



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 656 327

(51) Int. CI.:

D21H 17/64 (2006.01) **D21H 21/52** (2006.01) B65D 65/38 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01) B65D 65/42 (2006.01) D21H 17/66 (2006.01) D21H 17/67 (2006.01) D21H 17/68 D21H 17/00 (2006.01) D21H 21/18 (2006.01)

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

B32B 29/08

T3

21.01.2014 PCT/FR2014/050108 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 31.07.2014 WO14114870

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 21.01.2014 E 14704609 (8)

18.10.2017 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2948591

(54) Título: Materiales fibrosos en hoja con propiedades de resistencia mecánica mejoradas, procedimiento, utilización y composiciones acuosas asociadas

(30) Prioridad:

22.01.2013 FR 1350529

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 26.02.2018

(73) Titular/es:

EMIN LEYDIER (50.0%) 8 cours de Verdun 01100 Oyonnax, FR y **CROQUELOIS, JEAN-PIERRE (50.0%)**

(72) Inventor/es:

CROQUELOIS, JEAN-PIERRE; ANDRES, SERGE; LEYDIER, HUGUES y **ROCHE, PHILIPPE**

(74) Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

DESCRIPCIÓN

Materiales fibrosos en hoja con propiedades de resistencia mecánica mejoradas, procedimiento, utilización y composiciones acuosas asociadas.

5

10

La presente invención se refiere al campo técnico de los materiales fibrosos en hoja, en particular de los papeles y cartones, y más particularmente de los papeles utilizados para la fabricación de cartones ondulados. Más precisamente, la invención propone utilizar unas composiciones acuosas en un procedimiento industrial de fabricación de materiales fibrosos en continuo, que permite la fabricación de materiales fibrosos en hoja reciclables y repulpables que tienen una resistencia mecánica y, más particularmente, una resistencia a la compresión, mejorada, un procedimiento para realizar unos materiales fibrosos en hoja de este tipo y unas composiciones acuosas particulares.

15

Un material fibroso se produce por vía húmeda, por escurrimiento a través de una o varias telas de uno o varios chorros de pasta diluida. Los diversos chorros constituyen otros tantos pliegues que pueden ser ensamblados en una etapa o en unas etapas separadas.

20

La hoja de papel o cartón húmeda se escurre entre dos rodillos para extraer una mayor parte de agua y consolidarla antes de secarse en contacto con cilindros calentados internamente con vapor bajo presión.

2

Se puede pulverizar o depositar una composición acuosa entre los pliegues o en la superficie de la hoja para impregnar la superficie o la totalidad o parte del grosor. Esta composición tiene por objeto unir los pliegues, reforzar la resistencia mecánica del material o conferir unas propiedades de barrera o funcionales.

25

Un cartón ondulado está constituido por una, o generalmente, varias hojas de papel acanalado pegadas sobre una, o generalmente, varias hojas de papel plano. Las hojas de papel utilizadas pueden proceder de papeles reciclados (testliner o acanalado reciclado) o virgen (kraftliner, acanalado semi-químico). Las diferentes hojas se pegan, en general, bajo la acción del calor, con un adhesivo, generalmente amiláceo.

30

Los cartones ondulados utilizados para la fabricación de embalajes destinados a ser utilizados en condiciones de fuerte higrometría (condiciones tropicales, embalajes alimentarios refrigerados, etc.) están constituidos generalmente por papeles de cobertura a base de kraft liner, y de acanalados realizados a base de fibras vírgenes (pastas semi-químicas). Los cartones ondulados se realizan, cada vez más, con papeles reciclados.

35

La principal aplicación de los cartones ondulados es la constitución de embalajes que se almacenan frecuentemente y/o se utilizan en condiciones húmedas, es decir en una atmósfera cargada con vapor de agua. Tal es el caso, por ejemplo, de los embalajes para productos frescos, como las frutas, las verduras, el pescado, o también los productos congelados. Ahora bien, la resistencia a la compresión de estos embalajes se ve altamente degradada en condiciones de fuerte higrometría.

40

45

Con el fin de mejorar la resistencia mecánica, en particular en el estado húmedo (atmósfera cargada de vapor de agua), de los embalajes, o más generalmente de materiales fibrosos en hoja, se han propuesto numerosos tratamientos, o bien directamente en la pasta utilizada para la fabricación del papel a nivel del reductor a pasta, o en unos circuitos aguas arriba de la máquina de papel, o bien por tratamiento de superficie. Los almidones se utilizan habitualmente para el refuerzo de las características mecánicas de los papeles, generalmente por tratamiento con almidón en prensa encoladora. Las cantidades de almidón que se pueden incorporar en el papel están limitadas por la viscosidad demasiado elevada cuando se aumenta la concentración en almidón, y por lo tanto es muy difícil obtener las características de resistencia finales deseables, lo cual aumenta el gramaje de los papeles utilizados, lo cual plantea unos problemas económicos. Además, debido a la naturaleza hidrófila del almidón, las características mecánicas, y en particular la resistencia a la compresión, caen aún más fuertemente en medio húmedo (atmósfera cargada de vapor de agua).

50

Se ha propuesto también numerosos tratamientos diferentes de la superficie del papel con la ayuda de aditivos químicos.

55

Se ha utilizado un cierto número de agentes insolubilizantes del almidón disponibles comercialmente. El formaldehído se ha utilizado en el pasado, pero ya no se utiliza a causa de textos reglamentarios restrictivos que limitan la cantidad admisible de vapor de formaldehído a niveles muy bajos. El glioxal ve también su utilización limitada por razones análogas. Se han utilizado también unas sales metálicas como insolubilizantes, siendo la más utilizada el carbonato de circonio (AZC).

60

65

También se han propuesto unos tratamientos de superficie con unos látex sintéticos y/o unas ceras. Las patentes US nº 3.308.006, US nº 4.117.199, US nº 5.658.971, JP 311 856 y US nº 5.750.237 describen la utilización de resinas y/o de ceras y parafinas para mejorar la resistencia en el estado húmedo de papeles. La patente US nº 6.066.379 describe, por su parte, un tratamiento de superficie, que constituye una barrera al agua, constituido por un polímero sintético, por una cera, que puede ser una parafina o una cera de polietileno, y por un

pigmento.

La patente US nº 6.794.016 describe también un tratamiento de la superficie del papel, que constituye una barrera al agua, constituido por una capa aplicada sobre por lo menos una cara de un cartón ondulado, comprendiendo esta capa una resina sintética en emulsión y una mezcla de pigmentos. Esta mezcla de pigmentos contiene del 5 al 40% en masa de un pigmento que tiene una granulometría media de 5 a 15 micrones y del 60 al 95% en masa de un pigmento que tiene una granulometría media inferior a 3 micrones. Los pigmentos pueden ser inorgánicos, como el carbonato de calcio, por ejemplo, precipitado, la sílice o el caolín; u orgánicos como los polvos finos de resina de amilo, de resina de benzoguanamina o de partículas de almidón.

10

5

Las soluciones a base de parafinas o de ceras microcristalinas, que son las más extendidas, plantean unos problemas de reciclabilidad, que se han vuelto en la actualidad inaceptables. Se utilizan también los copolímeros a base de anhídrido maleico (SMA), pero son demasiado costosos para unas aplicaciones en el embalaje industrial.

15

La otra solución propuesta es fabricar unos cartones ondulados con la ayuda de papel constituidos esencialmente por fibras vírgenes (kraft liner y de acanaladura semi-química) de gramajes elevados, lo cual plantea también unos problemas económicos, en numerosos campos.

Por otro lado, los silicatos solubles han encontrado un cierto número de aplicaciones en la industria del papel para la producción de cajas u otros materiales de embalajes. Estas aplicaciones se refieren a la utilización de silicatos solubles, como adhesivos en la fabricación de mandriles de papel o de barriles en espiral de cartón.

También se han utilizado los silicatos solubles como material de impregnación de papel kraft liner destinado a la fabricación de embalajes de cartón ondulado. Estas técnicas son generalmente satisfactorias en la mayoría de los casos, salvo cuando estos materiales tratados con silicatos solubles se someten a una fuerte humedad, o entran en contacto con agua. Cuando esto se produce, los silicatos que son unas sales higroscópicas se rehidratan y pierden rápidamente sus propiedades adhesivas y su rigidez. Un alto porcentaje de humedad, o la presencia de agua, crea también una migración de los silicatos en la masa del papel, reduciendo así las características mecánicas.

Por otra parte, los procedimientos de recubrimiento con silicatos solubles son más costosos que los almidones utilizados habitualmente para el refuerzo de las características mecánicas de los papeles, lo cual ha limitado, hasta ahora, su utilización. Así, en la industria del papel, los silicatos solubles se utilizan esencialmente para el destintado de los papeles viejos y por sus propiedades adhesivas en la fabricación de materiales de embalaje, tales como mandriles y barriles de cartón.

Los documentos siguientes describeN, no obstante, la utilización de silicatos alcalinos para la mejora de las características mecánicas del papel:

40

45

35

- la solicitud de patente WO 89/10448 describe un método aplicable únicamente a escala de laboratorio para mejorar la resistencia en el estado húmedo de sustratos y de papeles, en particular gracias a un tratamiento en superficie con la ayuda de una composición que comprende un silicato alcalino, un insolubilizante de silicato y una cera o una parafina. Después del secado de la composición recubierta sobre el papel, la película superficial de silicato obtenida es quebradiza y contiene unas microfisuras que alteran las propiedades de barrera al agua de la capa recubierta sobre la superficie del papel. La función de las ceras y de las parafinas utilizadas es combinar estas microfisuras, con el fin de conservar la continuidad de la capa recubierta y conservar las propiedades de barrera al agua. En efecto, se menciona un efecto de sinergia entre el silicato y las ceras o parafinas utilizadas. El agente insolubilizante puede ser un óxido o carbonato de un metal divalente o polivalente, tal como el zinc, el calcio, el berilio, el cobre, el estaño, el boro o el aluminio. En el caso del óxido de zinc, se considera utilizar una cantidad de óxido de zinc del 0,1-10% en peso seco con respecto al peso seco de silicato, realizando un calentamiento para obtener un secado relativamente largo de 30 a 60 minutos.

