempo de mezcla es preferentemente entre 1 y 60 minutos, más preferentemente entre 1 y 20 minutos. La temperatura durante la mezcla está preferentemente en el intervalo de 10 a 95 °C, más preferentemente de 15 a 75 °C. La proporción en peso de agente de blanqueamiento fluorescente con respecto a celulosa micronizada está preferentemente en el intervalo de 0,5 : 99,5 a 80 : 20 % en peso, más preferentemente de 1 : 99 a 50 : 50 % en peso, en particular de 7 : 93 a 50 : 50 % en peso, más preferentemente de 10 : 90 a 50 : 50 % en peso, basado en el contenido de sustancia activa de la preparación o mezcla acuosa.

La mezcla o preparación de celulosa micronizada en forma de su dispersión acuosa y el agente de blanqueamiento fluorescente en forma de su solución acuosa también se puede generar directamente en la aplicación, en particular en el licor de prensa de encolado o prensa de película, así como en el color de recubrimiento durante o después de su preparación. En caso de aplicación de prensa de encolado, se añaden los dos componentes de la mezcla en cualquier secuencia o simultáneamente al licor de prensa de encolado o prensa de película, por ejemplo, al depósito de trabajo. En caso de aplicación de recubrimiento, la celulosa micronizada no necesita dispersarse en agua antes de su adición, si se puede añadir a la línea de preparación de color de recubrimiento en un punto de adición en el que se produzca la mezcla completa. Dicha agitación a fondo es común durante la preparación de colores de recubrimiento, y por lo tanto da lugar automáticamente a la dispersión y distribución homogénea de la celulosa micronizada durante el proceso de preparación. El agente de blanqueamiento fluorescente se añade preferentemente como solución acuosa; antes de, simultáneamente con, o después de la adición de la celulosa micronizada.

Dependiendo del uso previsto, los polímeros portadores se añaden opcionalmente a las mezclas o preparaciones de celulosa micronizada y agentes de blanqueamiento fluorescentes. Los polímeros portadores adecuados son polietilenglicoles lineales, en particular polietilenglicoles lineales con un peso molecular medio M_n de 200 a 8000 g/mol, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, o combinaciones de los mismos, en los que los polietilenglicoles lineales son preferentes. Para mejorar la estabilidad en almacenamiento a largo plazo de estas mezclas, se pueden añadir otros aditivos, por ejemplo, espesantes, solubilizantes y/o biocidas. Además, el pH de estas mezclas se puede ajustar al valor deseado añadiendo ácidos o bases comunes. Los valores de pH adecuados están en el intervalo de desde 6 a 10.

La estructura o material en forma de lámina celulósica que se trata en superficie de acuerdo con la invención puede ser cualquier material que comprenda fibras de celulosa y opcionalmente rellenos minerales o precipitados, y se forme en una lámina o banda, o se forme de forma bidimensional. La estructura o material puede estar compuesto principalmente de fibras de celulosa, o consistir en fibras de celulosa. Por ejemplo, se pueden usar papel y cartón en forma de láminas o textiles de algodón en forma de bandas. En particular, no está comprendida la base de papel o pasta de papel.

Se puede usar una gran variedad de papeles de acuerdo con la presente invención: papel hecho de pasta química, semiquímica o mecánica no blanqueada o blanqueada, por ejemplo, pasta química de fibra corta y de fibra larga, madera triturada, pasta termomecánica (TMP) y pasta química termomecánica (CTMP). También es adecuado el papel hecho de pasta no blanqueada o blanqueada destintada (DIP). La DIP se produce a partir de papel recuperado. En la fabricación de papel se combinan a menudo diferentes calidades de pasta mecánica, semiquímica y química así como pasta reciclada para impartir determinadas propiedades al papel. Además, el uso de rellenos inorgánicos es común en la fabricación de papel, por un lado, para ahorrar costes de las materias primas de papel, por otro lado para mejorar importantes propiedades funcionales del papel, como el brillo, opacidad y capacidad de impresión básicas. En la presente invención, todos los papeles rellenos con rellenos usados comúnmente son adecuados, por ejemplo, papeles rellenos con GCC, (carbonato de calcio molido), caolín, PCC (carbonato de calcio precipitado), dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, sulfato de calcio y blanco satinado.

En el caso de papel sin recubrimiento, la presente invención se usa preferentemente para el blanqueamiento de papeles de impresión y escritura. En el caso de papel y cartón recubierto, son adecuados en general papeles recubiertos de todas las calidades. En el caso de textiles celulósicos, la presente invención se usa preferentemente para tejido de algodón.

La invención se refiere al uso de la celulosa micronizada y los agentes de blanqueamiento fluorescentes en una preparación, en particular, una preparación acuosa. Además, la presente invención se refiere a dichas preparaciones.

