

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 592**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2006 PCT/EP2006/062560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2006 WO06128814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2006 E 06763252 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 1891269**

54 Título: **Híbrido de polímero y pigmento para la fabricación de papel**

30 Prioridad:

31.05.2005 DE 102005025374

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

16.11.2017

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**MAHR, NORBERT;
MECK, DIETER;
BLUM, RAINER;
HEMEL, RALF;
GISPERT, NORBERT;
SCHMIDT-THÜMMES, JÜRGEN y
HAMERS, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 642 592 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

Híbrido de polímero y pigmento para la fabricación de papel

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papeles que contienen relleno y productos de papel que contiene relleno, mediante adición de una pasta acuosa de por lo menos un material de relleno finamente dividido, el cual es tratado con por lo menos un aglutinante, a una pasta de papel y eliminación del agua de la pasta de papel, con formación de hojas.

A partir del documento DE-A 25 16 097 se sabe que se mezclan suspensiones acuosas de partículas inorgánicas que exhiben un potencial zeta positivo, con un látex aniónico de una resina, en la que en la mezcla se ajusta el equilibrio de las cargas positivas y negativas de las partículas del material inorgánico en la suspensión y la resina en el látex, de tal modo que esencialmente todas las partículas de resina están unidas a la superficie de las partículas de material inorgánico y las partículas recubiertas así obtenidas exhiben un potencial zeta de esencialmente 0. El tratamiento de las partículas inorgánicas en un látex asume sin embargo que las partículas inorgánicas son tratadas previamente con un agente catiónico, como almidón catiónico, con lo cual tienen un potencial zeta positivo. En la fabricación de papel que contiene material de relleno, las suspensiones acuosas son añadidas a la pasta de papel.

A partir del documento WO 92/14881 se conoce un procedimiento para la fabricación de suspensiones acuosas de materiales de relleno finamente divididos, que están cubiertos al menos parcialmente con polimerizados, para la fabricación de papel que contiene material de relleno. En este procedimiento se añade primero a una suspensión acuosa de material de relleno un material catiónico de refuerzo para papel y después un material no iónico y/o aniónico de refuerzo para papel o también un agente no iónico o aniónico de encolado para papel. Sin embargo, los materiales catiónicos de entrada son usados siempre en una cantidad tal que los materiales de relleno finamente divididos portan una carga catiónica.

A partir del documento DE-A 102 09 448 se conocen pastas acuosas de materiales de relleno finamente divididos, que están cubiertos al menos parcialmente con polimerizados. Estos productos son obtenidos mediante tratamiento de suspensiones acuosas de partículas inorgánicas con por lo menos un aglutinante para coloración de papel con brocha, por ejemplo se mezclan los componentes mediante agitación o se someten en un aparato Ultraturax a la acción de fuerzas de corte. Las pastas de polímero-pigmento así obtenidas son usadas para la fabricación de papeles que contienen material de relleno.

En el documento DE-A 103 15 363 se describen otras pastas acuosas de materiales de relleno finamente divididos, que están cubiertos al menos parcialmente con polimerizados. Ellas se obtienen mediante tratamiento de pastas acuosas de materiales de relleno finamente divididos, con por lo menos un copolimerizado soluble en agua anfótero, el cual es obtenible mediante (i) copolimerización de por lo menos una N-vinilcarboxamida y por lo menos un ácido carboxílico con una insaturación etilénica así como dado el caso otros monómeros y (ii) subsiguiente escisión parcial o total de los grupos carboxialquilo de las unidades de vinilcarboxamida del polimerizado, con formación de grupos amino. La movilidad electroforética de las partículas de material de relleno es ajustada por ejemplo de modo que, a pH 7, ella es negativa o máximo nula. En la fabricación de papel, las pastas acuosas de los materiales de relleno finamente divididos modificados con estos polímeros son añadidas a la pasta de papel. Se obtienen productos de papel que contienen material de relleno, como papel, cartulina y cartón.

A partir del antiguo documento 10 2004 054 913.3 se conoce una masa para encolar papel, que contiene por lo menos un pigmento inorgánico y, referido a 100 partes en peso del pigmento inorgánico, menos de 40 partes en peso de por lo menos un polímero inorgánico y menos de 25 partes en peso de agua u otro solvente. La masa para estucar papel es aplicada sobre papel o cartón, mediante un procedimiento de recubrimiento por secado. Contiene como material de relleno un híbrido de pigmento-polímero, el cual es obtenible por ejemplo mediante secado de una mezcla de pigmento y aglutinante o mediante molienda de un pigmento en presencia de un aglutinante.

Es objetivo del antiguo documento 10 2004 054 912.5 una masa para encolado de papel que contiene como aglutinante polímeros orgánicos y pigmentos inorgánicos, en la que el aglutinante está presente al menos parcialmente en forma de un híbrido de pigmento-polímero. El híbrido de pigmento-polímero es obtenible mediante molienda de pigmento inorgánico, en presencia del aglutinante.

A partir del antiguo documento 04 07 806 se conoce un procedimiento para la fabricación de híbridos finamente divididos de polímero-pigmento, que contienen por lo menos un pigmento y por lo menos un aglutinante, y están presentes como polvo es una suspensión o en una dispersión acuosa. Las partículas de híbrido de polímero-pigmento son obtenibles mediante molienda conjunta en un molino, de por lo menos una suspensión acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico y por lo menos una solución, suspensión o dispersión acuosa de por lo menos un aglutinante, y dado el caso secado de la suspensión acuosa así obtenida. La suspensión acuosa del híbrido de polímero-pigmento contiene por ejemplo 5 a 80 % en peso de por lo menos un pigmento inorgánico, 1 a 30 % en

peso de por lo menos un aglutinante y 19 a 94 % en peso de agua.

La invención basa el objetivo en preparar un procedimiento para la fabricación de papel y productos de papel que contienen material de relleno en el que, respecto a los procedimientos conocidos, se obtienen productos de papel que contienen materiales de relleno con una resistencia y/o facilidad para ser impresos mejoradas, con igual o mejor capacidad de impresión de la máquina de papel.

El objetivo es logrado de acuerdo con la invención, con un procedimiento para la fabricación de papeles que contienen material de relleno y productos de papel que tiene material de relleno, mediante la adición de una pasta acuosa de por lo menos un material de relleno finamente dividido, el cual es tratado con por lo menos un aglutinante, hasta dar una pasta de papel y la eliminación de agua de la pasta de papel con formación de hojas, cuando como material de relleno se usa un híbrido de polímero-pigmento, el cual es obtenible mediante molienda de una pasta acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico, en presencia de por lo menos un aglutinante y dado el caso mediante secado de la pasta acuosa así obtenida y nueva dispersión en agua del híbrido seco de polímero-pigmento.