50

55

- la solicitud de patente US 2007/0208125 describe una composición de tratamiento de superficie del papel que sigue siendo reciclable y repulpable después del recubrimiento. Esta composición utilizada preferentemente para el estucado de papel acanalado es compatible con la utilización de los adhesivos amiláceos habitualmente utilizados para la producción de cartón ondulado. La composición descrita en este documento comprende del 10% al 70%, y preferentemente del 40 al 60% en masa de silicato de sodio; del 10 al 60%, y preferentemente del 30 al 50% en masa de resina sintética en emulsión; del 10% al 50% de parafinas en emulsión en agua; y del 5 al 25% en masa de agua. Esta composición aplicada en estucado, preferentemente recubierta sobre una sola cara del papel acanalado, por razones económicas, no comprende agentes insolubilizantes. Las masas de composiciones depositadas están comprendidas entre 3 y 25 g/m².

65

60

- la patente US nº 5.358.554 describe una composición para el tratamiento de colchones de fibras

celulósicas, tales como los papeles y cartones, para mejorar su resistencia mecánica, su hidrofobicidad y su reciclabilidad, combinando una cera de parafina y una solución de silicato de metal alcalino. Esta composición se aplica en tratamiento de superficie sobre el papel o el cartón y no comprende ni carga mineral, ni insolubilizante de silicato. El silicato está presente en la composición a razón de alrededor del 10 al 50% en masa, con respecto al porcentaje de materias secas totales, y preferentemente a razón de alrededor del 25 al 40%, y preferentemente del 30 al 35%.

- la patente GB 1 423 253 describe un procedimiento para la preparación de papel acanalado o cartones, en el que se introduce, a nivel del reductor a pasta, antes de la fabricación del papel, un silicato de metal alcalino y un agente tixotrópico y/o una resina sintética en emulsión, así como un ácido y/o una sal de ácido. El procedimiento es particularmente adecuado para la fabricación de pasta de papel que comprende una mezcla de hemicelulosa y de fibras procedentes de papel reciclado. La adición de silicato se presenta por permitir aumentar las características mecánicas, reduciendo al mismo tiempo la cantidad de hemicelulosa de un coste más elevado que el de los papeles reciclados. En este documento, no hay composición única, ya que los diferentes aditivos se añaden a la pasta. Con el fin de mejorar la resistencia a la compresión en el estado seco de los papeles reciclados, se ha propuesto, por otro lado, añadir silicato de sodio a soluciones de almidón, como agente de encolado de los papeles reciclados, como se describe en el artículo de Pengje Peng, Xiaofan Zhou& Jinxia MA «Water glass compound starch used as surface sizing agent to improve the strength of linerboard» -Bioresources 6 (4) 4158-4167. Sin embargo, al ser el tratamiento con silicato de sodio más caro que el almidón, esta vía no parecía presentar ningún interés económico viable.

Además, con el fin de reducir los precios de coste de fabricación de los papeles, se ha considerado, por otro lado, introducir en los papeles de embalaje destinados a la producción de cartón ondulado, unas cargas minerales menos costosas que las fibras de papel.

La introducción de cargas minerales en el papel ha llevado a una disminución de las características mecánicas y, en particular, a una disminución de la resistencia a la compresión. En una fuerte concentración, las cargas minerales han causado unos problemas de espolvoreado sobre la máquina de papel y sobre las máquinas de transformación. En efecto, se admite generalmente que la incorporación de altas cantidades de cargas minerales en el papel disminuye las fuerzas de unión entre fibras y entre fibras y cargas minerales, disminuyendo así de manera drástica la resistencia mecánica del material. En particular, el artículo "A new analysis of filler effects on paper strength" (Journal of pulp and paper science Vol. 28 nº 8 agosto de 2002) L.Li, A. Collis y R. Pelton aportan las conclusiones siguientes:

35

5

10

15

20

25

30

- las cargas minerales disminuyen las características mecánicas del papel, y algunas cargas son más perjudiciales que las otras;
- para una carga dada, las cargas que tienen las granulometrías más finas son las más perjudiciales;

40

- la distribución de las cargas es raramente uniforme en el grosor del papel;

45

50

- la distribución granulométrica de las cargas en el papel no es idéntica a la distribución de las cargas de la dispersión de cargas utilizada, a causa de los problemas de floculación.

En el artículo "Developing a new paradigm for linerboard fillers" (TAPPI JOURNAL Marzo 2008), Yulin Zhao, Dongho Kim, David White *et al.* precisan que aumentar la cantidad de cargas minerales disminuye las características mecánicas del papel. En el artículo "The structure and strength of flocs of precipitated calcium carbonate induced by various polymers used in papermaking" (14th Fundamental Research Symposium, Oxford septiembre de 2009), Roger Gaudreault, Nicolas Di Cesare, Theo G.M van den Ven y David A. Weitz recuerdan y confirman que las cargas minerales disminuyen las características mecánicas del papel disminuyendo las superficies de unión fibra-fibra.

Varios enfoques se exploraron para aumentar las cantidades de cargas minerales, sin éxito. En particular, la prefloculación de las cargas minerales sobre las fibras del papel se experimentó sin dar resultados probatorios. Se ha propuesto también tratar químicamente las cargas minerales con el fin de mejorar las uniones cargas minerales-aglutinante y fibras-cargas minerales con el fin de evitar las zonas de debilidad que alteran las propiedades mecánicas del papel.

60 Se han propuesto otras soluciones:

- Kuboshima K. utiliza ácido acrílico o acetato de vinilo para mejorar las uniones químicas entre los polímeros y las cargas minerales. "On functional fillers for papermaking" (High Performance Paper Soc. (21) 31-38 (1982);

65

- la patente CA 2037525 describe un método para mejorar las uniones fibras - cargas minerales con la

ayuda de epiclorhidrina y de poliamino-amida o de poliamina;

- la solicitud de patente WO 00/59965 describe unos polímeros sulfonados que mejoran las uniones entre las fibras y las cargas minerales, en particular cuando se utilizan con almidón;
- la utilización de alcoxisilanos para el tratamiento de las cargas minerales es también conocida.

Todos estos tratamientos son no obstante costosos y se pueden considerar sólo en la fabricación de papeles reciclados para uso de embalaje.

10

15

20

25

5

Se pueden citar también los documentos US nº 4.376.674 y US nº 1.676.727 que revelan, sin embargo, un objetivo muy diferente, que es proporcionar unos materiales fibrosos y composiciones de tratamiento para obtener una resistencia al aqua en su forma líquida. El documento US nº 4.376.674 describe un método para fabricar unos paneles de partículas ininflamables tratando la superficie de paneles fibrosos con la ayuda de una dispersión acuosa de silicatos de sodio y de carbonato de calcio, cuya superficie es dura, ininflamable y resistente al agua líquida. La invención descrita en este documento se refiere a un procedimiento de fabricación de paneles aislantes de fibras de madera que tiene un recubrimiento de superficie resistente al fuego y al aqua. Para ello, se proporciona un estucado en la superficie; el tratamiento aplicado es muy grueso (243 a 585 g/m²), las reacciones se realizan a temperaturas elevadas (150-200°C) a caudales bajos para unos tiempos de secado largos: 45 minutos, para obtener las características deseadas. Se precisa en la columna 3, línea 33 a 36 que una penetración demasiado elevada de la dispersión y una retención superficial de los componentes de la dispersión insuficiente, son contrarios a los objetivos de la patente US nº 4.376.674. El documento US nº 1.676.727 describe, por su parte, unos productos laminados resistentes al agua constituidos por varias capas unidas entre sí durante un proceso discontinuo con unos tiempos de reacción de una solución alcalina de silicato de sodio y de carbonato de calcio largos, de 2 a 3 días. Esta dispersión de carbonato de calcio y de silicato de sodio se utiliza entonces como adhesivo, y permanece en la superficie de las diferentes capas a unir entre sí, como se ilustra en la única figura.

30

El análisis de todas estas tecnologías y de las soluciones anteriores propuestas confirma que el problema de tratamiento de los papeles o cartones, o más generalmente de los materiales fibrosos en hoja, para la mejora de sus características mecánicas no está resuelto de manera satisfactoria, en condiciones económicas aceptables, y esto en particular en el caso de papeles constituidos por fibras al 100% recicladas destinadas a fabricar unos cartones ondulados para unos embalajes utilizados en medio húmedo. En efecto, para estas aplicaciones, las exigencias técnicas son elevadas en términos de resistencia a la compresión, en primer lugar en el estado seco, y para algunas aplicaciones bajo fuerte higrometría. Además, los papeles tratados deben poder ensamblarse con unos adhesivos amiláceos clásicos, ser repulpables y reciclables. Los tratamientos con unas ceras y parafinas de la técnica anterior plantean, por ejemplo, problemas de reciclaje inaceptables.

35

40

Además, las condiciones económicas aceptables para los mercados en cuestión son muy limitados, lo cual excluye un cierto número de tecnologías demasiado costosas, como los tratamientos fuera de máquina de papel, la utilización de copolímeros sintéticos, de ceras y parafinas en fuerte concentración, de cargas minerales previamente tratadas en superficie.

45

En este contexto, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un procedimiento y unas composiciones de tratamiento de materiales fibrosos en hoja, y en particular papel o cartones, y unos materiales fibrosos, de tipo papel o cartón, en particular para uso en embalaje, que sean aceptables en el plano económico y que respondan a los criterios siguientes:

50

- resistencia mecánica, y más particularmente a la compresión satisfactoria en el estado seco y, incluso para algunas composiciones por lo menos, en unas atmósferas húmedas,
- aptitud al encolado con unos adhesivos amiláceos en condiciones industriales estándar,

55

- reciclabilidad,

repulpabilidad,

_ _

- y por lo menos para algunas variantes de realización, aptitud al contacto alimenticio (contacto seco y no graso).

60

65

La invención propone unas composiciones para el tratamiento de un material fibroso en hoja, con el fin de mejorar la resistencia mecánica en el estado seco, y para algunas de ellas, también en el estado húmedo, preferentemente por impregnación en prensa encoladora y el procedimiento de fabricación en continuo del material fibroso en hoja asociado. En el marco de la invención, por resistencia en el estado húmedo, se entiende, de manera clásica, la resistencia en condiciones de fuerte higrometría, es decir en una atmósfera cargada en vapor de agua. Las composiciones según la invención son adecuadas para aplicarse directamente sobre una

hoja de material fibroso ya constituida en su forma terminada o durante su formación, durante un procedimiento de fabricación en continuo.

La presente invención se refiere a un material fibroso en hojas, que corresponde a una hoja de papel o cartón, tratado por impregnación en profundidad en el grosor de dicho material con una composición acuosa que comprende:

- por lo menos un silicato de metal alcalino, y preferentemente un silicato de Na, K o Li o de una mezcla de estos metales alcalinos,
- por lo menos una carga mineral,

siendo la relación másica entre la carga mineral y el silicato alcalino en el extracto seco de la composición de 0,25 a 4, y preferentemente de 0,3 a 3 y preferentemente de 0,5 a 1,5.