Las preparaciones de acuerdo con la invención comprenden preferentemente el agente de blanqueamiento fluorescente y celulosa micronizada en cantidades, basadas en peso, tales que la cantidad de celulosa micronizada

5 sea menos de quince veces la cantidad del agente de blanqueamiento fluorescente, preferentemente menos de o igual a diez veces la cantidad del agente de blanqueamiento fluorescente, en particular menos de o igual a cinco veces la cantidad del agente de blanqueamiento fluorescente, en cualquier caso basadas en el contenido de sustancia activa. En otro modo de realización preferente, la proporción en peso de agente de blanqueamiento fluorescente con respecto a celulosa micronizada está en el intervalo de 0,5 : 99,5 a 80 : 20 % en peso, más preferentemente de 1 : 99 a 50 : 50 % en peso, en particular de 7 : 93 a 50 : 50 % en peso, más preferentemente de 10 : 90 a 50 : 50 % en peso, basado en el contenido de sustancia activa de la preparación o mezcla acuosa.

10 En un modo de realización preferente, la preparación de acuerdo con la invención o la preparación usada de acuerdo con la invención es un licor de prensa de encolado o licor de prensa de película. Estos licores de tratamiento de superficie se basan preferentemente en soluciones de almidón, en las que la concentración de almidón varía hasta aproximadamente un 15 % en peso, y, en particular, está en un intervalo de un 4-13 % en peso, basado en el 100 % en peso del licor. El almidón usado puede ser cualquier almidón natural o degradado, que se deriva opcionalmente. Los almidones adecuados son cualquier almidón derivado de patatas, trigo, maíz, tapioca, arroz y mezclas de los mismos. En el proceso de encolado de superficie, es preferente el uso de almidones degradados o derivados. Un almidón preferente es, por ejemplo, dextrina que es almidón térmicamente degradado que tiene un peso molecular relativamente bajo. Cuando se usa dextrina, es posible usar concentraciones mayores de almidón en el licor, por ejemplo, de hasta aproximadamente un 30 % en peso. Se pueden ajustar las concentraciones de almidón adecuadas en los licores por el experto dependiendo del caso particular, por ejemplo, la viscosidad deseada de la solución de almidón y/o la penetración de almidón deseada en el papel. En general, la degradación del almidón puede tener lugar por tratamiento oxidativo, por ejemplo, con hipoclorito, por tratamiento enzimático, térmico o químico. Son derivados de almidón adecuados para el proceso de encolado de superficie, por ejemplo, almidones cationizados almidones cationizados que se han degradado adicionalmente por oxidación, y almidones sustituidos con hidroxialquilo.

25 De acuerdo con la invención, los licores de prensa de encolado o prensa de película contienen preferentemente celulosa micronizada en una cantidad en el intervalo de un 0,01 a un 10 % en peso, más preferentemente de un 0,05 a un 7,5 % en peso, y lo más preferentemente de un 0,2 a 5 % en peso y agentes de blanqueamiento fluorescente preferentemente en una cantidad en el intervalo de un 0,02 a un 1,4 % en peso, más preferentemente de un 0,03 a un 1,2 % en peso, y lo más preferentemente de un 0,04 y un 1,0 % en peso, basado en la cantidad total de licor de prensa de encolado.

35 Además, los licores pueden contener sales inorgánicas, para ajustar la conductividad del papel, y/o para influir en las propiedades de impresión, en particular para la impresión por inyección de tinta. Ejemplos de sales inorgánicas adecuadas son cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, formiato de calcio, formiato de magnesio, y combinaciones de los mismos. El tratamiento de superficie de papel no recubierto con sales de calcio o magnesio solubles en agua mejora la fijación del color durante la impresión por inyección de tinta y permite la absorción rápida del líquido de la tinta de inyección de tinta. Esto a su vez da lugar a una imagen de impresión por inyección de tinta mejorada con respecto a la densidad de color, brillo y nitidez de los bordes.

40 Además, de acuerdo con la invención, en particular en el caso de tratamiento de superficie de papel no recubierto destinado para la impresión por inyección de tinta, las sales de metales alcalinotérreos bivalentes pueden estar presentes en los licores de tratamiento de superficie. Se describen sales adecuadas en el documento EP 2 135 997 A1. El metal alcalinotérreo de las sales se selecciona en particular de calcio y magnesio. Preferentemente, los contraiones de los cationes bivalentes son aniones mono- o polivalentes, en particular haluro, sulfato, hidrosulfato, fosfato, hidrofosfato, dihidrofosfato, carbonato, hidrocarbonato, nitrato, formiato, acetato, o una mezcla de los mismos, preferentemente cloruro o sulfato, más preferentemente cloruro. Las sales divulgadas en el documento US 6.207.258 B1 también son adecuadas. Una sal preferente es el cloruro de calcio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, o una mezcla de los mismos; más preferente es el cloruro de calcio, cloruro de magnesio, o una mezcla de los mismos; la más preferente es cloruro de calcio. Cuando se añaden estas sales, se añaden en forma disuelta, normalmente en solución acuosa, cuando se prepara el licor de tratamiento de superficie. Las sales sirven para obtener una imagen de impresión mejorada durante la impresión por inyección de tinta en el papel tratado, especialmente con respecto a la densidad de color, brillo y nitidez de los bordes.