Las pastas acuosas así obtenidas de por lo menos un híbrido de polímero-pigmento son dosificadas a la pasta de papel en una cantidad tal que se obtiene papel o productos de papel con un contenido de material de relleno de 5 a 60 % en peso, preferiblemente 15 a 40 % en peso, referido en cada caso a la pasta seca de papel. Las pastas acuosas de material de relleno pueden ser añadidas tanto a la materia consistente con también a la materia de baja consistencia en la fabricación de papel. Ellas pueden ser usadas en presencia de los aditivos comunes en la fabricación de papel, como agentes para encolado de masa, agentes de fijación, agentes para eliminar el agua, agentes de refuerzo, agentes de retención y/o colorantes.

Las pastas acuosas de híbrido de pigmento finamente dividido pueden ser usadas para la fabricación de todas las calidades de papel que contienen material de relleno, por ejemplo impresión de periódico, papeles SC (papeles supercalandrados), papeles para escribir y para imprimir que tienen madera y libres de madera. Para la fabricación de tales papeles se usan por ejemplo como componentes principales pulpa de madera molida, material termomecánico (TMP), material quimiotermomecánico (CTMP), material biológico quimiotermomecánico (BCTMP), madera molida a presión (PGW) así como celulosa de sulfito y de sulfato. La densidad de área de los papeles que contienen material de relleno es por ejemplo 16 a 600 g/m², preferiblemente 50 a 120 g/m². Debería entenderse por productos de papel por ejemplo papel y cartón, que son fabricados así mismo mediante eliminación de agua de una pasta de papel que contiene material de relleno, aunque respecto al papel tienen una mayor densidad de área y otra estructura.

Para alcanzar una elevada retención de material de relleno, se recomienda la adición de agentes de retención a la pasta de papel. Los agentes de retención pueden ser añadidos por ejemplo a la materia consistente o también a la materia de baja consistencia. Como agentes de retención se usan por ejemplo poliacrilamidas de alto peso molecular (las masas molares del polímero están por encima de 2 millones), polietileniminas, polímeros que contienen unidades de polivinilamina, en particular polivinilamina, o se usan los denominados sistemas de micropartículas, en los que a la pasta de papel se añade primero un agente de retención catiónico polimérico, se somete entonces la pasta de papel a un corte y a continuación se añade bentonita o ácido silícico finamente distribuido en cantidades de hasta 2 % en peso, referido al material fibroso seco. De acuerdo con otro procedimiento de micropartículas, se dosifica a la pasta de papel un sistema de micropartículas de un polímero catiónico y un componente inorgánico finamente dividido, justo después de la última etapa de corte antes de la alimentación de pasta.

En la fabricación de papeles libres de madera puede añadirse a la pasta de papel adicionalmente por lo menos un aclarador óptico. Las cantidades de aclarador óptico son por ejemplo 0,3 a 3,0, preferiblemente 0,6 a 1,5 % en peso, referidas a la pasta seca de papel.

El uso de los híbridos de polímero-pigmento en la fabricación de papel tiene como ventaja que se obtienen papeles que tienen una elevada resistencia, en particular una elevada resistencia superficial. En el uso de tales papeles en el proceso de impresión o copiado se observa, respecto a los papeles que contienen material de relleno fabricados de la manera conocida, una reducida generación de polvo y una baja deposición en los rodillos. Con ayuda de los híbridos de pigmento es posible fabricar papeles que contienen materiales de relleno que, respecto a los papeles que fueron fabricados con otros pigmentos, debido a las elevadas resistencias exhiben un contenido de material de relleno significativamente más alto. Se observa esta ventaja tanto en papeles libres de madera como también en papeles que contienen madera. Los papeles que contiene material de relleno, que fueron fabricados usando híbridos de polímero-pigmento, debido a la elevada resistencia superficial y la buena adherencia de tóner no requieren otro acondicionamiento superficial, que de otro modo es hecho en la prensa de encolado. Puesto que mediante el uso del híbrido de polímero-pigmento puede modularse la porosidad del papel, en la fabricación de papel es posible también usar fibras con un menor grado de molienda como es usual de otro modo. Mediante el uso focalizado de híbridos de polímero-pigmento en la fabricación de papeles de varias capas, es posible una

optimización adicional de la rigidez del papel así obtenido.

Para la fabricación de un híbrido de polímero-pigmento puede procederse por ejemplo de modo que se muele una pasta acuosa al 1 a 80 % en peso de por lo menos un pigmento inorgánico a base de por ejemplo óxidos metálicos, silicatos y/o carbonatos, en particular de pigmentos del grupo consistente en dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxidos de aluminio como en particular trihidróxido de aluminio, óxido de zinc, caolín, talco, dolomita, arcilla, bentonita, blanco satín, carbonato de calcio, sulfato de calcio de origen natural (yeso), sulfato de calcio de procesos químicos y/o sulfato de bario, en presencia de un aglutinante natural y/o sintético. Para ello, se trata de las sustancias inorgánicas comúnmente usadas como materiales de relleno en la fabricación de papel. La mayoría de los materiales de relleno son minerales de origen natural o productos que surgen en la técnica por procesos de producción, como sulfato de calcio o carbonato de calcio precipitado. Los pigmentos o materiales de relleno que son usados en la fabricación de papel, son obtenidos por regla general desmenuzando piezas grandes de minerales. Para obtener pigmentos para la fabricación de papel, pueden someterse los minerales en cuestión por ejemplo a una molienda en seco y/o una molienda en húmedo. Para la fabricación de los híbridos de polímero-pigmento se parte preferiblemente de material ya previamente desmenuzado, el cual puede tener por ejemplo un promedio de tamaño de partícula en el intervalo de 1 µm a 2 mm, preferiblemente 1 µm a 100 µm. Se produce primero una pasta acuosa de pigmento. Durante la molienda de los componentes, la temperatura puede oscilar en un intervalo amplio, por ejemplo estar en 0 a 95°C. En la mayoría de los casos la temperatura está en 15 a 80°C, en particular en 20 a 55°C.

La concentración de pigmento en la pasta acuosa está preferiblemente en 15 a 60 % en peso. A esta pasta se agrega entonces por lo menos un aglutinante natural y/o sintético y se somete la mezcla a continuación a un procedimiento de molienda, por ejemplo un molino de bolas. Se prefiere la molienda húmeda de los dos componentes. Se obtiene entonces por ejemplo híbrido finamente dividido de polímero-pigmento con un promedio de diámetro de partícula de 0,01 a 50 µm, por ejemplo también de 0,1 a 30 µm, en estado húmedo.

Sin embargo, también pueden molerse los dos componentes en estado seco. Las pastas acuosas de híbridos de polímero-pigmento pueden secarse, por ejemplo mediante secado por atomización.

Los híbridos de polímero-pigmento tienen propiedades de autounión, como se describe en el ejemplo 1 del documento FR-A 04 07 806, ejemplo 1.

En la fabricación del híbrido de polímero-pigmento se elige por ejemplo una relación en peso de pigmento inorgánico a aglutinante entre 99,9 y 1, preferiblemente entre 70 y 30. La suspensión acuosa del híbrido de polímero-pigmento contiene usualmente 5 a 80 % en peso, preferiblemente 20 a 40 % en peso de por lo menos un pigmento inorgánico, 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 5 a 20 % en peso de por lo menos un aglutinante y 19 a 94 % en peso, preferiblemente 40 a 75 % en peso de agua.