De manera ventajosa, la carga mineral es capaz de liberar unos iones metálicos multivalentes que pueden ser sustituidos por los iones alcalinos del silicato y así formar unos precipitados de silicatos insolubles en agua y, preferentemente, seleccionada de entre el óxido de zinc, el carbonato de zinc, el carbonato de bario, el sulfato de bario, el carbonato de calcio, el carbonato de calcio, siendo el carbonato de calcio preferido para obtener una mejora de las propiedades mecánicas en el estado húmedo.

De manera preferida, la carga mineral utilizada en el marco de la invención, presenta una granulometría media D50 comprendida en el intervalo que va de 20 nm a 20 micrones, preferentemente comprendida en el intervalo que va de 100 nm a 10 micrones.

De manera ventajosa, en las composiciones acuosas preferidas en el marco de la invención, la masa de silicato(s) alcalino(s) y de carga(s) mineral(es) representa del 20 al 100% del extracto seco, preferentemente del 50 al 100% del extracto seco, y preferentemente del 70 al 100% del extracto seco. En algunos modos de realización según la invención, las composiciones acuosas podrán contener una masa de silicato(s) alcalino(s) y de carga(s) mineral(es) que representan del 90 al 100% del extracto seco, preferentemente del 95 al 100%.

Las composiciones en el marco de la invención pueden comprender un agente insolubilizante del silicato, diferente de la o las cargas minerales presentes. Esto permite también mejorar las propiedades de resistencia mecánica en el estado húmedo. El agente insolubilizante del silicato diferente de una carga mineral se puede seleccionar de entre los ácidos orgánicos, los ácidos minerales, las sales de ácidos minerales u orgánicas, los productos orgánicos o minerales liberadores de protones, los ésteres, los carbonatos orgánicos y las sales de metal multivalente. En particular en el extracto seco de las composiciones, la relación másica entre el agente insolubilizante del silicato diferente de una carga mineral y el silicato es de 0,01 a 0,1, y preferentemente de 0,03 a 0.05.

En el marco de la invención, el silicato de metal alcalino se selecciona, preferentemente, de entre los silicatos de fórmula $(M_2O)_xSiO_2$ en la que M es Na, K o Li una mezcla de estos metales alcalinos, y x es la relación molar entre SiO_2 y M_2O y pertenece ventajosamente al intervalo que va de 0,5 a 4. De manera preferida, la relación molar x del silicato alcalino es superior a 2,5 y es, preferentemente, superior a 3.

Las composiciones pueden comprender, además, un agente plastificante. El agente plastificante se selecciona, por ejemplo, de entre la glicerina, la sacarosa, los polietilenglicoles o, preferentemente, los copolímeros en emulsión tales como las emulsiones de estireno butadieno carboxilado o no, de estireno butadieno acrilonitrilo, o de estireno acrílico. En particular, en el extracto seco de las composiciones, la relación másica entre el agente plastificante y el silicato es de 0,01 a 0,06, y preferentemente de 0,02 a 0,04.

De manera ventajosa, las composiciones no contienen ni cera, ni parafina.

En las composiciones, el extracto seco podrá representar del 10 al 75% de la masa total de la composición, y preferentemente del 20 al 50%.

La invención se refiere también a la utilización de una composición tal como se describe en el marco de la invención, en la fabricación de un material fibroso en hoja (en particular un papel o cartón), por impregnación en profundidad en el grosor de dicho material fibroso en hoja con dicha composición, para reforzar las propiedades de resistencia mecánica en el estado seco y eventualmente en el estado húmedo del material fibroso obtenido. Conviene no obstante subrayar que los materiales fibrosos obtenidos en el marco de la invención no tienen la vocación de ser resistentes al agua en su forma líquida como tal. En los casos en los que se desea una mejora de las propiedades de resistencia mecánica en el estado húmedo, se trata de las propiedades en ambientes atmosféricos húmedos, frecuentemente con unas recuperaciones de agua importantes, tales que se pueden encontrar en cámaras frías de los circuitos agro-alimentarios.

20

5

10

15

25

30

40

35

45

50

55

65

En el marco de la invención, la impregnación del material fibroso con la composición acuosa se realiza en profundidad en el grosor del material. Se realiza por lo tanto una impregnación en el núcleo, que se extiende, preferentemente, sobre todo el grosor del material. Se obtiene así una distribución de los diferentes componentes de la composición: carga(s) mineral(es) y silicato(s) alcalino(s) seleccionados en todo el grosor del material fibroso. La o las cargas minerales y el o los silicatos alcalinos presentes son así repartidos de manera homogénea en el grosor del material fibroso y se encuentran presentes, no solamente en superficie, sino también en el núcleo de este último. La invención se refiere también a un procedimiento de tratamiento de un material fibroso en hoja, realizado en continuo sobre por lo menos una de las caras del material fibroso en hoja con una composición acuosa tal como se define en el marco de la invención. En particular, el tratamiento se realiza sobre cada una de las caras del material fibroso en hoja y en su masa. El tratamiento se integra, preferentemente, a un procedimiento de fabricación en continuo de un material fibroso en hoja y se aplica sobre este último en movimiento, en un estado acabado o durante el diseño. El tratamiento se realiza, preferentemente, por impregnación, preferentemente en prensa encoladora. Según la invención, de manera totalmente inesperada, al contrario que los procedimientos tradicionales por prensa encoladora propuestos en la técnica anterior, un tratamiento en el núcleo con una composición a base de carga mineral no conduce a un debilitamiento de las propiedades de resistencia mecánica de la red fibrosa, sino por el contrario los refuerza.

El material fibroso está, lo más frecuentemente en el marco de la invención, constituido por fibras de celulosa vírgenes o recicladas.

La invención se refiere también a los materiales fibrosos en hoja tratados con una de las composiciones acuosas según la invención, y en particular tratados para obtener una masa seca de composición depositada que pertenece al intervalo que va de 3 g/m² a 35 g/m², y en particular que pertenece al intervalo que va de 8 g/m² a 25 g/m², así como a los materiales fibrosos en hoja obtenidos según un procedimiento definido en el marco de la invención. Tales materiales fibrosos pueden encontrarse en particular en forma de una hoja de papel o cartón, eventualmente en forma de artículo manufacturado.

Finalmente, la invención tiene por objeto los cartones ondulados constituidos, por lo menos en parte, por un papel tal como se define en el marco de la invención.

El objetivo es por lo tanto proponer unas soluciones que permiten mejorar la resistencia mecánica de materiales fibrosos en hoja, del tipo papel o cartón. Tal objetivo se alcanza gracias a los materiales fibrosos tales como se definen en la reivindicación 1. Tales materiales seleccionados de entre las hojas de papel o cartón se tratan en su grosor, por impregnación en el núcleo, con una composición acuosa que comprende una mezcla, en proporciones adecuadas, de silicato de metal alcalino y de una carga mineral, que permite mejorar la resistencia a la compresión. Tal tratamiento se puede aplicar sobre prensa encoladora y es compatible con unos procedimientos industriales rápidos, con unos tiempos de secado cortos y que producen a caudales elevados.

En el marco de la invención, la carga mineral presente en fuerte concentración permite, por un lado, reducir el coste de los materiales fibrosos obtenidos con tal composición, en comparación en particular a los tratamientos anteriores con unas composiciones con almidón y, por otro lado, cuando la carga mineral es reactiva frente al silicato, reforzar la cohesión de los silicatos, y solubilizarlos en solución acuosa. En efecto, los silicatos son muy sensibles al agua, y necesitan, preferentemente, la utilización de agentes insolubilizantes que, en el marco de la invención, están constituidos por lo menos parcialmente por la carga mineral incorporada a la composición.

Cada uno de los constituyentes que pueden estar presentes en la composición acuosa aplicada por impregnación, y por lo tanto en el material fibroso obtenido después del tratamiento con tal composición, se describirán ahora de manera detallada.

50 Silicatos de metal alcalino

5

10

15

20

25

30

35

40

45

65

Los silicatos alcalinos tienen la función de aglutinante para las fibras constitutivas del papel y condicionan la obtención de buenas propiedades en términos de resistencia mecánica.

Los silicatos de metal alcalino solubles en agua, en particular de fórmula (M₂O)_xSiO₂ en la que M es Na, K, Li o una mezcla de estos metales alcalinos, se pueden fabricar por fusión de mezclas en proporciones variables de carbonato de sodio, de potasio o de litio y de arena pura. Esta fusión se efectúa clásicamente en un horno a una temperatura de aproximadamente 1400°C. Después del enfriamiento del fundido, se obtiene un silicato vítreo en forma de cristal límpido. Los silicatos líquidos se obtienen por disolución de los silicatos vítreos en agua en autoclave. Tales silicatos están disponibles comercialmente, en particular en forma de solución acuosa.

En función de la relación molar x, los silicatos de metal alcalino de fórmula $(M_2O)_xSiO_2$ en la que M es Na, K, Li o una mezcla de estos metales alcalinos, presentan unas propiedades diferentes. Se utilizará preferentemente, un silicato que presenta una relación molar que varía generalmente de 0,5 a 4. Los silicatos alcalinos son los más frecuentemente disponibles en forma de solución acuosa que presenta un extracto seco del 25 al 65% en masa. Los silicatos alcalinos que tienen las relaciones molares más reducidas tienen generalmente un poder

humectante más elevado, pero son más difíciles de secar y ralentizan las velocidades de producción, los que tienen una relación molar más elevada tienen un poder aglutinante más elevado y son más fáciles de secar.

- En el marco de la invención, se ha encontrado ventajosa la utilización de los silicatos de metal alcalino que tienen 5 una relación molar superior a 2,5 y, preferentemente, superior a 3. En efecto, es este tipo de silicato que permite obtener el mejor poder aglutinante que permite la mejor cohesión del colchón fibroso, y que es el más fácil de secar, permitiendo así unas ganancias de productividad y, para las aplicaciones en medio húmedo, la mejor resistencia en el estado húmedo.
- 10 Todos los silicatos de metal alcalino se pueden utilizar en la composición de la invención, pero el silicato de sodio es el más habitual y el más económico, es el que se prefiere.

Cargas minerales

- 15 Una carga mineral se caracteriza por una casi-insolubilidad o una muy baja solubilidad en agua, en particular inferior a 0,1 g/l en agua a 20°C. La utilización de cargas minerales tiene como objetivo disminuir los costes. Las cargas minerales habitualmente utilizadas en la industria papelera son, en particular:
 - trihidrato de alúmina
- 20 Caolín
 - CaCO₃
 - Mica
 - Talco
 - Montmorillonita
- Bentonita 25
 - Atapulgita
 - etc.