55 Además, los licores de tratamiento de superficie pueden contener agentes antiespumantes y agentes de encolado sintéticos. Estos agentes de encolado se pueden aplicar para ajustar la absorción del papel de los líquidos a base de agua durante el proceso de escritura y de impresión de una manera controlada. Agentes de encolado de superficie de papel de uso común son dispersiones de polímeros y soluciones de polímeros que contienen polímeros del tipo estireno-éster acrílico, del tipo estireno-ácido acrílico y del tipo de estireno-anhídrido maleico. Adicionalmente como agente de encolado común se puede usar dímero de alquilceteno (AKD), ya sea como tal o en combinación con los polímeros de encolado mencionados anteriormente. Opcionalmente los licores de tratamiento pueden contener aditivos para impartir propiedades funcionales especiales para el papel tratado, como efectos de barrera y comportamiento oleófilo. Dichos aditivos pueden ser fluorocarbonos, ceras u otros aditivos de papel que dan lugar a las propiedades de barrera. En algunos casos se añaden polímeros portadores a los licores de tratamiento de superficie, por ejemplo, polietilenglicoles lineales o poli(alcohol vinílico). Preferentemente, los agentes de encolado están presentes en cantidades de aproximadamente un 0,1 a un 3 % en peso en el licor de prensa de encolado, con

respecto a la solución o dispersión de agente de encolado. Los polímeros portadores, si se usan, están presentes en cantidades de aproximadamente un 0,2 a un 5 % en peso en el licor de prensa de encolado.

5 El tratamiento de superficie, respectivamente el encolado de superficie, de papel no recubierto se lleva a cabo normalmente con un dispositivo de aplicación que es parte de la máquina de papel. Dispositivos de tratamiento de superficie adecuados son todos los dispositivos comunes que se usan en la industria del papel para el encolado de superficie, por ejemplo, la prensa de encolado y la prensa de película.

10 En otro modo de realización preferente, la preparación de acuerdo con la invención o la preparación usada de acuerdo con la invención es un color de recubrimiento. Colores de recubrimiento adecuados son todos los colores de recubrimiento de papel comunes, basados en pigmentos blancos y aglutinantes. Ejemplos de pigmentos blancos adecuados para producir colores de recubrimiento son GCC, caolín, respectivamente, arcilla, arcilla calcinada, PCC, talco, dióxido de titanio y sulfato de calcio. Ejemplos de aglutinantes adecuados son, por un lado, dispersiones de polímeros, respectivamente látex, basado en tipos de polímeros seleccionados de estireno-butadieno, estireno-éster acrílico, acetato de vinilo y acetato de vinilo-éster acrílico. Por otra parte, se pueden usar almidones y dextrinas modificadas, como se describió anteriormente en el contexto del licor de prensa de encolado, como aglutinantes, opcionalmente en combinación con las dispersiones de polímeros mencionadas anteriormente. En algunos casos, se puede usar caseína como aglutinante. Colores de recubrimiento pueden contener, además, coaglutinantes, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y/o carboximetilcelulosa.

20 Además de los pigmentos blancos y aglutinantes, los colores de recubrimiento contienen preferentemente agentes dispersantes. Se añaden agentes dispersantes para estabilizar las partículas de pigmento. Agentes dispersantes adecuados son poli(ácido acrílico) o poli(ácido acrílico) modificado en forma de sus sales, oligofosfatos y polifosfatos. El color de recubrimiento se puede preparar partiendo de los pigmentos blancos en forma seca, dispersando los pigmentos blancos en agua para formar las correspondientes suspensiones de pigmentos. Después de esto, los componentes del color de recubrimiento se mezclan. A menudo, la mayor parte del agente de dispersión ya está contenido en la suspensión de pigmento que se usa como material de partida para preparar el colorante de recubrimiento.

30 Los colores de recubrimiento pueden contener otros aditivos o productos auxiliares. Los colores de recubrimiento pueden contener sustancias espesantes, para ajustar una cierta viscosidad deseada necesaria para su procesamiento adicional, y también un cierto grado de retención de agua. Ejemplos de espesantes adecuados son carboximetilcelulosa, alginatos, o polímeros espesantes completamente sintéticos basados en acrilatos. Otros aditivos de color de recubrimiento comunes son tintes de matizado o pigmentos de matizado, antiespumantes y opcionalmente, estearatos.

40 De acuerdo con la invención, los colores de recubrimiento contienen celulosa micronizada preferentemente en una cantidad en el intervalo de desde un 0,01 a un 8 % en peso, más preferentemente de un 0,02 a un 6 % en peso, y lo más preferentemente de un 0,04 a un 4 % en peso, y agentes de blanqueamiento fluorescentes preferentemente en una cantidad en el intervalo de desde un 0,02 a un 1 % en peso, más preferentemente de un 0,03 y un 0,875 % en peso, y lo más preferentemente de un 0,04 y un 0,75 % en peso, basado en el contenido de pigmento del color de recubrimiento.

45 En la presente invención, para el tratamiento de superficie son adecuados todos los procesos de recubrimiento de papel comúnmente usados o conocidos en la técnica, por ejemplo, recubrimiento con prensa de película, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento con cortina y recubrimiento por pulverización.