De modo particular se prefieren híbridos de polímero-pigmento, para cuya fabricación se usa como pigmento inorgánico, carbonato de calcio en forma de cal, tiza, calcita, mármol y/o carbonato de calcio precipitado.

Para la fabricación de híbridos de polímero-pigmento pueden usarse aglutinantes naturales y/o sintéticos. Son ejemplos de aglutinantes naturales almidón, caseína, las proteínas, carboximetilcelulosa y/o etilhidroxietilcelulosa.

Como aglutinantes sintéticos entran en consideración por ejemplo polímeros, que están constituidos hasta por lo menos 40 % en peso de los denominados monómeros principales, elegidos de entre alquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinil aromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

Como polímeros sintéticos entran en consideración en particular los que son obtenibles mediante polimerización por radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros).

Preferiblemente el aglutinante es un polímero que consiste en por lo menos 40 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % en peso de los denominados monómeros principales.

Los monómeros principales son elegidos de entre alquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinil aromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

Son de mencionar por ejemplo alquil ésteres de ácido (met) acrílico con un radical alquilo C₁-C₁₀, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato.

En particular son adecuadas también mezclas de los alquil ésteres de ácido (met)acrílico.

Son vinil ésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C por ejemplo vinillaurato, vinil-estearato, vinilpropionato, vinil ésteres de ácido versático y vinilacetato.

- 5 Como compuestos vinil aromáticos entran en consideración viniltolueno, α - y p-metilestireno, β -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como viniléteres se mencionan por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren viniléteres de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de C.

- 10 Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefínicos se mencionan etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

- 15 Los monómeros principales preferidos son alquil C_1 - C_{10} (met)acrilatos y mezclas de los alquil (met)acrilatos con compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, (los polímeros con estos monómeros principales son denominados de manera resumida como poliacrilatos) o, de manera alternativa hidrocarburos con 2 enlaces dobles, en particular butadieno, o mezclas de tales hidrocarburos con compuestos vinil aromáticos, en particular estireno (los polímeros con estos monómeros principales son denominados de manera resumida con polibutadienos).

En la mezcla de hidrocarburos alifáticos (en particular butadieno) con compuestos vinil aromáticos (en particular estireno), la relación puede estar por ejemplo entre 10:90 a 90:10, en particular 20:80 a 80:20.

- 20 Aparte de los monómeros principales, el polímero puede contener monómeros con por lo menos un grupo ácido (brevemente monómero ácido), por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

Otros monómeros son además por ejemplo también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular hidroxialquil C_1 - C_{10} (met)acrilatos, (met)acrilamida.

- 25 De acuerdo con ello, los polímeros preferidos de modo particular en el caso de los polibutadienos están constituidos por 10 a 90 % en peso, preferiblemente 20 a 70 % en peso de hidrocarburos alifáticos con dos enlaces dobles, en particular butadieno,

10 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 80 % en peso de compuestos vinil aromáticos, en particular estireno,

0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de monómeros ácidos,

- 30 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de otros monómeros

o de modo alternativo en el caso de los poliacrilatos están constituidos por

10 a 95 % en peso, preferiblemente 30 a 95 % en peso de alquil C_1 a C_{10} (met)acrilatos, 0 a 60 % en peso, preferiblemente 0 a 50 % en peso de compuestos vinil aromáticos, en particular estireno, y

0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de monómeros ácidos así como

- 35 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso de otros monómeros.

Tanto los polibutadienos como también los poliacrilatos contienen preferiblemente como comonómeros, monómeros ácidos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 5 % en peso. La cantidad máxima de los hidrocarburos alifáticos anteriores en los polibutadienos o los alquil (met)acrilatos en los poliacrilatos se reduce de modo correspondiente al contenido mínimo de los monómeros ácidos.

- 40 La fabricación de los polímeros ocurre en una forma preferida de realización, mediante polimerización en emulsión, por lo cual es un polimerizado en emulsión. Sin embargo, los polimerizados pueden ser fabricados por ejemplo mediante polimerización en solución y subsiguiente dispersión en agua de la solución de polímero.

En la polimerización en emulsión se usan como compuestos con actividad superficial, corrientemente emulsificantes y/o coloides protectores o estabilizantes iónicos y/o no iónicos.

- 45 La sustancia con actividad superficial es usada por ejemplo en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, referida a los monómeros que van a ser polimerizados.

Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxidisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo tert-butilhidroperóxido.

Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox).

- 5 En general, la cantidad de iniciadores es 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referida a los monómeros que van a ser polimerizados. En la polimerización en emulsión pueden encontrar uso también varios iniciadores diferentes.

En la polimerización pueden usarse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los monómeros que van a ser polimerizados, mediante los cuales se reduce la masa molar.

- 10 Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol como tert.-butilmercaptano, etilacrilésteres de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o tert.-dodecilmercaptano.

- 15 La polimerización en emulsión ocurre por regla general a 30 a 130°C, preferiblemente 50 a 90°C. El medio de polimerización puede consistir sólo en agua, y también en mezclas de agua y líquidos miscibles en ella, como metanol. Preferiblemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede ser ejecutada tanto como proceso en lote como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo la forma de operar en etapas o en gradiente. Se prefiere el procedimiento de alimentación, en el cual se coloca previamente una parte de la carga de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se realiza la polimerización y a continuación se introduce el resto de la carga de polimerización, usualmente mediante diferentes adiciones separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsificada, continuamente, en etapas o por superposición de un gradiente de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización. Para el mejor ajuste del tamaño de partícula, en la polimerización puede colocarse previamente también por ejemplo una semilla de polímero.

- 20 El tipo y forma en la cual se añade al recipiente de polimerización el iniciador en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales, es conocido por el experto promedio. Puede estar presente previamente tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también ser usado continuamente o en etapas, de acuerdo con su consumo en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En detalle, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador y también de la temperatura de polimerización. Preferiblemente se coloca previamente una parte y el resto se introduce de acuerdo con el consumo a la zona de polimerización.

- 25 Para la eliminación de los monómeros residuales, comúnmente se añade también iniciador después del final de la verdadera polimerización en emulsión, es decir después de una conversión de los monómeros de por lo menos 95%.

En el procedimiento de alimentación anterior, los componentes individuales pueden ser añadidos al reactor, en el lado o desde abajo a través del piso del reactor.

- 30 Por regla general, en la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas de los polímeros, con contenidos de materia seca de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso.

- 35 Como aglutinantes son adecuados en particular también mezclas de diferentes aglutinantes, por ejemplo también mezclas de polímeros sintéticos y naturales. Preferiblemente, se usan como aglutinante dispersiones acuosas de polímero, que están constituidas de por lo menos 60 % en peso de butadieno o mezclas de butadieno y estireno o dispersiones acuosas de polímeros, que contienen copolimerizados por lo menos 60 % en peso de alquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos o mezclas de alquilo C₁ a C₂₀ (met)acrilatos con estireno.