Se distinguen entre estas cargas minerales o pigmentos, los que reaccionan con los silicatos, liberando en medio 30 acuoso un ion metálico multivalente que se intercambiará con el ion metal del silicato para formar un precipitado insoluble en agua, denominadas cargas minerales "reactivas" frente a silicatos (como el silicato de sodio), o denominados agentes insolubilizantes de los silicatos que son, en particular:

- ZnO
- ZnCO₃
- BaCO₃
- BaSO₄
- CaSO₄
- BeCO₃
- 40 SrCO₃

35

CaCO₃, en particular CaCO₃ finamente triturado (GCC) o CaCO₃ precipitado (PCC).

Estas cargas minerales son casi-insolubles o muy débilmente solubles en agua. Por lo tanto reaccionarán muy lentamente con los silicatos de sodio, potasio o litio presentes en la composición que son inicialmente insolubles 45 en agua, para formar un precipitado insoluble en agua. La reacción es muy lenta ya que está controlada por la liberación de los iones metálicos multivalentes, no aparece turbidez que pueda llegar hasta la gelificación o el fraguado de la composición durante por lo menos 24 horas sin agitación a 20°C. Lo más frecuentemente, una gelificación o un fraguado de la composición intervienen entre 24 y 72 horas cuando la composición se deja sin agitación a 20°C. En el caso de la utilización de una carga mineral de tipo óxido o carbonato de Zn, Ca, etc., el sodio, litio o potasio del silicato es sustituido por el ion metálico polivalente liberado por la carga mineral, 50 formando así un complejo de silicato entonces insoluble. En todos los casos, debido a una solubilidad muy baja de la carga mineral en medio acuoso, la cinética de reacción es muy lenta, lo cual hace incompatible la utilización de la composición en un procedimiento de tratamiento industrial de un material fibroso en hoja.

- 55 Estas cargas minerales son por lo tanto calificadas de reactivas con los silicatos de metal alcalino, en particular en agua y a 20°C, con unas velocidades de reacción que dependen de las condiciones de temperaturas, de pH, de concentración y de granulometría.
- La composición, tal como se describe en el marco de la invención, comprende por lo menos tal carga mineral, y 60 en particular una carga mineral denominada reactiva, en cantidad relativa con respecto a los silicatos, superior al 25% en masa, y preferentemente superior o igual al 50%. La presencia de tal cantidad de carga mineral permite, por un lado, reducir el coste de la composición, siendo menor la cantidad de silicato. Por otro lado, la presencia de estas cargas minerales no afecta las propiedades mecánicas en el estado seco conferidas por la presencia de los silicatos y, además, la utilización de cargas minerales denominadas reactivas permite mejorar la resistencia mecánica a la compresión en el estado húmedo, insolubilizando los silicatos. Es, en particular, el caso cuando se 65 utiliza ZnO, el carbonato de zinc o, preferentemente, de calcio. La o las cargas minerales presentes en la

composición, tales como el CaCO₃, tiene(n) una doble función de refuerzo de cohesión y de insolubilizante del o de los silicatos presente(s). De manera ventajosa, en el marco de la invención, las cargas minerales presentes tales como ZnO, ZnCO₃, CaCO₃, no han sufrido ningún recubrimiento previo, por ejemplo con alcoxisilanos, como era el caso en algunas técnicas de la técnica anterior.

5

10

De manera muy inesperada, se ha descubierto que la introducción de tales cantidades de cargas minerales, como el carbonato de calcio triturado de baja granulometría, o el carbonato de calcio precipitado, en asociación con silicatos alcalinos no alteraban las características mecánicas de los papeles y permitía conservar el efecto beneficioso aportado por el silicato de metal alcalino, frente a propiedades mecánicas del papel obtenido. Tal efecto no era de ninguna manera previsible, en particular a la vista de los trabajos de Yuhin Zho, Dongho Kim et al. ("Developing a new paradigm for linerboard fillers" TAPPI Journal Marzo 2008 supra) que han constatado que la adición de cargas minerales no tratadas en superficie, en papeles de cobertura destinados al embalaje de cartón ondulado, con el fin de disminuir los precios de fabricación conllevaban una pérdida significativa de las características mecánicas.

15

20

25

Las cargas minerales reactivas en dispersión en agua, como ZnO, ZnCO3, o CaCO3 son muy poco solubles en agua y reaccionan lentamente con los silicatos. Las composiciones, tales como se definen en el marco de la invención son, por lo tanto, muy estables con una viscosidad poco evolutiva en el tiempo, siendo la reacción de gelificación muy lenta en solución. Entre estas cargas minerales reactivas, es el CaCO3 que es preferido a causa de su inocuidad, de su gran disponibilidad y de su bajo coste y de sus capacidades óptimas de insolubilización a temperatura ambiente.

A título de ejemplo, la composición puede comprender, como carga mineral, carbonato de calcio, caolín o una mezcla de estas dos cargas minerales.

30

Se ha constatado también que seleccionando una carga mineral reactiva de granulometría fina y regular, era también posible mejorar las características mecánicas de los papeles tratados con una composición tal como se define en el marco de la invención, incluso bajo una fuerte higrometría. En efecto, incluso con una baja granulometría, las cargas minerales utilizadas son muy poco solubles y liberan progresivamente unos cationes en el tiempo. lo cual permite evitar la gelificación de la composición durante un tiempo bastante largo y conduce a una homogeneidad de la insolubilización de los silicatos y por lo tanto a papeles más homogéneos y, por lo tanto, con propiedades más satisfactorias.

Asimismo, de manera ventajosa, la o las cargas minerales, tales como en particular ZnO, o el carbonato de

35

40

calcio, presentes en la composición, tienen una granulometría controlada que pertenece al intervalo que va de 20 nm a 20 micrones. Se ha encontrado particularmente ventajosa la utilización del carbonato de calcio finamente triturado (GCC) de granulometría media D50 que pertenece al intervalo que va de 0.4 a 10 micrones o carbonato de calcio precipitado (PCC) de granulometría que pertenece al intervalo que va de 20 a 500 nm. La granulometría media D50 se puede medir por difracción láser según la norma ISO 13320:2009, en particular con un aparato Beckman Coulter LS 13320. La granulometría media D50 es el valor en micrones o nm para el cual el 50% en número de la distribución de los diámetros de las partículas está por debajo de este valor y el 50% en número de la distribución está por encima de este valor.

45

El efecto de defloculación, bien conocido de los silicatos, permite por otro lado, en el marco de la invención, obtener una muy buena dispersión de las cargas minerales en la masa del papel tratado.

En el marco de la invención, la composición puede también contener unas cargas minerales o pigmentos, denominados inertes frente a silicatos, como:

50

55

- trihidrato de alúmina
- Caolín
- Mica
- Talco
- Montmorillonita
- Bentonita
- Atapulgita
- cuarzo
- TiO₂, y/o
- Fe₂O₃.

60

De manera ventajosa, se utilizará en las composiciones la pareja silicato (y en particular silicato de sodio)/carbonato de calcio o la pareja silicato (y en particular silicato de sodio)/caolín.

Agentes insolubilizantes diferentes de una carga mineral

65

En el marco de la invención, la composición puede comprender uno o varios agentes insolubilizantes de los

silicatos, diferentes de las cargas minerales denominadas reactivas frente a silicatos. Estos agentes insolubilizantes reaccionan, en particular en solución acuosa, con los silicatos para formar un precipitado insoluble en agua y que conlleva una precipitación del silicato según una cinética de reacción más rápida que las cargas minerales: la cinética de reacción es tal que se observaría una turbidez de la solución a partir de los primeros minutos u horas después de la mezcla de los ingredientes si estos últimos fuesen introducidos en cantidades tan importantes como las cargas minerales.

De manera conocida, los silicatos alcalinos pueden ser hechos insolubles en aqua por dos tipos de reacción:

 a) por una reacción de gelificación - polimerización por disminución del pH de la solución de silicato por debajo de pH 10,7.

La manera más simple de disminuir el pH es utilizar uno o varios ácidos orgánicos o minerales, pero las reacciones son muy rápidas. Se puede considerar también un gran número de otros productos, con el fin de poder controlar mejor el tiempo de gelificación. Se trata en particular de productos orgánicos o minerales liberadores de protones, como las sales de ácidos orgánicos o minerales, los ésteres (que reaccionan por hidrólisis para formar el ácido carboxílico correspondiente), algunos carbonatos orgánicos, etc.

A título de ejemplos de agentes insolubilizantes diferentes de una carga mineral (denominados también a continuación en la descripción agentes insolubilizantes adicionales del silicato) que se pueden utilizarse en el marco de la invención, se pueden citar:

- HCI
- 25 H₂SO₄

5

15

20

30

- HNO₃
- la triacetina
- la diacetina
- la monoacetina
- el bicarbonato de sodio
 - el ácido cítrico
 - el ácido fórmico
 - el ácido acético
 - el ácido propiónico
- NaH₂PO₄
 - NH₄H₂PO₄
 - CO₂
 - el carbonato de etileno
 - el carbonato de propileno
- 40 etc

Cuando las soluciones de silicatos son acidificados, se libera el ácido ortosilícico Si(OH)₄, que termina por polimerizar para formar un precipitado.

45 b) por precipitación con la ayuda de sales de metal multivalente en solución acuosa.

Los silicatos solubles reaccionan casi instantáneamente con unos cationes metálicos multivalentes para formar el silicato metálico correspondiente insoluble. Los iones metálicos que reaccionan con los silicatos incluyen Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, etc.

Se pueden citar a título de ejemplos no limitativos las sales de metal multivalente siguientes:

- CaCl₂
- MgSO₄
- Al₂(SO₄)₃
- CaSO₄
- etc.

Las reacciones entre los silicatos de metal alcalino y las sales metálicas multivalentes son generalmente muy rápidas.

Asimismo, el problema planteado durante su utilización en composiciones de tratamiento sobre máquina de papel es controlar el tiempo de gelificación de las composiciones cuando los agentes insolubilizantes se introducen. La cinética de gelificación depende de numerosos parámetros:

> La naturaleza de los insolubilizantes,

65

50

55

- ➤ La relación molar del silicato alcalino (en particular SiO₂/Na₂O en el caso del silicato de sodio), dado que cuando la relación molar aumenta, el grado de polimerización aumenta,
- La concentración de los diferentes constituyentes,
 - Los porcentajes de cizallamiento del proceso de recubrimiento,
 - La temperatura,
 - ➤ El pH.