50 Además de licores de prensa de encolado y colores de recubrimiento y los tratamientos de superficie relacionados, la invención comprende licores de tratamiento adecuados para la pigmentación. El término pigmentación describe un proceso común en la técnica, en el que la superficie de papel se trata de manera similar al proceso de encolado de superficie descrito anteriormente, pero con la diferencia de que los pigmentos son una parte esencial del licor de tratamiento. Ese licor de pigmentación contiene preferentemente uno o más aglutinantes, seleccionados de almidón incluyendo sus formas derivadas o degradadas, y dispersiones de polímeros basadas en tipos de polímeros seleccionados de estireno-butadieno, estireno-éster acrílico, acetato de vinilo y acetato de vinilo-éster acrílico. El término recubrimiento de papel se usa comúnmente cuando colores de recubrimiento forman una capa completamente cerrada en el papel de base que tiene un peso de capa por encima de aprox. 5-6 g/m². El peso de la capa durante el proceso de pigmentación es comúnmente inferior a 5-6 g/m². La pigmentación de un papel de base se usa típicamente para mejorar sus propiedades ópticas, así como la capacidad de impresión y la uniformidad de la superficie del papel.

60 En el caso del tratamiento de textiles celulósicos, todos los procedimientos comunes y conocidos que se usan típicamente para el tratamiento de superficie de los textiles con agentes de blanqueamiento fluorescentes son adecuados en el contexto de la presente invención. Procedimientos adecuados son el proceso continuo, el proceso semicontinuo, el proceso de agotamiento y el tratamiento de *foulard*, en el que el blanqueamiento se puede combinar, por ejemplo, con blanqueamiento con peróxido, con un acabado de almidón o un proceso de alta temperatura.

65

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos que describen modos de realización preferentes sin restringir el alcance de la invención. Todos los porcentajes se indican en % en peso, a menos que se indique lo contrario.

5

Ejemplos

Ejemplo 1

10 Este ejemplo ilustra el uso de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente en la aplicación de la prensa de encolado.

15 En primer lugar, se produjo una dispersión acuosa de la celulosa micronizada Arboce[®]l UFC 100 (suministrada por J. Rettenmaier y Söhne; contenido en celulosa de aprox. un 99,5 %; tamaño de partícula medio de aproximadamente 8 µm). Se agitaron 15 g de Arboce[®]l UFC 100 en 85 g de agua desmineralizada, seguido por dispersión con un dispositivo Ultra-Turrax a 20000 rpm durante 30 segundos. Se obtuvo una dispersión que tenía un contenido en sólidos de un 14,9 %. Se usó una preparación de agente de blanqueamiento fluorescente acuoso (FWA) que contenía el agente de blanqueamiento fluorescente de fórmula (4), como se muestra anteriormente, en forma de su sal de sodio como ingrediente activo y que tiene un contenido en agente de blanqueamiento fluorescente de aproximadamente un 21 % para las siguientes mezclas 1a-1d.

20 Para esto, se usaron 67,0 g de la dispersión descrita anteriormente de celulosa micronizada para cada mezcla, se combinaron con las cantidades de la preparación de agente de blanqueamiento fluorescente acuoso (FWA) como se menciona a continuación, y luego se rellenó hasta 100,0 g usando agua desmineralizada en cada caso .

25

Mezcla 1a: 7,5 g de preparación de FWA

Mezcla 1b: 15,0 g de preparación de FWA

Mezcla 1c: 22,5 g de preparación de FWA

Mezcla 1d: 30,0 g de preparación de FWA

30

Las mezclas se agitaron a continuación en cada caso durante 5 minutos a temperatura ambiente usando un agitador magnético.

35 Se produjeron licores de prensa de encolado como sigue: se combinaron 25,0 g de cada una de las mezclas 1a-1d mencionadas anteriormente a temperatura ambiente con 192,3 g de una solución acuosa del almidón Perfectamyl[®] A 4692 (de AVEBE) que tenía una concentración de un 6,5 %, seguido del relleno hasta 250,0 g usando agua desmineralizada y, finalmente agitación durante 5 minutos usando un agitador magnético.

40 Se usó papel de base de recubrimiento libre de madera que tenía un peso base de 85 g/m² para los ensayos de encolado de superficie. Los licores de prensa de encolado se aplicaron con una prensa de encolado de laboratorio (de la compañía Mathis, tipo HF) usando una velocidad de 2 m/min y una presión de 2,5 bar. Pesando el papel directamente antes y después del tratamiento con prensa de encolado, se calculó una absorción de humedad del papel de aprox. un 40 % para los cuatro licores de tratamiento.

45 Los papeles tratados se secaron en cada caso en un cilindro de secado durante 2 minutos a 105 °C, y después de esto se almacenaron en condiciones estándar (23 °C, humedad relativa del 50 %) durante 24 horas. A continuación, se determinaron los valores de brillo ISO y blancura CIE usando un dispositivo de Datacolor ELREPHO 2000.

50 De manera análoga, se usó una preparación de agente de blanqueamiento fluorescente acuoso (FWA) del agente de blanqueamiento fluorescente de fórmula (6), como se muestra anteriormente, en forma de su sal de sodio y que tenía un contenido en agente de blanqueamiento fluorescente de aprox. un 15 %, para producir las mezclas de 1e-1h. En cada caso, las cantidades de preparación de FWA como se menciona a continuación se mezclaron con 20,1 g de la dispersión de celulosa micronizada.