- 40 Otros aglutinantes adecuados son polímeros que contienen unidades de vinilformamida y/o vinilamina, que tienen una masa molar M_w de por lo menos 10 000. Estos polímeros pueden estar presentes como dispersión acuosa o como solución en agua. Son fabricados por ejemplo mediante polimerización de N-vinilformamida sola o en presencia de por lo menos otro monómero no iónico, catiónico y/o aniónico. Los homo- y copolimerizados que pueden producirse así de N-vinilformamida pueden hidrolizarse en una reacción análoga de polímeros con escisión de grupos formilo a partir de las unidades copolimerizadas de vinilformamida, con formación de grupos amino. La hidrólisis ocurre preferiblemente en medio acuoso en presencia de por lo menos un ácido como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, por vía enzimática o en presencia de bases como soda cáustica o potasa cáustica. Las unidades de vinilformamida pueden hidrolizarse completamente o también sólo parcialmente. De este modo, en una hidrólisis completa de homopolimerizados de N-vinilformamida, se obtienen por ejemplo polivinilaminas.

Como monómeros aniónicos entran en consideración por ejemplo monómeros que contienen grupos ácido. Son ejemplos de ello ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinil fosfónico, ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido alilacético, ácido crotonico y ácido etacrílico. Los monómeros aniónicos pueden ser usados en la polimerización en forma de ácidos libres o en

forma parcial o totalmente neutralizada con bases de metales alcalinos, alcalinotérreos y/o de amonio. Preferiblemente entran en consideración las sales de sodio o sales de potasio. Tanto los copolimerizados no hidrolizados de N-vinilformamida con monómeros aniónicos como también los copolimerizados parcial o totalmente hidrolizados de N-vinilformamida y monómeros aniónicos, que se describen por ejemplo en el documento DE-A 103 15 363 mencionado del estado de la técnica, en particular página 5, fila 39 a página 12, fila 39, pueden ser usados como aglutinante para la modificación de pigmentos inorgánicos.

La N-vinilformamida puede ser copolimerizada también con monómeros catiónicos como dialquilaminoalquil(met)acrilatos y/o cloruro de dialildimetilamonio. Al respecto, los monómeros básicos son usados preferiblemente en forma de las sales con ácidos minerales o en forma parcial o totalmente transformada en cuaternarios con halogenuros de alquilo o con dimetilsulfato. En la copolimerización de N-vinilformamida con monómeros aniónicos y/o catiónicos, pueden usarse dado el caso adicionalmente monómeros no iónicos como metilacrilato, etilacrilato, metilmetacrilato, vinilacetato, acrilamida y/o metacrilamida. Tanto los copolimerizados catiónicos hidrolizados como también los catiónicos no hidrolizados, pueden ser usados como aglutinantes para la modificación de pigmentos inorgánicos. Así mismo, pueden usarse polímeros anfóteros, que son obtenibles por ejemplo mediante copolimerización de N-vinilformamida, metocloruro de dimetilaminoetilacrilato y ácido acrílico o que surgen por hidrólisis parcial o completa de unidades de vinilformamida de estos copolimerizados. Los polimerizados que contienen unidades de vinilformamida y/o vinilamina, que son usados para la modificación de pigmentos, tienen preferiblemente un promedio de masa molar M_w de por lo menos 20 000. Usualmente el promedio de masa molar de los copolimerizados están en el intervalo de 30 000 a 5 millones, en particular de 50 000 a 2 millones. Las masas molares son determinadas por ejemplo con ayuda de dispersión estática de luz a pH 7,6 en una solución acuosa 10 mmolar de sal de Koch.

Los híbridos de polímero-pigmento surgen también cuando las pastas acuosas de materiales de relleno finamente divididos conocidas a partir del documento DE-A 102 09 448 y el documento DE-A 103 15 363, que están recubiertas por lo menos parcialmente con polímeros, y que son obtenibles mediante mezcla de pastas acuosas de materiales de relleno finamente divididos con por lo menos un aglutinante polimérico o con por lo menos un copolimerizado soluble en agua hidrolizado anfótero de N-vinilformamida y por lo menos un ácido carboxílico con insaturación etilénica con 3 a 8 átomos de C y/o sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o amonio, son secadas por ejemplo a temperaturas de >95 a 140°C, preferiblemente a 100 a 120°C, el producto seco es dado el caso desmenuzado y cribado y se dispersa en agua el polvo así obtenido con un promedio de tamaño de partícula de aproximadamente 1 a 10 μm .

La molienda de pigmentos inorgánicos en medio acuoso en presencia de por lo menos un aglutinante para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento que va a ser usado de acuerdo con la invención, puede ser ejecutada también de manera ventajosa adicionalmente en presencia de ceras de polietileno y dado el caso por lo menos un dispersante. Como dispersantes son adecuados en particular ácidos poliacrílicos, que son obtenibles mediante polimerización de ácido acrílico en isopropanol, bajo presión elevada a temperaturas de hasta 140°C. Los ácidos poliacrílicos que entran en consideración como dispersantes tienen un promedio de masa molar M_w de por ejemplo 1000 a 50 000, preferiblemente 2000 a 30 000. Si en la molienda de los pigmentos se usan adicionalmente ceras de polietileno, se usan por ejemplo en cantidades de 0,1 a 10, preferiblemente 1 a 5 % en peso, referidas al pigmento inorgánico. Las ceras de polietileno son conocidas. Son fabricadas por ejemplo mediante polimerización de etileno y por lo menos un ácido carboxílico con insaturación etilénica. En particular son adecuadas las ceras de polietileno, que son obtenibles mediante copolimerización de

(A) 26,1 a 39 % en peso, preferiblemente 26,3 a 35 % en peso, de modo particular preferiblemente 26,5 a 38,9 % en peso por lo menos un ácido carboxílico con insaturación etilénica y

(B) 61 a 73,9 % en peso, preferiblemente 65 a 73,7, de modo particular preferiblemente 70 a 73,5 % en peso de etileno.

Además son adecuadas las ceras de copolímero de etileno, que contienen copolimerizados

(A') 20,5 a 38,9 % en peso, preferiblemente 21 a 28 % en peso por lo menos un ácido carboxílico con insaturación etilénica,

(B') 60 a 79,4 % en peso, preferiblemente 70 a 78,5 % en peso de etileno y

(C') 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10 % en peso de por lo menos un éster de un ácido carboxílico con insaturación etilénica.

Las ceras de copolímero de etileno descritas anteriormente tienen por ejemplo una rata de flujo másico en fundido (MFR) en el intervalo de 1 a 50 g/10 min, preferiblemente 5 a 20 g/10 min, de modo particular preferiblemente 7 a 15 g/10 min, medida a 160°C y una carga de 325 g según EN ISO 1133. Su número ácido es comúnmente de 100 a

300 mg de KOH/g de cera, preferiblemente 115 a 230 mg de KOH/g de cera, determinado de acuerdo con DIN 53402.