5

10

15

40

45

55

60

Los insolubilizantes como CaCl₂ o unas sales de los ácidos minerales en general, conllevan una reacción inmediata con los silicatos de metal alcalino. Tales agentes insolubilizantes, si fuesen utilizados solos, podrían aplicarse sobre el papel sólo en un procedimiento en dos etapas, con introducción de los insolubilizantes antes o después de la aplicación de los silicatos. Con tal procedimiento en dos etapas, cuando los silicatos estarían aplicados con la ayuda de una prensa encoladora, el procedimiento llevaría a unos papeles no homogéneos en la masa a causa de la heterogeneidad de la insolubilización, lo cual es inapropiado.

- Por ello, en el marco de la invención, el agente insolubilizante del silicato adicional seleccionado de entre los ácidos minerales u orgánicos, las sales de ácidos minerales u orgánicos, las sustancias orgánicas o minerales liberadoras de protones, los ésteres, los carbonatos orgánicos y las sales de metal multivalente es opcional y actúa eventualmente complementando unas cargas minerales.
- Este agente insolubilizante adicional está, ventajosamente, presente en baja cantidad. Preferentemente, el porcentaje másico del agente insolubilizante adicional con respecto al silicato en la composición está comprendido en el intervalo que va de 0,01 a 0,1 y preferentemente en el intervalo que va de 0,03 a 0,05, con el fin de controlar el tiempo de gelificación. En efecto, la utilización de cargas minerales reactivas tales como el óxido de zinc, el carbonato de zinc, o el carbonato de calcio, como agente insolubilizante principal del silicato permiten aumentar muy sustancialmente los tiempos de gelificación.

Agentes plastificantes

Los papeles impregnados de silicatos ganan en rigidez y pueden ser quebradizos según la concentración utilizada en silicato(s). Con el fin de aumentar la flexibilidad del papel obtenido después del tratamiento con la composición según la invención, esta última contendrá, preferentemente, por lo menos un agente plastificante.

Se pueden utilizar unos plastificantes, como la glicerina, la sacarosa y los polietilenglicoles. Sin embargo, al ser estos productos muy solubles en agua, se ha encontrado ventajoso utilizar unos copolímeros en emulsión tales como:

- estirenos butadienos carboxilados o no,
- estireno butadieno acrilonitrilo,
- estirenos acrílicos.

De manera preferida, en las composiciones según la invención, el agente plastificante y el silicato en el extracto seco de la composición es de 0,01 a 0,06, y preferentemente de 0,02 a 0,04.

Las ceras y parafinas migran en los silicatos y son difícilmente utilizables como plastificantes, ya que plantarían unos problemas de encolado sobre onduladas durante la fabricación de cartón ondulado. Asimismo, de manera preferida, la composición no contendrá ni cera, ni parafina.

En el marco de la invención, sin que sea limitativo, puede ser ventajoso añadir a una composición acuosa:

- * uno o varios aglutinantes naturales nativos o transformados, tales como el almidón (en particular el almidón de maíz, de trigo, de patata, de mandioca), la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, las gomas guar o de algarroba, la soja o la caseína, y/o
 - * uno o varios aglutinantes de síntesis tales como los acetatos de polivinilos más o menos hidrolizados, los látex sintéticos como unos copolímeros estireno butadieno, estireno butadieno carboxilados, estireno-acrílicos, o estireno butadieno acrílico y/o
 - * uno o varios agentes hidrófugos del papel tales como unos silanos, siloxanos, para la obtención de materiales fibrosos resistentes al agua (líquida) y/o
 - * uno o varios dispersantes como el poliacrilato de sodio y/o

- uno o varios agentes biocidas, y/o
- uno o varios agentes antiespumantes, y/o
- unos o varios colorantes o pigmentos, y/o
- uno o varios agentes antiestáticos, y/o
- 10 etc.

siendo estos diferentes aditivos clásicamente utilizados en la industria del papel.

En el marco de la invención, la composición se prepara por incorporación de los diferentes constituyentes en agua. Preferentemente, el silicato se introduce en la composición antes de la o las cargas minerales. De manera 15 ventajosa, la composición se somete a una agitación mediante cualquier dispositivo, en particular mecánico, apropiado, con el fin de obtener una mezcla homogénea.

En el marco de la invención, se ha constatado que al contrario de lo que se observa con unas composiciones con 20 almidón en las que unas composiciones están limitada a aproximadamente 10%, la viscosidad de las composiciones realizadas con silicatos alcalinos y unas cargas minerales sigue siendo baja incluso con unos extractos secos mucho más elevados. En particular, las composiciones según la invención pueden presentar un extracto seco del 10 al 60% y/o una viscosidad Brookfield de 10 a 100 mPa s, en particular medida a 50°C y bajo una agitación de 100 rpm. La viscosidad Brookfield se puede determinar, por ejemplo, según la norma ISO 1652.

Con tal viscosidad y/o extracto seco, es posible aumentar sustancialmente las masas de composición depositadas sobre los soportes fibrosos durante unos tratamientos de impregnación y aumentar progresivamente las propiedades mecánicas, y más particularmente la resistencia a la compresión.

30 Se ha demostrado, en el marco de la invención, que la utilización conjunta de silicatos alcalinos y de cargas minerales, y en particular de cargas minerales reactivas, eventualmente en combinación con uno o varios agentes insolubilizantes adicionales, como producto de tratamiento del papel, en sustitución de los tratamientos con almidón utilizados actualmente, presentaban las ventajas siguientes:

- mejora de la resistencia a la compresión en seco aumentando los pesos depositados,
 - en algunos casos, meiora de la resistencia a la compresión en el estado húmedo, en particular en el caso de la utilización de carga(s) minerales(s) reactiva(s) frente a silicatos, y en particular del carbonato de calcio,
 - ventaja económica,
 - disminución del consumo energético.

45 Además, en el marco de la invención, las composiciones son compatibles para el tratamiento de papeles destinados a la fabricación de cartón de embalaje para uso particularmente alimenticio. En efecto, incluso si algunos agentes insolubilizantes pueden presentar un riesgo sanitario (voraz, metaboratos, glioxal, etc.), otros como el ácido cítrico, el bicarbonato de sodio, NH₂PO₄, etc. son perfectamente inofensivos para las concentraciones de uso y se prefieren, en particular, para las aplicaciones alimenticias. 50

Los silicatos alcalinos y las cargas minerales, como el CaCO3, utilizados en el marco de la invención son unas sustancias clasificadas como no peligrosas en el sentido de la reglamentación europea (reglamentación CLP 1272-2008), el CaCO₃ no tiene registración REACH (artículo 2). Los silicato alcalinos y el CaCO₃ son unas sustancias que pueden entrar en la fabricación de materiales aptos al contacto alimenticio seco y no graso. Están clasificados en la categoría GRAS (generally recognised as safe) por la FDA (Food and Drug Administration).

Según otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de una composición acuosa definida en el marco de la invención para realizar unos papeles que tienen una resistencia mecánica mejorada.

60 Procedimiento de realización de la composición

> En el marco de la invención, la composición se puede aplicar sobre diferentes soportes fibrosos en hoja, de tipo papel o cartón, a diferentes etapas de su procedimiento de fabricación y según diferentes técnicas.

En la parte húmeda de una línea de fabricación de papel o de cartón, en varios pliegues por ejemplo, la 65 composición se puede aplicar entre dos pliegues o se puede mezclar con la pasta constitutiva de uno o varios

12

5

25

40

35

chorros.

En el secado o fuera máquina de papel, la composición se podrá aplicar en la superficie sobre una o las dos caras de los papeles y cartones.

5

10

15

20

25

La composición, que está principalmente, pero no exclusivamente, destinada al tratamiento del papel se puede aplicar directamente sobre máquina de papel, después de la parte húmeda de la máquina mediante cualquier procedimiento conocido en la industria del papel, tal como la aplicación sobre la prensa encoladora, el recubrimiento por pulverización, por rodillos grabados o no, por barras Champion, por barras de Mayer, por lámina de aire u otros sistemas conocidos por el experto en la técnica. Se prefiere el tratamiento en prensa-encoladora ya que permite una mejor distribución de las cargas en la masa del papel.

Las composiciones, y en particular las que comprenden silicatos y carbonatos, tienen además una vida útil en forma líquida de varios días, y una viscosidad baja a fuerte concentración, lo cual hace su utilización muy fácil en un procedimiento de tratamiento, y permite la aplicación de estas composiciones con la ayuda de una prensa encoladora tradicional (size-press según la terminología anglosajona).

La composición se puede aplicar durante una etapa de un procedimiento de fabricación de un material fibrosos en hoja, que puede ser en particular una hoja de papel, bien sobre el material terminado, bien directamente durante su fabricación. Se desplaza entonces el material fibroso en hoja y se realiza la aplicación de la composición y va seguida de una etapa de secado, que puede corresponder o no a la última etapa de secado. Unas velocidades de desplazamiento rápidas son compatibles con la aplicación de una composición acuosa que comprende una mezcla silicato de metal alcalino/carga mineral considerada en el marco de la invención. Lo más frecuentemente, otra etapa previa de secado está presente antes de la aplicación de la composición. En particular, la composición se aplicará sobre una hoja de papel que presenta un porcentaje de humedad del 5 al 14%, preferentemente del 8 al 10%.

Una aplicación por las caras, en particular, en prensa encoladora, permite una impregnación homogénea de las composiciones descritas en todo el grosor del material fibroso en hoja, y en particular de la hoja de papel.

30

Durante la aplicación de la composición, se utilizarán preferentemente los parámetros siguientes, solos o en combinación:

35

velocidad de desplazamiento de la hoja de 100 a 1500 m/min,

- temperatura de la composición aplicada de 40 a 70°C,
- temperatura de la hoja en el momento de la aplicación de 80 a 105°C,

40

45

- después de la aplicación de la composición, secado a una temperatura inferior o igual a 140°C durante un tiempo inferior a un minuto, y preferentemente que pertenece al intervalo que va de 100 a 120°C.

El soporte fibroso puede estar formado de fibras vírgenes, de fibras exclusivamente procedentes de papeles y/o cartones reciclados o de una mezcla de tales fibras. El soporte fibroso puede también contener unas fibras procedentes de plantas anuales, de las hemicelulosas, galactomananos, CMC, etc.

A pesar de que no constituye la aplicación preferida en el marco de la invención, la hoja puede comprender una parte débil, sin fibras recicladas en absoluto.

50 Los papeles tratados con las composiciones según la invención muestran una buena aptitud al repulpado y al reciclado.

Los ejemplos de composición siguientes se dan a título de ejemplo, y no limitan el campo de la invención descrito en las reivindicaciones.