55 Mezcla 1e: 5,95 g de preparación de FWA

Mezcla 1f: 11,9 g de preparación de FWA

Mezcla 1g: 17,9 g de preparación de FWA

Mezcla de 1h: 23,9 g de preparación de FWA

60 Las mezclas se rellenaron en cada caso hasta 100,0 g con agua desmineralizada, seguido por agitación durante 10 minutos y siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

65 Para esto, se combinaron 50,0 g de cada mezcla con 192,3 g de la solución de Perfectamyl[®] A 4692 (concentración de un 6,5 %), se rellenó hasta 250,0 g usando agua desmineralizada y se agitó como se ha descrito anteriormente.

El proceso de encolado de superficie se llevó a cabo de manera similar como se describe anteriormente, siendo la

única diferencia de que cada lámina de papel se hizo pasar a través de la prensa de encolado dos veces subsiguientemente. Esto dio lugar a una absorción de humedad del papel de aprox. un 67 % para cada uno de los cuatro licores de tratamiento.

5 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo 2

10 Este ejemplo ilustra el uso de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente en la aplicación de prensa de encolado, en el que la mezcla de ambos componentes se llevó a cabo durante la preparación del licor de prensa de encolado.

15 Se usaron las mismas preparaciones de agente de blanqueamiento fluorescente (FWA) y la misma dispersión acuosa de celulosa micronizada como se describe en el ejemplo 1 anterior.

20 La proporción en peso entre las preparaciones de FWA (que contiene el FWA de fórmula (4) y fórmula (6), respectivamente) y la celulosa micronizada fue para cada caso idéntica a la del ejemplo 1. El respectivo mezclado de ambos componentes se llevó a cabo, sin embargo, directamente durante la preparación del licor de prensa de encolado. Para este propósito, ambos componentes respectivos se añadieron uno poco después del otro a una solución acuosa de Perfectamyl® A 4692, que tenía una concentración de un 6,5 %.

Mezclas 2a-2d: se usó la preparación de FWA acuosa del FWA que tiene la fórmula (4)

Mezclas 2e-2h: se usó la preparación de FWA acuosa del FWA que tiene la fórmula (6)

25 En cada caso, se dispusieron primero 192,3 g de solución de almidón en un vaso de precipitados de vidrio, y a continuación se combinaron con las siguientes cantidades de preparación de FWA y dispersión de celulosa micronizada:

30 Mezcla 2a: 1,875 g de preparación de FWA + 16,8 g de dispersión de celulosa micronizada

Mezcla 2b: 3,75 g de preparación de FWA + 16,8 g de dispersión de celulosa micronizada

Mezcla 2c: 5,625 g de preparación de FWA + 16,8 g de dispersión de celulosa micronizada

Mezcla 2d: 7,50 g de preparación de FWA + 16,8 g de dispersión de celulosa micronizada

Mezcla 2e: 2,99 g de preparación de FWA + 10,1 g de dispersión de celulosa micronizada

35 Mezcla 2f: 5,97 g de preparación de FWA + 10,1 g de dispersión de celulosa micronizada

Mezcla 2g: 8,95 g de preparación de FWA + 10,1 g de dispersión de celulosa micronizada

Mezcla 2h: 11,94 g de preparación de FWA + 10,1 g de dispersión de celulosa micronizada

40 La preparación de los licores de prensa de encolado se llevó a cabo a temperatura ambiente. La mezcla se llevó a cabo usando un agitador magnético. Se añadió la dispersión de celulosa micronizada en cada caso primero a la solución de almidón con agitación. Después de aprox. 1 minuto de tiempo de mezclado, se añadió la preparación de FWA correspondiente en la cantidad correspondiente. En cada caso, los lotes se rellenaron a continuación hasta 250,0 g usando agua desmineralizada y se agitó durante otros 15 minutos.

45 La evaluación del encolado, el secado y la blancura de superficie de papel se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 1, en el que los papeles se pasaron una vez a través de la prensa de encolado en el caso de las mezclas 2a-2d (absorción de humedad de aprox. un 40 %), y dos veces en el caso de las mezclas 2e-2h (absorción de humedad de aprox. un 67 %).

50 Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I a continuación.

Ejemplo comparativo 1

55 Se usaron las mismas preparaciones de FWA y la misma solución de almidón como se describe en los ejemplos 1 y 2.

60 Las cantidades de FWA usadas en los licores de prensa de encolado eran idénticas a las del ejemplo 2. Sin embargo, no se usó celulosa micronizada. Ambas preparaciones de FWA acuosas se añadieron en las cantidades como se menciona en el ejemplo 2 a temperatura ambiente hasta 192,3 g de solución de almidón en cada caso. A continuación, se rellenaron todos los lotes hasta 250,0 g usando agua desmineralizada y se agitó usando un agitador magnético durante otros 10 minutos.

Mezclas C1a-C1d: se usó la preparación de FWA acuosa del FWA que tiene la fórmula (4)

Mezclas C1e-C1h: se usó la preparación de FWA acuosa del FWA que tiene la fórmula (6)

65 La evaluación del encolado, el secado y la blancura de superficie de papel se llevó a cabo de manera análoga a los ejemplos 1 y 2, en los que los papeles se pasaron una vez a través de la prensa de encolado en el caso de las

mezclas C1a-C1d (absorción de humedad de aprox. un 40 %), y dos veces en el caso de las mezclas de ejemplos C1e-C1h (absorción de humedad de aprox. un 67 %).