Exhiben una viscosidad cinemática en fundido 仗 de por lo menos 45.000 mm²/s, preferiblemente de por lo menos 50.000 mm²/s. El intervalo de fusión de las ceras de copolímero de etileno está por ejemplo en el intervalo de 60 a 110°C, preferiblemente en el intervalo de 65 a 90°C, determinado mediante DSC de acuerdo con DIN 51007.

Los intervalos de fusión de las ceras de copolímero de etileno pueden ser amplios y tienen un intervalo de temperatura de por lo menos 7 a máximo 20°C, preferiblemente por lo menos 10°C y máximo 15°C.

Los puntos de fusión de las ceras de copolímero de etileno pueden sin embargo tener también una baja amplitud de variación y están en un intervalo de temperatura inferior a 2°C, preferiblemente inferior a 1°C, determinado de acuerdo con DIN 51007.

La densidad de las ceras es comúnmente 0,89 a 1,10 g/cm³, preferiblemente 0,92 a 0,99 g/cm³, determinado de acuerdo con DIN 53479. Las ceras de copolímero de etileno usadas en las dispersiones empleadas de acuerdo con la invención pueden ser copolímeros alternantes o copolímeros de bloque o preferiblemente copolímeros aleatorios.

Pueden fabricarse de manera ventajosa ceras de copolímero de etileno a partir de etileno y ácidos carboxílicos con insaturación etilénica y dado el caso ésteres de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, mediante copolimerización iniciada por radicales bajo condiciones de alta presión, por ejemplo en autoclaves de alta presión con agitación o reactores de tubos de alta presión. Se prefiere la fabricación en autoclaves de alta presión con agitación. Los autoclaves de alta presión con agitación son de por sí conocidos, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabra clave: Waxes, volumen a 28, página 146 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996 se encuentra una descripción. A elección, la relación longitud/diámetro se comporta predominantemente en intervalos de 5:1 a 30:1, preferiblemente 10:1 a 20:1. Los reactores de tubos de alta presión utilizables de modo similar se encuentran así mismo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabra clave: Waxes, volumen a 28, página 146 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

Las condiciones adecuadas de presión para la polimerización son 500 a 4000 bar, preferiblemente 1500 a 2500 bar. Las condiciones de este tipo son denominadas a continuación también como alta presión. Las temperaturas de reacción están en el intervalo de 170 a 300°C, preferiblemente en el intervalo de 195 a 280°C. Puede ejecutarse también la polimerización en presencia de un regulador. Por ejemplo en el documento WO 04/108601, página 2, fila 38 a página 12, fila 10, se describen detalladamente las ceras mencionadas anteriormente.

Además, es objetivo de la invención el uso de pastas acuosas de híbridos de polímero-pigmento, que son obtenibles

(i) mediante molienda de una pasta acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico, en presencia de por lo menos un aglutinante o

(ii) mediante secado de las pastas acuosas obtenibles de acuerdo con (i) y nueva dispersión en agua del híbrido seco de polímero-pigmento,

como adición a la pasta de papel para la fabricación de papel que contiene material de relleno, cartón que tiene material de relleno o cartulina que tiene material de relleno, mediante eliminación del agua de la pasta de papel con formación de hojas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de papel o productos de papel, dado el caso pueden usarse, aparte de los híbridos de polímero-pigmento, también pigmentos orgánicos, como se describen por ejemplo en los documentos WO 01/00712 y WO 01/00713. La cantidad de pigmentos orgánicos es preferiblemente inferior a 20 partes en peso, en particular inferior a 10 partes en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 5 partes en peso, referida a 100 partes en peso de híbrido de polímero-pigmento.

El aglutinante y el pigmento inorgánico están presentes por lo menos parcialmente en forma de híbridos de pigmento-polímero. En estos híbridos, el polímero orgánico o el aglutinante están unidos química o físicamente al pigmento inorgánico. En particular el aglutinante está adsorbido a la superficie del pigmento.

Los híbridos de pigmento-polímero son un tipo independiente de partícula con densidad uniforme. En la medición de la densidad del híbrido de pigmento-polímero con una ultracentrífuga de acuerdo con el método de gradiente estático de densidad (a 21 °C y 1 bar) se determina sólo una densidad, es decir un tipo de partícula. Por ejemplo en W. Mächtle, M. D. Lechner, Progr.Colloid Polym.Sci (2002) 119,1 se describe el método de medición para la determinación del gradiente estático de densidad.

Para el estudio de una muestra en el gradiente estático de densidad (DG estático) se somete a centrifugación una mezcla de solvente liviano y solvente pesado o aditivo (por regla general metrizamida/H₂O, metrizamida/D₂O) a un número moderado de revoluciones de rotor por al menos 22 horas. El comportamiento diferencial de sedimentación y difusión del agente pesado y liviano conduce a la formación de un gradiente de concentración y con él un gradiente de densidad sobre la celda. Cada posición radial de la celda de medida exhibe por ello una distinta densidad de solvente. La mezcla o los componentes químicamente diferentes de la muestra sedimentan o flotan dentro de este gradiente de densidad exactamente en la posición radial, en la cual está presente una relación de mezcla de agente liviano y pesado, correspondiente a su densidad de partícula. Con ello es posible un fraccionamiento altamente exacto de muestras de acuerdo con la densidad y con ello con la composición química.

Puesto que en el sistema estudiado, el polímero (aproximadamente 1 g/cm³), carbonato de calcio (2,6 a 2,95 g/cm³, dependiendo de la modificación) e híbrido de polímero/carbonato se diferencian notablemente por las densidades de la partícula, mediante mediciones de los híbridos en gradientes estáticos de densidad adecuados puede ocurrir la evidencia de polímero libre o la exclusión de polímero libre.

Los híbridos de pigmento-polímero pueden contener, aparte el aglutinante y pigmento inorgánico, otros componentes, por ejemplo agente auxiliar dispersante como por lo menos un ácido policarboxílico o sus sales, en particular ácido poliacrílico, o ácido polifosfórico. La suspensión acuosa del híbrido de polímero-pigmento puede contener dado el caso 0,01 a 2 % en peso de por lo menos un agente dispersante.

Ejemplos

Los datos de porcentajes en los ejemplos significan porcentaje peso, en tanto de la composición no sea aparente lo contrario.

El híbrido de pigmento-polímero según la pasta 1 fue fabricado de acuerdo con la enseñanza del documento FR-A 04 07 806 de la compañía Omya.

Las pastas acuosas de materiales de relleno fabricadas bajo pasta 1 y pasta 2 fueron probadas en el ejemplo 1 así como en los ejemplos 1 y 2 de comparación en cada caso respecto a su idoneidad para la fabricación de papeles que tienen material de relleno. Al respecto, en la tabla 2 se compilan los resultados obtenidos.

La caracterización de los híbridos de pigmento-polímero ocurrió según el método descrito anteriormente de gradiente estadístico de densidad.

El promedio de tamaño de partícula de los pigmentos o de los híbridos de pigmento-polímero fue determinado con base en la difracción de Fraunhofer por medio de un aparato Beckman Coulter Counter del tipo LS 230.