55

Ejemplo 1:

Se ha preparado la composición concentrada siguiente mediante mezcla en frío de las sustancias o preparaciones siguientes con la ayuda de una mezcladora que gira a 1500 rpm.

60

Agua Silicato de sodio 340-3840 (Compañía Silmaco) Extracto seco = 38% Densidad =1,38 Relación molar x=3,4 pH (1%)= 11 464 litros 456 Kgs

Látex estireno butadieno carboxilado autorreticulable

VL 10703 (Compañía Synthomer) 10 litros

Extracto seco =50%

Tg=58°C

pH=8,5 Norma ISO 976

Viscosidad:(Brookfteld LVF 60 rpm) Norma ISO 1652 200 mPa·s Agente insolubilizante: CaCO₃ 70 Kgs

El CaCO₃ utilizado es el HYDROCARB 90 (Compañía OMYA)

Diámetro medio D50 0,7 micrones, Extractos secos 75% y densidad = 1,89

Es decir: 30% en peso seco con respecto al peso de silicato seco

Total 1000 kgs

Extracto seco de la composición = 23%

pH=11 Norma ISO 976

Viscosidad de la composición: 30 mPa·s Norma ISO 1652

Esta composición es muy estable, no se observa gelificación del baño durante más de 24 horas, y no hay variación de viscosidad durante este periodo.

5 Esta composición se aplicó directamente sobre máquina de papel mediante una prensa encoladora tradicional sobre un papel de cobertura de 136 g/m² a base de 100% de fibras recicladas.

Masa depositada = 14 g/m² seco Masa final del papel 150 g/m²

Humedad final del papel: 8%

10

20

40

La velocidad de la máquina de papel era de 500 m/min, el tiempo de secado de la composición de aproximadamente 20 segundos y la temperatura del papel a la salida del secador era de 105°C.

Los silicatos alcalinos, menos retentores de agua que los almidones utilizados tradicionalmente, han permitido una ganancia energética de aproximadamente el 10%.

Las características mecánicas del papel se han medido, y en particular la resistencia a la compresión SCT, según la norma ISO 9895.

Estas mediciones se han efectuado después del acondicionamiento de las probetas a 23°C y un 50% de humedad relativa, y después del horneado a 25°C y un 85% de humedad relativa durante 24 horas.

La calidad del tratamiento se evalúa en función de las mediciones iniciales de resistencia a la compresión para las aplicaciones en medio seco y con respecto a mediciones efectuadas al 50% de humedad relativa y al 85% de humedad relativa para las aplicaciones en medio húmedo.

Esta relación se expresa en porcentaje mediante la relación de resiliencia.

30 Estas mediciones se han comparado con un soporte papel de calidad idéntica tratado en prensa encoladora con almidón nativo de maíz utilizado solo. Se constata una pérdida de las características mecánicas en las condiciones de fuerte humedad, menor en el caso de la composición que contiene carbonato de calcio. El ejemplo 1 que comprende una carga mineral reactiva frente a silicato que se comporta como un agente insolubilizante de los silicatos, presenta buenas características en el estado seco y en el estado húmedo (porcentaje de resiliencia del 62%).

Las figuras 1 y 2 son unas microfotografías que corresponden a unas vistas de conjunto en microscopio electrónico de transmisión (MEB) en modo composición del corte transversal del papel, con respectivamente un aumento de x200 y x1000. Estas microfotografías muestran que se encuentran unas cargas de muy pequeño tamaño en el grosor del papel y en todas las zonas.

Ejemplos 2 a 3 - Influencia de la naturaleza del agente insolubilizante

Se han preparado unas composiciones idénticas sustituyendo el carbonato de calcio del ejemplo 1 por óxido de zinc ZnO finamente triturado en el ejemplo 2 según la invención, por ácido cítrico en el ejemplo comparativo 1, y por caolín de granulometría inferior a 2 micrones en el ejemplo 3 según la invención, con las mismas proporciones de agentes insolubilizantes que en el ejemplo 1 (30% en peso seco con respecto al peso seco del silicato), salvo el ejemplo comparativo 1 que comprende sólo 5% de ácido cítrico en relación ponderal con respecto al silicato.

Las composiciones con el óxido de zinc (ejemplo 2) y el caolín (ejemplo 3) son también muy estables y se no observa ninguna gelificación del silicato durante 24 horas. Las características mecánicas en el estado seco son

buenas en todos los casos. Por el contrario, los porcentajes de resiliencia (relación de la resistencia a la compresión en las dos atmósferas al 85% de HR y el 50% de HR) son mejores con el carbonato de calcio y el óxido de zinc (el 62 y el 60% respectivamente) que con el caolín. Pero, en todos los casos, las características mecánicas en el estado húmedo son superiores a las obtenidas con almidón, pero no son óptimas en el caso del caolín particularmente.

Los papeles tratados con la composición con el ácido cítrico del ejemplo comparativo 1 conservan sus propiedades en el estado húmedo (porcentaje de resiliencia del 60%), pero la composición utilizada empieza a gelificar al cabo de 30 minutos, con una viscosidad que aumenta rápidamente, lo cual hace el procedimiento muy difícil de gestionar sobre máquina de papel. La utilización de insolubilizantes de los silicatos de sodio tales como unos ácidos débiles o unos ésteres orgánicos liberadores de ácido, como la diacetina o la triacetina por ejemplo, conduce a unas composiciones que gelifican rápidamente, con unos tiempos de gelificación que varían entre 10 minutos y una hora según las concentraciones utilizadas. Con el fin de poder utilizar estos agentes insolubilizantes sobre máquina de papel en buenas condiciones de funcionamiento industrial, es necesario utilizar sólo estos productos en bajas concentraciones para conservar una viscosidad estable. Desafortunadamente, en estas condiciones, su poder de insolubilización de los silicatos es limitado en insuficiente.

Estas composiciones se aplicaron en prensa-encoladora sobre máquina de papel en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, en un papel de mismo gramaje.

El tratamiento con estas composiciones se ha comparado, en términos de resistencia a la compresión, con un papel de mismo gramaje tratado de manera tradicional con almidón nativo de maíz.

25 El conjunto de los resultados se presenta en la tabla 1:

Tabla 1

5

10

15

20

30

35

45

50

Ejemplos	Composición	Gramaje papel g/m²	Masa depositada g/m²	SCT 23°C 50% HR KN/m	SCT 23°C 85%HR KN/m	Porcentaje de resiliencia % (SCT 85%HR/ SCT 50%HR)
1	silicato de Na +CaCO ₃	150	14	4,2	2,8	62%
2	silicato de Na+ZnO	150	12	3,8	2,3	60%
1 comparativo	silicato de Na + ácido cítrico	150	11	3,5	2,1	60%
3	silicatos de Na+caolín	150	11	3,5	1,9	55%
2 comparativo	Almidón	150	6	3,1	1,7	55%

Estos diferentes ensayos muestran que los silicatos alcalinos son más higroscópicos que los almidones habitualmente utilizados, y necesitan preferentemente la utilización de un agente insolubilizante. Los agentes insolubilizantes más eficaces son generalmente los más rápidos y un tiempo de gelificación corto implicaría un procedimiento en dos etapas ya que, en caso de gelificación rápida, la viscosidad de la composición utilizada en prensa encoladora evoluciona rápidamente y el procedimiento se vuelve incontrolable e incompatible con una explotación industrial. Un tratamiento en dos etapas con introducción de los agentes insolubilizantes antes o después de la aplicación de los silicatos conduce a una insolubilización heterógena con pérdida de las características en el estado húmedo. La ganancia de resistencia en el estado seco depende de la naturaleza del agente insolubilizante ya que este último tiene sólo la función de hacer la estructura de silicato insensible al agua.

Sólo el CaCO₃, el ZnO y el ácido cítrico tienen un efecto de insolubilización del silicato.

Con una relación másica de solamente el 5% de insolubilizante con respecto al silicato, el ácido cítrico tiene un efecto de insolubilizante, pero con un tiempo de gelificación de aproximadamente 30 minutos, el procedimiento es difícil a gestionar sobre máquina de papel.

Eiemplo 4:

Se ha preparado la composición siguiente mediante mezcla de las sustancias o preparaciones siguientes con la ayuda de un mezclador que gira a 1500 rpm.

Agua 227 litros Almidón de trigo parcialmente hidrolizado, preparado a una concentración del 17% 294 litros

Es decir: un 20% en peso seco con respecto al extracto seco de la composición

Silicato de sodio 340-3840 (compañía Silmaco)

410 Kgs

Extracto seco = 38%

Densidad =1,38 Relación molar x=3,4

pH (1%)= 11

Es decir: un 60% en peso seco con respecto al extracto seco de la composición

Agente insolubilizante CaCO₃

70 Kgs

El CaCO3 utilizado es el HYDROCARB 90 (Compañía OMYA) Diámetro medio D50 0,7 micrones,

Extracto seco 75% y densidad = 1,89

Es decir: 20% en peso seco con respecto al extracto seco de la composición

Total 1000 kgs

Extracto seco de la composición = 25%

pH=11 Norma ISO 976

Viscosidad de la composición: 50 mPa·s Norma ISO 1652

Esta composición se ha aplicado directamente sobre una máquina de papel mediante una prensa encoladora tradicional sobre un papel acanalado de 134 g/m² a base de un 100% de fibras recicladas.

Masa depositada = 16 g/m² seco
Masa final del papel 150 g/m²
Humedad final del papel: 8%

La velocidad de la máquina de papel era de 800 m/min, el tiempo de secado de la composición de aproximadamente 10 segundos y la temperatura del papel a la salida de la secadora era de 105°C.

Las características mecánicas del papel se midieron, y en particular la resistencia a la compresión SCT, según la norma ISO 9895.

15 Estas mediciones se efectuaron después del acondicionamiento de las probetas a 23°C y un 50% de humedad relativa.

Estas mediciones se compararon con un soporte de papel de calidad idéntica tratado en prensa encoladora al almidón nativo de trigo utilizado solo.

Se constata una mejora de las características mecánicas de cerca del 20% en medio seco, constatando al mismo tiempo simultáneamente unas ganancias energéticas de cerca del 15%.

El conjunto de los resultados se presenta en la tabla 2:

Tabla 2

10

20

25

30

35

40

SCT 23°C 50% HR Composición Gramaje papel Masa depositada **Ejemplos** g/m2 g/m2 KN/m Almidón + silicatos de Na + 150 16 3,7 CaCO₃ Comparativo Almidón 150 6 2,6

Ejemplo 5 - Influencia de la granulometría de las cargas minerales

Unas composiciones de tratamiento del papel, según la invención, se han preparado con unas cargas minerales reactivas finamente trituradas, de muy baja granulometría.