5 Los valores de brillo ISO y blancura CIE de las mezclas de los ejemplos 1, 2 y del ejemplo comparativo 1 se muestran en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Mezcla usada de acuerdo con el ejemplo	Estructura de FWA	Cantidad de FWA en el licor de prensa de encolado (%)	Cantidad de celulosa micronizada en el licor de prensa de encolado (%)	Brillo ISO (%)	Blancura CIE
1a	4	0,158	1,0	96,0	121,8
1b	4	0,315	1,0	98,3	127,2
1c	4	0,473	1,0	99,5	128,8
1d	4	0,630	1,0	100,2	129,7
2a	4	0,158	1,0	96,1	122,3
2b	4	0,315	1,0	98,4	126,9
2c	4	0,473	1,0	99,6	129,0
2d	4	0,630	1,0	100,1	128,9
C1a	4	0,158	sin	95,3	119,9
C1b	4	0,315	sin	97,5	125,2
C1c	4	0,473	sin	99,0	127,8
C1d	4	0,630	sin	99,6	128,0
1e	6	0,178	0,6	98,3	128,8
1f	6	0,357	0,6	101,3	135,5
1g	6	0,537	0,6	103,0	139,2
1h	6	0,717	0,6	103,7	140,2
2e	6	0,179	0,6	98,5	129,2
2f	6	0,358	0,6	101,5	136,0
2g	6	0,537	0,6	103,0	139,4
2h	6	0,716	0,6	104,0	140,8
C1e	6	0,179	sin	98,0	128,3
C1f	6	0,358	sin	100,9	134,8
C1g	6	0,537	sin	102,6	138,1
C1h	6	0,716	sin	103,4	139,7

10 Como se aprecia, las mezclas de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente (FWA) dan lugar a una mejora en el brillo y blancura del papel en un amplio intervalo de dosificación de FWA (mezclas 1a a 1h, mezclas 2a a 2h), en comparación con la aplicación de la técnica anterior de FWA sin usar celulosa micronizada (mezclas C1a a C1h). Además, la adición de ambos componentes (FWA, celulosa micronizada) al licor de prensa de encolado básico (solución de almidón; mezclas 2a a 2h) proporciona comparativamente buenos resultados como la producción por separado de la mezcla de ambos componentes antes de añadir a la solución de almidón (mezclas 1a a 1h).

20 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el uso de celulosa micronizada y agente de blanqueamiento fluorescente en la aplicación del color de recubrimiento.

25 Se preparó un color de recubrimiento de papel a partir de las siguientes materias primas:

- 482 g del polvo de GCC Hydrocarb[®] 90-OG (de Omya)
- 127 g del caolín "Kaolin 83 KN Granulat" (contenido en caolín de un 99 %, de Amberger Kaolinwerke)
- 3,4 g del dispersante Polysalz[®] S (sólidos en aprox. un 40 %, de BASF)
- 30 11,6 g de la celulosa micronizada Arboce[®]l UFC 100 (de J. Rettenmaier & Söhne)
- 96 g del aglutinante Litex[®] P 7110 (látex de estireno-butadieno con sólidos en aprox. un 50 %, de Synthomer)
- 60 g de una solución de almidón con sólidos en un 20 %, preparada a partir del almidón Perfectamyl[®] A 4692 (de AVEBE)
- 235,4 g de agua desmineralizada
- 35 2,9 g de solución acuosa de hidróxido de sodio con una dosis de un 5 %

Para la preparación de 500 g de una solución de almidón al 20 %, el almidón se agitó primero en agua desmineralizada a temperatura ambiente usando las cantidades correspondientes. Se continuó con agitación a temperatura ambiente hasta que se formó una suspensión de almidón sin grumos. A continuación se calentó la suspensión de almidón hasta 95 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 25 minutos. A continuación, la solución de almidón se enfrió hasta 30 °C. La determinación de los sólidos secos dio un valor de un 20,9 %. Para ajustar un valor de sólidos de un 20,0 % se añadió la cantidad correspondiente de agua desmineralizada con agitación.

Para preparar el color de recubrimiento, se mezclaron las cantidades mencionadas anteriormente de la siguiente manera:

Primero se agitó Polysalz® S en agua desmineralizada. A esta mezcla se añadieron GCC y caolín y se mezclaron en una placa de agitador a 500 rpm durante 5 minutos.

A continuación, se dispersó la mezcla con un Ultra-Turrax a 7.000 rpm durante 2 minutos. Después de esto, se añadieron subsiguientemente el aglutinante y la solución de almidón con agitación. Se ajustó el pH del color de recubrimiento a 8,5 añadiendo la solución acuosa de hidróxido de sodio. Se continuó la agitación durante otros 5 minutos. Se obtuvo un color de recubrimiento de papel con un contenido en sólidos de un 67,0 % y un contenido en pigmento de un 59,7 %.

El color de recubrimiento se separó en 5 porciones de 200 g. A cada porción, se le añadió una preparación acuosa del FWA de fórmula (5), como se muestra anteriormente, en forma de su sal de sodio en las cantidades mencionadas a continuación y se agitó durante 5 minutos. La preparación de FWA tenía un contenido en sustancia activa de aproximadamente un 22,8 %.