La preparación de las muestras para la medición de distribución de tamaño de partícula fue ejecutada como sigue:

- se añadió 0,4 g de Polysalz S (agente dispersante a base de ácido poliacrílico) a 90 ml de una solución al 0,1 % en peso de pirofosfato de sodio.

- se añadieron 4 g de pigmento o de híbrido de pigmento-polímero a 90 ml de un pirofosfato de sodio al 0,1 % en peso.

- el volumen restante fue completado hasta 100 ml por medio de una solución al 0,2 % en peso de pirofosfato de sodio.

- se agitó la muestra por 3 minutos y a continuación se trató por 10 minutos con ultrasonido y después se midió con ayuda del aparato Beckman Coulter Counter.

Pasta acuosa 1

Se suspendieron 200 kg de un polvo de carbonato de calcio con un promedio de tamaño de partícula D 50 de 7,0 µm, mediante agitación lenta por medio de un agitador de hojas en 1000 litros de agua. A continuación se añadieron mezclando 38 kg de una dispersión acuosa al 50 % de estireno-acrilato común en el mercado (Acronal® S 728) a la pasta de carbonato de calcio bajo agitación constante. Adicionalmente se mezclaron 4 kg de una dispersión acuosa de una cera de polietileno al 25 % común en el mercado (Polygen® WE 4) a la pasta de carbonato de calcio bajo agitación continua. Después de ello se diluyó la pasta mediante dilución con agua potable hasta un contenido de materia seca de 20 %. Tenía un valor de pH de 8,5.

Esta pasta acuosa de pigmento al 20 % fue entonces molida en un molino de bolas hasta un promedio de tamaño de partícula de 2,5 µm. En el estudio de la pasta acuosa así obtenida, la cual era un híbrido de pigmento-polímero, con ayuda de la ultracentrífuga no se encontró aglutinante libre.

Pasta acuosa 2 (de acuerdo con la enseñanza del documento DE-A 102 09 448)

Se suspendieron 200 kg de un polvo de carbonato de calcio (Omyacarb® 2 AV) con un promedio de tamaño de partícula D 50 de 2,4 µm, mediante agitación lenta por medio de un agitador de hojas en 1000 litros de agua. A continuación se añadieron mezclando 38 kg de una dispersión acuosa al 50 % de estireno-acrilato común en el mercado (Acronal® S 728) a la pasta de carbonato de calcio bajo agitación constante. Adicionalmente se mezclaron 4 kg de una dispersión acuosa de una cera de polietileno al 25 % común en el mercado (Polygen® WE 4) a la pasta de carbonato de calcio bajo agitación continua. Después de ello se diluyó la pasta mediante adición de agua potable hasta un contenido de materia seca de 20 %. Tenía un valor de pH de 8,5.

En el estudio de la pasta acuosa así obtenida, con ayuda de la ultracentrífuga se encontró 100 % de polímero libre (Acronal® S 728 y Polygen® WE 4) en la mezcla de polímero-pigmento.

Pasta acuosa 3 (de acuerdo con lo enseñado por el documento DE-A 103 15 363)

Se mezclaron 2000 kg de una pasta de carbonato de calcio al 50 % (Omyacarb® HO) con un promedio de tamaño de partícula D 50 de 1,0 µm y 227 kg de una solución al 11 % de un copolimerizado anfótero común en el mercado (Catiofast® PR 8236) bajo agitación permanente. Después de ello se diluyó la pasta mediante adición de agua potable hasta un contenido de materia seca de 20 %. Tenía un valor de pH de 8,5.

Instrucción general para la fabricación de papel que tiene material de relleno

Se batió sin formación de manchas en el equipo de desintegración de pasta, una mezcla de abedul y pino blanqueados, en cada caso en relación de peso de 70/30 a una concentración de materia seca de 8 %. Se ajustó un grado de molienda de 30 ° según Schopper-Riegler. Al respecto, el valor de pH de la pasta de papel estuvo en el intervalo de 7 a 8. A continuación se diluyó la pasta molida de papel con agua potable hasta un contenido de materia seca de aproximadamente 1 %.

Como almidón catiónico se usó Hicat® 5163 A con una dosificación de 8 kg por tonelada de papel seco.

Como aclarador óptico se usó Blankophor® PSG con una dosificación de 3 kg por tonelada de papel.

Como agente de retención se usó un agente catiónico de retención (Polymin® KE 2020), en el que la cantidad de dosificación del agente de retención permaneció constante en cada ensayo (0,02 kg por tonelada de papel seco). Se modificó la dosificación de cantidad de material de relleno hasta que el contenido de cenizas del papel listo con el material fue de 30 %.

Como agente de encolado se usó una dispersión AKD (dímero de cadena de alquilo) (Basoplast® 2009 LC), en el que se ajustó la cantidad de dosificación del agente de encolado en cada ensayo, de modo que el valor Cobb (60) fue de 30 g/m².

La pasta de papel descrita anteriormente fue procesada entonces en cada caso en una máquina de prueba de papel hasta dar un papel con una densidad de área de 80 g/m². De acuerdo con esta instrucción se fabricaron 3 papeles, que se diferencia sólo en el tipo de material de relleno usado en cada caso.

Papel 1: Como material de relleno se usó un carbonato de calcio común en el mercado (Omyacarb® 2 AV) en pasta acuosa (ejemplo de comparación 1)

Papel 2: De acuerdo con el ejemplo 1 se usó el híbrido de pigmento-polímero según la pasta 1.

Papel 3: Como material de relleno se usó de acuerdo con el ejemplo 2 de comparación, la mezcla según la pasta 2 (fabricada de acuerdo con lo enseñado por el documento DE-A-102 09 448).

Papel 4: Como material de relleno se usó de acuerdo con el ejemplo 3 de comparación, la mezcla según la pasta 3 (fabricada de acuerdo con lo enseñado por el documento DE- A 103 15 363).

La tabla 1 da un resumen de la fabricación de los papeles 1 a 3 con un contenido de material de relleno de en cada caso 30%.

Tabla 1

	Ejemplo 1 de comparación	Ejemplo 1	Ejemplo 2 de comparación	Ejemplo 3 de comparación
70/30 abedul/pino-libre de madera	100	100	100	100

	Ejemplo 1 de comparación	Ejemplo 1	Ejemplo 2 de comparación	Ejemplo 3 de comparación
Omyacarb®2 AV [% en el papel]	30			
Híbrido de polímero - pigmento de pasta acuosa 1 [% en el papel]		30		
Pasta acuosa 2 [% en el papel]			30	
Pasta acuosa 3 [% en el papel]				30
Basoplast® 2009 LC	Ajustado a Cobb 30 g/m ²	Ajustado a Cobb 30 g/m ²	Ajustado a Cobb 30 g/m ²	Ajustado a Cobb 30 g/m ²
Hicat® 5163 A [kg/t]	8	8	8	8
Blankophor® PSG [kg/t]	3	3	3	3
Polymin® KE 2020 [kg/t]	0,2	0,2	0,2	0,2
Papel número	1	2	3	4

Se evaluaron cualitativamente las propiedades de flujo durante la fabricación del papel, mediante las deposiciones en las partes húmeda y seca de la máquina de papel, así como mediante la tendencia a la formación de espuma en el recipiente de agua de criba y la frecuencia de ruptura durante el ensayo. En la tabla 3 se indican los resultados.