Estas cargas minerales desempeñan también la función de agente insolubilizante para los silicatos. Se estudiaron diferentes formas de CaCO₃ en dispersión acuosa (slurry), y más particularmente el CaCO₃ triturado (GCC) Hydrocarb 90 de la compañía Omya de granulometría mediana de 0,7 micrones, el CaCO₃ triturado (GCC) Setacarb 85 OG de la compañía Omya de granulometría mediana D50 0,4 micrones, y el CaCO₃ precipitado de la compañía Solvay SOCAL 31 de granulometría media D50 comprendida entre 50 y 100 nm. Se ha utilizado una relación en seco CaCO₃/silicato de sodio de 1/1.

Se ha constatado que la reactividad dependía de la granulometría: cuanto más fina sea la granulometría, más reactiva es la carga mineral. Sin embargo, el Hydrocarb 90, de granulometría menos fina que los otros CaCO₃, sigue siendo el más barato, es por lo tanto el que se ha estudiado a continuación.

Ejemplos 6 a 9 - Influencia de la relación CaCO₃/silicato

Las composiciones se prepararon en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La tabla 3 presenta las diferentes composiciones estudiadas.

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	comparativo	Comparativo	6	7	8
	3	4			
Agua	368 litros	399 litros	446	523	601
			litros	litros	litros
silicatos de Na 340-3840 (Silmaco) relación molar	622 kgs	560 kgs	466 kgs	311 kgs	155 kgs
x = 3,4 Extracto seco = 36,5%					
CaCO ₃ triturado Hydrocarb 90 diámetro medio 0,7 micrones d = 1,89 Extracto seco = 75%	0 kgs	31 kgs	78 kgs	156 kgs	234 kgs
Látex estireno - butadieno VL 10703 (Synthomer)	10 litros	10 litros	10 litros	10 litros	10 litros
Tg=58 Extracto seco = 50%					
Total	1000kgs	1000 kgs	1000	1000	1000
			kgs	kgs	kgs
Extracto seco de la composición	24,1%	23,25%	24,0%	24,2%	24,1%

Estos ejemplos corresponden a las relaciones ponderales siguientes (silicato seco sobre carbonato de calcio seco).

- 10 Ejemplo comparativo 3 100% de silicato
 - Ejemplo comparativo 4 90% de silicato -10% de CaCO₃ (relación másica CaCO₃/silicato de 0,11)
 - Ejemplo 6 75% de silicatos ~ 25% de CaCO₃ (relación másica CaCO₃/silicato de 0,33)
 - Ejemplo 7 50% de silicato ~ 50% de CaCO₃ (relación másica CaCO₃/silicato de 1)
 - Ejemplo 8 25% de silicato 75% de CaCO₃ (relación másica CaCO₃/silicato de 3).

Estas composiciones se aplicaron sobre máquina de papel con la ayuda de una prensa-encoladora sobre un papel constituido por un 100% de fibras recicladas de un gramaje final de 120 g/m², y los papeles así fabricados se compararon con un papel 100% reciclado de mismo gramaje y de misma composición tratada con almidón.

20 El conjunto de los resultados se presenta en la tabla 4:

Tabla 4

15

Ejemplos	Composición	Gramaje papel g/m²	Masa depositada g/m²	SCT 20°C 50% HR kN/m	SCT 23°C 85% HR kN/m	Porcentaje de resiliencia % (SCT 85%HR/ SCT 50%HR)
Ejemplo comparativo 3	100% de silicato	120	13	2,7	1,5	54
Ejemplo comparativo 4	90% de silicato 10% de CaCO₃	120	13	2,7	1,5	58
Ejemplo 6	75% de silicato 25% de CaCO₃	120	13	2,6	1,6	62
Ejemplo 7	50% de silicato 50% de CaCO ₃	120	13	2,7	1,6	62
Ejemplo 8	25% de silicato 75% de CaCO₃	120	13	2,4	1,5	63
Ejemplo comparativo 5	Almidón de maíz	120	6	2,1	1,3	58
Ejemplo comparativo 6	Almidón de maíz	150	6	2,7	1,5	57

Ejemplos	Composición	Gramaje papel g/m²	Masa depositada g/m²	SCT 20°C 50% HR kN/m	SCT 23°C 85% HR kN/m	Porcentaje de resiliencia % (SCT 85%HR/ SCT 50%HR)
Ejemplo 9	50% de silicato 50% de CaCO ₃	120	6	2,2	1,3	62

En el ejemplo comparativo 5, se ha tratado un papel de 120 g/m² con un peso depositado de almidón de 6 g/m², es industrialmente difícil obtener un peso depositado superior, a causa de la demasiado grande viscosidad de las soluciones amiláceas a concentraciones superiores al 12% de extracto seco. Una solución amilácea que tiene una viscosidad superior a 60 mPa·s es, en efecto, muy difícilmente utilizable en prensa encoladora debido a la inestabilidad inducida del proceso de recubrimiento que lleva a irregularidades de impregnación y a incidentes de producción.

5

10

40

45

50

55

Las composiciones de silicatos y de carbonatos se queda fluidas, incluso a fuerte concentración (viscosidad Brookfield norma ISO 1652 de 30 mPa·s a 25% de extracto seco, en los ejemplos 6 a 8 por ejemplo).

Las características mecánicas, y en particular la resistencia a la compresión, son proporcionales a la cantidad de aglutinante (almidón o silicato) impregnado en el papel por la prensa-encoladora.

- 15 Con unos extractos secos en silicatos dos veces más importantes en el caso de los ejemplos 6 y 7, que los extractos secos de las composiciones amiláceas del ejemplo comparativo 5, es posible obtener unos pesos depositados de silicatos de 13 g/m³ después del secado, mientras que en el caso del almidón, en las mismas condiciones, es difícil obtener unos pesos depositados superiores a 6 g/m² con un papel de 120 g/m².
- 20 La resistencia a la compresión SCT pasa entonces de 2,1 kN/m (ejemplo comparativo 5 almidón) a 2,7 kN/m (ejemplo 7 silicato-CaCO₃ 50%-50%), es decir una ganancia de resistencia a la compresión del 25% en el estado seco.
- En el ejemplo comparativo 6, el almidón permite obtener una resistencia a la compresión en seco (50% HR), de 2,7 kN/m, con un papel de 150 g/m². El almidón sustituido en cantidad casi equivalente por un silicato alcalino conduce a un papel que tiene la misma resistencia a la compresión en el estado seco. Por otro lado, el porcentaje de resiliencia de un papel recubierto con almidón está a nivel de los 57%, mientras que en el ejemplo comparativo 3, el silicato solo permite alcanzar un porcentaje de resiliencia del 54%. La ganancia energética constatada para el secado de los papeles tratados exclusivamente con unos silicatos no compensa el sobrecoste debido a la utilización de los silicatos, y la resistencia en el estado húmedo no está mejorada en esta configuración. En el marco de la invención, se ha constatado que la adición de carga mineral que permite reducir el coste de la composición no conllevaba, de manera muy inesperada, la pérdida de resistencia a la compresión de los papeles tratados con unas composiciones que contenían unos silicatos de metal alcalino, incluso a concentraciones importantes de cargas minerales. Por otro lado, la utilización de cargas minerales en cantidades crecientes ha permitido constatar los hechos siguientes:
 - > Aumentando progresivamente el porcentaje de cargas minerales reactivas del 20 al 50% en peso seco, con disminución del peso seco de silicato, no se constata ninguna pérdida de las propiedades de resistencia a la compresión (ejemplo comparativo 4 y ejemplo 6 y 7). Es solamente a partir de un porcentaje de cargas del 75% (ejemplo 8) en peso seco con respecto a la materia seca silicato+carbonato de calcio que se constata una disminución de la resistencia a la compresión. La resistencia a la compresión es proporcional al peso de aglutinante depositado en el papel (almidón o silicato), las cargas minerales no tienen estrictamente ningún poder aglutinante. En efecto, en el ejemplo comparativo 4, tratando un papel 100% reciclado de 120 g/m² tratado con un peso depositado seco de 13 g/m² y un porcentaje de cargas del 10% con respecto a la materia seca silicato+carbonato de calcio, el peso depositado de aglutinante es de 11,7 g/m² de aglutinante, mientras que en el ejemplo 7, para un mismo peso depositado, y un porcentaje de cargas del 50% con respecto a la materia seca silicato+carbonato de calcio, el peso depositado de aglutinante es sólo de 6,5 g/m². Ahora bien, de manera muy inesperada, la resistencia a la compresión SCT (2,7 kN/m) se queda sin alteración, a pesar de una bajada de cerca del 50% de aquitinante en el papel. La composición silicato/CaCO3 constituye así un material compuesto mineral de alto rendimiento que permite mejorar muy sustancialmente la resistencia a la compresión en condiciones económicas ventajosas, debido al bajo coste del CaCO3 con respecto al silicato.
 - ➤ La resiliencia aumenta progresivamente para estabilizarse a partir de un porcentaje de cargas en peso seco del 25%, que corresponde a una relación en peso seco CaCO₃/silicato de 0,33 (ejemplo 5). Esto demuestra el efecto de insolubilización del silicato por las cargas minerales reactivas, a pesar de la muy baja solubilidad de estas cargas minerales.

Con un porcentaje de cargas minerales en peso seco del 50% por un 50% en peso seco de silicato, el precio de

fabricación de estas composiciones es inferior a las composiciones de almidón tradicionalmente utilizadas. Ahora bien, la utilización de estas composiciones aporta una ganancia energética de aproximadamente el 10% durante el secado del papel, y una mejor resistencia a la compresión en medio húmedo.