Color de recubrimiento 3a: 0,263 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento 3b: 0,526 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento 3c: 1,051 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento 3d: 2,102 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento 3e: 3,154 g de preparación de FWA

Los colores de recubrimiento se aplicaron cada uno a láminas de papel de base libre de madera con un peso base de aprox. 85 g/m². Para este fin, se usó el aparato de recubrimiento de laboratorio Erichsen K-Control-Coater, modelo K 202. Los papeles recubiertos se secaron a continuación en un secador de tambor a 95 °C durante 1 minuto y se almacenaron después durante 4 horas a 23 °C y una humedad relativa de un 50 %. El peso del recubrimiento aplicado fue de aprox. 15 g/m².

A continuación, se determinaron los valores de blancura CIE y brillo ISO usando un dispositivo de Datacolor ELREPHO 2000.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un color de recubrimiento de papel de manera análoga como se describe en el ejemplo 3, pero sin el uso de celulosa micronizada. Las cantidades de los ingredientes de color de recubrimiento fueron las mismas que las mencionadas en el ejemplo 3, a excepción de la cantidad de agua desmineralizada y de que no se usó celulosa micronizada. La cantidad de agua desmineralizada fue de 247,0 g. Se obtuvo un color de recubrimiento de papel con un contenido en sólidos de un 65,8 % y un contenido de pigmento de un 59,7 %.

El color de recubrimiento se separó en 5 porciones de 200 g. A cada porción, se le añadió una preparación acuosa de FWA de fórmula (5), como se muestra anteriormente, en forma de su sal de sodio en las cantidades mencionadas a continuación y se agitó durante 5 minutos. La preparación de FWA tenía un contenido en sustancia activa de aproximadamente un 22,8 %.

Color de recubrimiento C2a: 0,263 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento C2b: 0,526 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento C2c: 1,051 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento C2d: 2,102 g de preparación de FWA

Color de recubrimiento C2e: 3,154 g de preparación de FWA

La preparación de los papeles recubiertos y la medida de blancura y brillo se llevaron a cabo de la misma manera como se describe en el ejemplo 3.

Los valores de blancura CIE y brillo ISO obtenidos se enumeran en la siguiente tabla 2.

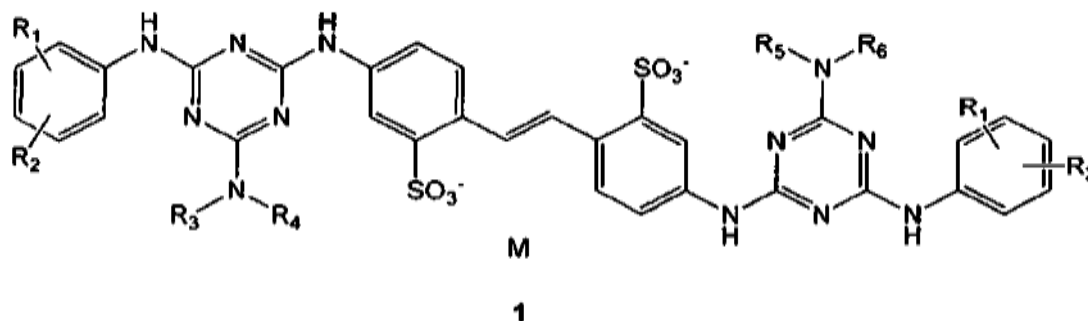
Tabla 2

Mezcla usada de acuerdo con el ejemplo	Estructura de FWA	Cantidad de FWA en el color de recubrimiento (% en relación con pigmento seco)	Cantidad de celulosa micronizada en el color de recubrimiento (% en relación con pigmento seco)	Brillo ISO (%)	Blancura CIE
3a	5	0,050	1,9	89,4	96,5
3b	5	0,100	1,9	90,7	100,6
3c	5	0,200	1,9	92,7	106,5
3d	5	0,400	1,9	95,4	113,9
3e	5	0,600	1,9	96,3	115,3
C2a	5	0,050	sin	88,5	93,5
C2b	5	0,100	sin	89,9	98,1
C2c	5	0,200	sin	92,1	104,8
C2d	5	0,400	sin	94,3	110,5
C2e	5	0,600	sin	95,6	113,0

5 Es evidente que el uso combinado de celulosa micronizada y FWA da lugar a una mejora en los valores de brillo y blancura del papel recubierto en un amplio intervalo de cantidades de FWA.

REIVINDICACIONES

1. Uso de celulosa micronizada que tiene una longitud de fibra media y tamaño de partícula medio, respectivamente, inferior a o igual a $15\ \mu\text{m}$, que tiene un diámetro de fibra máximo y diámetro de partícula máximo, respectivamente, que no excede de $25\ \mu\text{m}$ y que está esencialmente libre de fibras con una longitud que excede de $100\ \mu\text{m}$, y al menos un agente de blanqueamiento fluorescente (FWA) que tiene la fórmula (1)



en la que

R_1 y R_2 independientemente uno de otro significan H, SO_3^- o COOH, con la condición de que, si R_1 es COOH, R_2 es H, y viceversa;

R_3 y R_5 independientemente uno de otro significan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, CH_2COO^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$;

R_4 y R_6 independientemente uno de otro significan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, CH_2COO^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ o $\text{CH}_2\text{-fenilo}$; o

R_3 y R_4 , o R_5 y R_6 , independientemente uno de otro junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo morfolina;