5 Prueba de las hojas de papel

Después de un tiempo de almacenamiento en la cámara climatizada a 23 °C constante y humedad del aire de 50 %, por 24 se ejecutaron las siguientes pruebas al papel:

Resistencia a la ruptura en el doblez de acuerdo con ISO 5626

Trabajo de rasgado de acuerdo con DIN 53115

10 Fortaleza estructural de acuerdo con ISO TC 6 / SC 2

Scott Bond de acuerdo con DIN 20 187

Prueba de Taber de acuerdo con DIN 53 863/1

Porosidad Bendtsen de acuerdo con ISO 5636-3

Opacidad de acuerdo con DIN 53146

15 Adherencia de tóner de acuerdo con DIN V EN V 12 283.

Los resultados obtenidos al respecto son compilados en la tabla 2.

Tabla 2

Papel Nr.	1	2	3	4
Ejemplo Nr.		1		
Ejemplo de comparación. Nr.	1		2	3
Resistencia a la ruptura en el doblez longitudinal mN	32,8	54,6	50,4	30,9
Papel Nr.	1	2	3	4

Resistencia a la ruptura en el doblez transversal mN	22,6	33,2	30,7	27,6
Trabajo de rasgado longitudinal Nm	870	1108	986	912
Trabajo de rasgado transversal Nm	904	1162	1078	950
Resistencia estructural Zwick N	350,8	567	580,9	378
Scott Bond transversal Mj	157	416	302	181
Porosidad - Bendtsen ml/min	454	134	265	353
Opacidad	89,01	87,8	85,8	88,4
Taber - OS mg	100	17,5	31,5	56
Taber - US mg	123	26	44	84
Adherencia de tóner	44	72	62	70

Tabla 3

Propiedades de flujo de la máquina de papel durante la fabricación de los papeles				
Papel	1	2	3	4
	GCC 30%	Híbrido 30%	Mezcla 30	Polímero anfótero 30%
Tendencia a la deposición en las secciones de la prensa	Ninguna deposición	Ninguna deposición	Clara deposición	Ninguna deposición
Tendencia a la formación de espuma	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Rupturas	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna

Los papeles 1 a 4 exhiben comparable densidad de área y contenido de cenizas. Respecto a ello son comparables mutuamente.

Como como se nota a partir de la prueba de los papeles, los papeles que contienen híbridos de pigmento-polímero (ejemplo 1 o papel 2) muestran, en comparación con un papel de acuerdo con los ejemplos 2 y 3 de comparación (papeles 3 y 4 en la tabla 3) propiedades claramente mejoradas desde el punto de vista de la resistencias (como Scott - Bond, trabajo de rasgado y resistencia a la ruptura en el doblez), propiedades de superficie (como Taber) y propiedades ópticas (como opacidad) para propiedades claramente mejoradas de flujo del papel fabricado de acuerdo con el ejemplo de comparación.

Los híbridos de pigmento-polímero pueden ser procesados en forma de pigmento-pastas acuosas con buenas propiedades de flujo en la máquina de papel para dar papeles, en los cuales las propiedades de resistencia, propiedades ópticas y propiedades de superficie, comparadas con los papeles corrientes, están mejoradas. Además, los papeles fabricados según el procedimiento de acuerdo con la invención no producen polvo en el proceso de copiado en la medida que lo hacen los papeles que contienen un material de relleno no tratado.

Fabricación de papeles 1 que tienen material de relleno

Se ajustó con agua potable un material SC típico (composición: 70 % de madera molida, batida, sin formación de manchas, 10% de rechazo, batido, sin formación de manchas y 20% celulosa sulfato, grado de molienda 35 ° SR) a un contenido de materia seca de 0,4%.

Para determinar el comportamiento de la pasta 1 descrita, en comparación con arcilla y GCC en la fabricación de papel que contiene material de relleno, se colocaron previamente en cada caso 500 ml de la suspensión de pasta de papel y se dosificó a esta pulpa el mencionado material de relleno, así como una combinación de agentes catiónicos de retención (Polymin® SK y Polymin® KE 2020). Se ajustó la cantidad de agentes de retención y pasta de pigmento con varios ensayos previos, de modo que se alcanzó el contenido de material de relleno indicado abajo.

Las hojas de papel fueron alistadas en cada caso es un formador de hojas Rapid-Köthen de acuerdo con ISO 5269/2 con un peso de hoja de 52 g/m² y a continuación se secaron hasta un contenido de humedad de 10% y luego se calandrarón con una impresión de líneas de 90daN/cm 3 veces a 90°C.

- 5 Después de un tiempo de almacenamiento en la cámara climatizada a 23 °C constantes y humedad del aire de 50 % por 24 horas, se ejecutaron las siguientes pruebas del papel:

Elongación: DIN 54540

Rugosidad: ISO 8791/2-90

Permeabilidad al aire: DIN 53120 TOI-98, ISO 5636/3-92

Dispersión de luz: DIN 54500 96

- 10 Adsorción de luz: DIN 54500 96

En la tabla 4 se indican las propiedades de los papeles calandrados.

Tabla 4

	Ejemplo 4 de comparación	Ejemplo 5 de comparación	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	Arcilla	GCC (CaCO ₃ precipitado)	Pasta acuosa 1 (híbrido)	Pasta acuosa 1 (híbrido)
Contenido de material de relleno [%]	35	35	35	50
Elongación [N]	16	14	18	13
Rugosidad (PPS)	1,1	1,2	1,2	1,2
Permeabilidad al aire ml/min (Bendtsen)	45	120	55	80
Difracción de luz m ² /kg	54	76	57	56
Absorción de luz m ² /kg	2,6	1,7	1,6	1,3

- 15 Como se desprende de la tabla 4, un papel que contiene 50 % de pigmento-híbrido-polímero (ejemplo 3) en comparación con un papel que contiene arcilla de acuerdo con el ejemplo 4 de comparación, muestra todavía propiedades de papel como las del estándar.

Fabricación de papeles 2 que tienen material de relleno

Se ajustó otro material SC (composición: 17 % de celulosa, 46 % de madera molida, batida, sin formación de manchas) con agua a una concentración de materia seca de 0,4%.

- 20 Se procesó esta pasta de papel entonces en cada caso en una máquina de papel usando los materiales de partida citados en la tabla 5, hasta dar un papel con una densidad de área de 54 g/m², para una velocidad de aproximadamente 950 m/min. De acuerdo con esta instrucción, se fabricaron 3 papeles, que se diferencian en el tipo y cantidad de material de relleno usado en cada caso. Como agente de retención se usó un agente catiónico de retención (Polymin® 8209). Como agente de fijación se usó un polímero catiónico (Catiofast® GM).

- 25 Papel 5: Como material de relleno se usó un carbonato de calcio común en el mercado al 21 % en la pasta acuosa (ejemplo 6) de comparación y un caolín común en el mercado con 14 %.

Papel 6: De acuerdo con el ejemplo de arriba, se usó el híbrido de pigmento-polímero de acuerdo con la pasta 1 (21 % de híbrido de pigmento-polímero) y 14 % de caolín.

- 30 Papel 7: Como material de relleno se usó el híbrido de pigmento-polímero de acuerdo con la pasta 1 (31 % de híbrido de pigmento-polímero) y 14 % de caolín.

La tabla 5 da un resumen sobre la fabricación de los papeles 5 a 7.

Tabla 5

	Ejemplo 6 de comparación	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Celulosa	17	17	18
Madera molida	46	46	37
Carbonato de calcio [% en el papel]	21	0	0
Híbrido de polímero-pigmento de la pasta 1 [% en el Papel]	0	21	31
Arcilla (caolín)	14	14	14
Polymin® 8209	0,3	0,3	0,44
Catiofast® GM	0,03	0,03	0,05
Papel Nr.	5	6	7

5 Durante la fabricación de los papeles no se observó ninguna formación de depósitos en las secciones húmeda y seca de la máquina de papel. Además, también durante el ensayo la tendencia a la formación de espuma en el recipiente de agua de criba y la frecuencia de ruptura, fueron normales.

Después de un tiempo de almacenamiento en la cámara climatizada a 23 °C constante y humedad del aire de 50 % por 24 horas, se ejecutaron las siguientes pruebas del papel:

Elongación: DIN 54540

Rugosidad: ISO 8791/2-90

10 Porosidad: ISO 3687

Blancura CIE: DIN 5 033

En la tabla 6 se indican las propiedades de los papeles calandrados.

Tabla 6

	Papel 5	Papel 6	Papel 7
Contenido de material de relleno [%]	35	35	45
Elongación [N]	25,8	29,5	26,4
Rugosidad (PPS)	1,36	1,17	1,12
Porosidad s (Gurley)	560	730	855
Blancura CIE	76	76	75

15 Como se desprende de la tabla 6, el papel 7 con el contenido de material de relleno de 45 % (31 % de híbrido de pigmento-polímero y 14 % de arcilla (caolín)) en comparación con el papel 4 (ejemplo 6 de comparación) con un contenido total de material de relleno de 35 % (31 % de carbonato de calcio y 14 % de arcilla (caolín)) muestra propiedades del papel todavía comparables. Tampoco se presentaron problemas en la fabricación de los papeles.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de papeles que contienen material de relleno y productos de papel que contienen material de relleno, mediante adición de una pasta acuosa de por lo menos un material de relleno finamente dividido, el cual está tratado con por lo menos un aglutinante, hasta dar una pasta de papel y eliminación del agua de la pasta de papel mediante formación de hojas, caracterizado porque como material de relleno se usa un híbrido de polímero-pigmento, el cual es obtenible mediante molienda de una pasta acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico en presencia de por lo menos un aglutinante, y dado el caso mediante secado de la pasta acuosa así obtenida y nueva dispersión en agua del híbrido seco de polímero-pigmento.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento se muele 1 a 80 % en peso de una pasta acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico del grupo consistente en dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, caolín, talco, dolomita, arcilla, bentonita, blanco satín, carbonato de calcio, sulfato de calcio y/o sulfato de bario, en presencia de un aglutinante natural y/o sintético.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en un molino de bolas se muele la pasta acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico, en presencia de por lo menos un aglutinante.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento, como pigmento inorgánico se usa carbonato de calcio en forma de cal, tiza, calcita, mármol y/o carbonato de calcio precipitado.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento se usa un aglutinante natural del grupo elegido de entre almidones, caseína, las proteínas, carboximetilcelulosa y/o etilhidroxietilcelulosa.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento se usa como aglutinante un polímero sintético que está constituido por al menos 40 % en peso de los denominados monómeros principales, elegidos de entre alquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos, vinil ésteres de ácidos carboxílicos que tienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinil aromáticos con hasta con 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que tienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento, como aglutinante se usa un polímero sintético que está constituido por al menos 60 % en peso de butadieno o mezclas de butadieno y estireno.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque para la fabricación del híbrido de polímero-pigmento se usa como aglutinante un polímero sintético que está constituido por al menos 60 % en peso de alquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos o mezclas de alquil C₁ a C₂₀ (met)acrilatos con estireno.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el aglutinante es un polímero constituido por
 - 10 a 90 % en peso de hidrocarburos alifáticos con dos enlaces dobles
 - 10 a 90 % en peso de compuestos vinil aromáticos
 - 0 a 20 % en peso de monómero ácido y
 - 0 a 20 % en peso de otros monómeros
- o es un polímero constituido por
 - 10 a 95 % en peso de alquil C₁-C₁₀ (met)acrilatos
 - 0 a 60 % en peso de compuestos vinil aromáticos
 - 0 a 20 % en peso de monómero ácido y
 - 0 a 10 % en peso otros monómeros.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque el aglutinante sintético es un polimerizado en emulsión.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en la fabricación del

híbrido de polímero-pigmento se ajusta una relación en peso de pigmento inorgánico a aglutinante, entre 99 y 1, preferiblemente entre 70 y 30.

- 5 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la suspensión acuosa del híbrido de polímero-pigmento contiene 5 a 80 % en peso de por lo menos un pigmento inorgánico, 1 a 30 % en peso de por lo menos un aglutinante y 19 a 94 % en peso de agua.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la molienda del pigmento inorgánico es ejecutada en medio acuoso en presencia de por lo menos un aglutinante, adicionalmente en presencia de ceras de polietileno y dado el caso por lo menos un agente dispersante.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la suspensión acuosa del híbrido de polímero-pigmento contiene 0,01 a 2 % en peso de por lo menos un agente dispersante.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el híbrido de polímero-pigmento tiene un promedio de diámetro de partícula de 0,01 a 50 μm .
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque a la pasta de papel se dosifica una pasta acuosa de por lo menos un híbrido de polímero-pigmento, en una cantidad tal que se obtiene papel o productos de papel con un contenido de material de relleno de 5 a 70 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso, referido en cada caso a la pasta seca de papel.
- 15 17. Uso de pastas acuosas de híbridos de polímero-pigmento, que son obtenibles
- (i) mediante molienda de una pasta acuosa de por lo menos un pigmento inorgánico, en presencia de por lo menos un aglutinante o
- 20 (ii) mediante secado de las pastas acuosas obtenibles de acuerdo con (i) y nueva dispersión en agua del híbrido seco de polímero-pigmento,
- como adición a la pasta de papel para la fabricación de papel que tiene material de relleno, cartón que tiene material de relleno o cartulina que tiene material de relleno, mediante eliminación del agua de la pasta de papel, con formación de hojas.