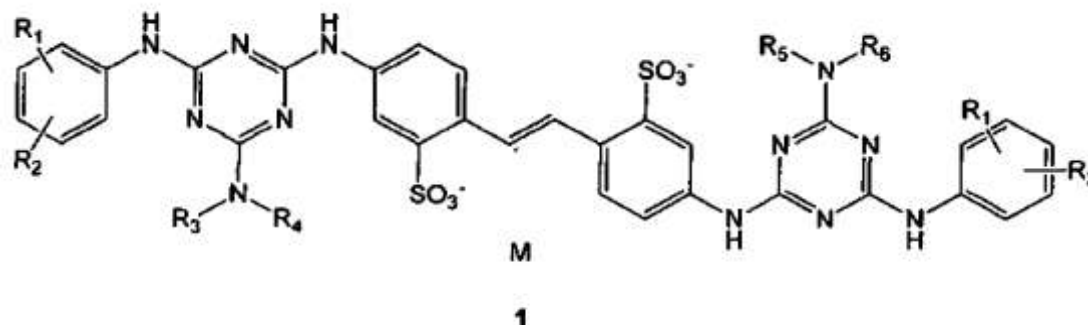
y en la que

M representa el correspondiente equivalente de carga seleccionado de H^+ , un catión de metal alcalino, amonio, tetraalquil $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-amonio}$, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con radicales hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, y $\text{NH}(\text{R}_7)_n(\text{R}_8)_m^+$, siendo R_7 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y siendo R_8 hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, en el que ambos n y m son un número entero de 1 ó 2 y $n \neq m$;

así como mezclas de los mismos; para el tratamiento de superficie de estructuras en forma de lámina celulósicas.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la celulosa micronizada y el por lo menos un agente de blanqueamiento fluorescente se usan en una preparación, en particular, una preparación acuosa.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la preparación es un licor de prensa de encolado o licor de prensa de película.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la preparación es un color de recubrimiento y estuco, respectivamente.
5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que para la celulosa micronizada la longitud de fibra media y el tamaño de partícula medio, respectivamente, está en un intervalo de desde $0,005\ \mu\text{m}$ a $15\ \mu\text{m}$, y preferentemente el diámetro de fibra máximo y diámetro de partícula máximo, respectivamente, no excede de $20\ \mu\text{m}$.
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la fórmula (1) del por lo menos un agente de blanqueamiento fluorescente un grupo de R_1 y R_2 es H y el otro grupo está seleccionado de SO_3^- y COOH.
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura en forma de lámina celulósica es papel o cartón.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 ó 6, en el que la estructura en forma de lámina celulósica es material textil, en particular, tejido de algodón.
9. Una preparación para el tratamiento de blanqueamiento de superficie de estructuras que contienen celulosa en forma de lámina, en la que la preparación comprende celulosa micronizada que tiene una longitud de fibra

media y tamaño de partícula medio, respectivamente, inferior a o igual a 15 μm , que tiene un diámetro de fibra máximo y diámetro de partícula máximo, respectivamente, que no excede de 25 μm y que está esencialmente libre de fibras con una longitud que excede de 100 μm , y al menos un agente de blanqueamiento fluorescente (FWA) que tiene la fórmula (1)



5

en la que

10 R_1 y R_2 independientemente uno de otro significan H, SO_3^- o COOH, con la condición de que, si R_1 es COOH, R_2 es H, y viceversa;

R_3 y R_5 independientemente uno de otro significan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, CH_2COO^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$;

15 R_4 y R_6 independientemente uno de otro significan H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, CH_2COO^- , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ o $\text{CH}_2\text{-fenilo}$; o

20 R_3 y R_4 , o R_5 y R_6 , independientemente uno de otro junto con el átomo de nitrógeno forman un anillo morfolina; y en la que

M representa el correspondiente equivalente de carga seleccionado de H^+ , un catión de metal alcalino, amonio, tetraalquil $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-amonio}$, amonio que está mono-, di-, tri- o tetrasustituido con radicales hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, y $\text{NH}(\text{R}_7)_n(\text{R}_8)_m^+$, siendo R_7 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y siendo R_8 hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_3$, en el que ambos n y m son un número entero de 1 ó 2 y $n \neq m$.

25 10. La preparación de la reivindicación 9, en la que, en base al peso, la cantidad de celulosa micronizada es menor que o igual a diez veces la cantidad del agente de blanqueamiento fluorescente.

30 11. La preparación de la reivindicación 9, en la que la proporción en peso de agente de blanqueamiento fluorescente con respecto a celulosa micronizada está en un intervalo de 7 : 93 a 50 : 50 % en peso, preferentemente de 10 : 90 a 50 : 50 % en peso, basado en el contenido en sustancia activa de la preparación.

35 12. La preparación de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la preparación comprende además almidón y es un licor de prensa de encolado o licor de prensa de película.

13. La preparación de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la preparación comprende además un pigmento blanco y es un color de recubrimiento y estuco, respectivamente.

14. Un proceso para el tratamiento de blanqueamiento de superficie de estructuras en forma de lámina celulósicas, que comprende tratar la estructura en forma de lámina celulósica con una preparación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13.

40 15. Un papel obtenible por el proceso de acuerdo con la reivindicación 14.