- 5 Se pueden aportar las conclusiones siguientes:
 - ➢ Para un peso seco depositado de una composición que comprende en peso seco un 50% de silicato y un 50% de carbonato de calcio, comparado con un mismo depósito de una composición a base de almidón, se constatan unos valores de resistencia a la compresión en el estado seco comparables (ejemplo comparativo 5 y ejemplo 9 con 6 g/m² de peso depositado sobre un papel de 120 g/m²). La resistencia en el estado húmedo de los papeles tratados con unas composiciones que comprenden 50% de cargas minerales reactivas en peso seco con respecto al peso seco de silicato es, no obstante, muy superior a los papeles tratados con almidón (ejemplo 9: resiliencia 62%-ejemplo comparativo 5: resiliencia 58%).
- Para un peso seco depositado de una composición que comprende, en peso seco un 50% de silicato y un 50% de carbonato de calcio de aproximadamente el doble del peso seco depositado con una composición a base de almidón, se constatan unos valores de resistencia a la compresión muy superiores. En el ejemplo 7, un papel de 120 g/m² se ha tratado con un depósito de 13 g/m² de una composición que comprende un 50% de CaCO₃ y un 50% de silicato en peso seco; la resistencia a la compresión SCT medida es 2,7 kN/m y la resiliencia es del 62%. Estos valores se han comparado con los obtenidos para un papel de 150 g/m² tratado con un depósito de 6 g/m² de una composición al almidón (ejemplo comparativo 6) que da una resistencia a la compresión SCT de 2,7 kN/m y una resiliencia del 57%.
- Así, se puede sustituir ventajosamente un papel tradicional de 150 g/m² tratado con almidón, por un papel de 120 g/m² tratado con una composición que comprende un 50% de silicato y un 50% de CaCO₃; teniendo los dos papeles una resistencia a la compresión comparable en el estado seco. El papel tratado con la composición con silicato tiene no obstante una mejor resistencia a la compresión en el estado húmedo (resiliencia del 62% para el ejemplo 7 y resiliencia del 57% para el ejemplo comparativo 6).
- Por otra parte, estos ensayos demuestran que la utilización de cargas minerales permite reforzar la cohesión de los silicatos alcalinos. En efecto, parece que no hay pérdida de las características mecánicas, a pesar de los porcentajes de cargas minerales muy elevados, hasta más del 50% de cargas.
- Sin estar sujeto a ninguna teoría científica, parece en los ejemplos siguientes que el CaCO₃ utilizado tiene una doble función de refuerzo de la cohesión de los silicatos, pero también de insolubilizante de los silicatos alcalinos como lo demuestra el aumento de la resiliencia que pasa del 54% al 62% por la adición de CaCO₃.
- El efecto conocido de defloculación de los pigmentos de los silicatos ha permitido, por otro lado, obtener una muy buena dispersión de las cargas minerales en la masa del papel, observada por microscopía electrónica de barrido del corte transversal del papel.

Ejemplo 10:

10

Se ha preparado una composición añadiendo a la composición del ejemplo 7 un 3% de triacetina en peso seco con respecto al peso seco del silicato de sodio utilizado, y esta composición se ha comparado con un papel constituido por fibras vírgenes (pasta semiquímica) sin almidón, ni silicato (ejemplo comparativo 7).

El tiempo de gelificación era de aproximadamente una hora.

50 Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5:

Tabla 5

Ejemplos	Composición	Gramaje	Masa	SCT 20°C	SCT 23°C	Resiliencia
		papel g/m²	depositada	50% HR	85% HR	%
			g/m²	kN/m	kN/m	
Ejemplo 10	50% de silicato 50% de CaCO ₃ 3% de triacetina	150	14	4,2	2,65	64%
Ejemplo comparativo 7	Papel semiquímico escandinavo	150	Ö	4,2	2,8	67%

Estos resultados muestran que la utilización adicional de insolubilizante apropiados, o bien en forma ácida que disminuye el pH por debajo de 10,7, o bien en forma de sales multivalentes o de ésteres orgánicos, permite también mejorar la resistencia a la compresión en el estado húmedo. Como lo demuestra el ejemplo 10 que describe una composición idéntica a la composición del ejemplo 7 a la que se ha añadido un 3% de triacetina en

peso seco con respecto al peso seco de silicato: la adición de triacetina permite pasar de una resiliencia del 62% al 64%.

Esto demuestra que, a pesar de las cantidades muy importantes de cargas minerales reactivas utilizadas, la insolubilización de los silicatos es sólo parcial y se puede mejorar también por la adición de un segundo insolubilizante ácido o liberador de ácido como la diacetina o la triacetina.

Ejemplo 11 - preparación de cartones ondulados

Los papeles así tratados con las composiciones según la invención se han transformado en cartón ondulado sobre una onduladora en condiciones normales, con unos adhesivos amiláceos tradicionales sin pérdida de adherencia entre los diferentes soportes.

REIVINDICACIONES

- 1. Material fibroso en hoja que corresponde a una hoja de papel o cartón, eventualmente en forma de un artículo manufacturado, caracterizado por que es tratado por impregnación en profundidad en el grosor de dicho material fibroso con una composición acuosa que comprende:
 - por lo menos un silicato de metal alcalino, y preferentemente un silicato de Na, K o Li o de una mezcla de estos metales alcalinos.
- por lo menos una carga mineral,

siendo la relación másica entre la carga mineral y el silicato alcalino en el extracto seco de la composición de 0,25 a 4, y preferentemente de 0,3 a 3, y preferentemente de 0,5 a 1,5.

- 15 2. Material fibroso en hoja según la reivindicación 1, caracterizado por que la carga mineral es capaz de liberar unos iones metálicos multivalentes que serán sustituidos por los iones alcalinos del silicato para formar unos precipitados de silicatos insolubles en agua, y se selecciona, preferentemente, de entre el óxido de zinc, el carbonato de zinc, el carbonato de bario, el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el carbonato de berilio, el carbonato de estroncio y el carbonato de calcio, siendo preferido el carbonato de calcio.
 - 3. Material fibroso en hoja según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición comprende, como carga mineral, carbonato de calcio, caolín o una mezcla de estas dos cargas minerales.
- 4. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la carga mineral 25 presenta una granulometría media D50 comprendida en el intervalo que va de 20 nm a 20 micrones, comprendida preferentemente en el intervalo que va de 100 nm a 10 micrones.
- 5. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa comprende, además, por lo menos un compuesto que actúa como co-aglutinante, seleccionado 30 preferentemente de entre el almidón, la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, las gomas quar, las gomas de algarroba, la soja, la caseína, los acetatos de polivinilos más o menos hidrolizados, y los látex sintéticos como unos copolímeros estireno butadieno, estireno butadieno carboxilados, estireno-acrílicos o estireno butadieno acrílicos.
- 35 6. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la masa de silicato(s) alcalino(s) y de carga(s) mineral(es) representa del 20 al 100%, y preferentemente del 50 al 100%, y preferentemente del 70 al 100%, del extracto seco de la composición.
- 7. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende un 40 agente insolubilizante del silicato, diferente de una carga mineral.
 - 8. Material fibroso en hoja según la reivindicación 7, caracterizado por que el agente insolubilizante del silicato diferente de una carga mineral se selecciona de entre los ácidos orgánicos o minerales, las sales de ácidos minerales u orgánicos, las sustancias orgánicas o minerales liberadoras de protones, los ésteres, los carbonatos orgánicos y las sales de metal multivalente.
 - 9. Material fibroso en hoja según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que la relación másica entre el agente insolubilizante del silicato diferente de una carga mineral y el silicato en el extracto seco de la composición es de 0,01 a 0,1, y preferentemente de 0,03 a 0,05.
 - 10. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el silicato de metal alcalino se selecciona de entre los silicatos de fórmula (M₂O)_xSiO₂ en la que M es Na, K o Li o una mezcla de estos metales alcalinos, y x es la relación molar entre SiO₂ y M₂O y pertenece ventajosamente al intervalo que va de 0.5 a 4.
 - 11. Material fibroso en hoja según la reivindicación 10, caracterizado por que la relación molar x del silicato alcalino es superior a 2,5 y es, preferentemente, superior a 3.
- 12. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende 60 además un agente plastificante.
 - 13. Material fibroso en hoja según la reivindicación 12, caracterizado por que el agente plastificante se selecciona de entre la glicerina, la sacarosa, los polietilenglicoles o, preferentemente, los copolímeros en emulsión tales como las emulsiones de estireno butadieno carboxilado o no, de estireno butadieno acrilonitrilo, o de estireno acrílico.

5

10

20

50

55

45

- 14. Material fibroso en hoja según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que la relación másica entre el agente plastificante y el silicato en el extracto seco de la composición es de 0,01 a 0,06, y preferentemente de 0,02 a 0,04.
- 5 15. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa no contiene ni cera, ni parafina.
 - 16. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el extracto seco representa del 10 al 75%, y preferentemente del 20 al 50%, en masa de la masa total de la composición.
 - 17. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está constituido por fibras de celulosa vírgenes o recicladas.
- 18. Material fibroso en hoja según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que es tratado con la 15 composición acuosa para obtener una masa seca de composición depositada que pertenece al intervalo que va de 3 g/m² a 35 g/m², y en particular al intervalo que va de 8 g/m² a 25 g/m².
 - 19. Cartón ondulado constituido, por lo menos en parte, por un material fibroso tal como se ha definido en una de las reivindicaciones anteriores.
 - 20. Utilización de una composición acuosa que comprende:
 - por lo menos un silicato de metal alcalino, y preferentemente un silicato de Na, K o Li o de una mezcla de estos metales alcalinos,
 - por lo menos una carga mineral,

siendo la relación másica entre la carga mineral y el silicato alcalino en el extracto seco de la composición de 0,25 a 4, y preferentemente de 0,3 a 3, y preferentemente de 0,5 a 1,5.

en la fabricación de un material fibroso en hoja que corresponde a una hoja de papel o cartón, por impregnación en profundidad en el grosor de dicho material fibroso en hoja con dicha composición, para reforzar las propiedades de resistencia mecánica en el estado seco y eventualmente en el estado húmedo del material fibroso obtenido.

21. Procedimiento de tratamiento de un material fibroso en hoia que corresponde a una hoia de papel o cartón. caracterizado por que el tratamiento se realiza en continuo sobre cada una de las caras del material fibroso en hoja y en su masa, por impregnación en profundidad en el grosor de dicho material fibroso en hoja, con una composición acuosa que comprende:

- por lo menos un silicato de metal alcalino, y preferentemente un silicato de Na, K o Li o de una mezcla de estos metales alcalinos,
- por lo menos una carga mineral,

siendo la relación másica entre la carga mineral y el silicato alcalino en el extracto seco de la composición de 0,25 a 4, y preferentemente de 0,3 a 3, y preferentemente de 0,5 a 1,5.

- 22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que la carga mineral es capaz de liberar unos 50 iones metálicos multivalentes que serán sustituidos por los iones alcalinos del silicato para formar unos precipitados de silicatos insolubles en agua y se selecciona, preferentemente, de entre el óxido de zinc, el carbonato de zinc, el carbonato de bario, el sulfato de bario, el sulfato de calcio, el carbonato de berilio, el carbonato de estroncio y el carbonato de calcio, siendo preferido el carbonato de calcio.
- 23. Procedimiento según la reivindicación 21 o 22. caracterizado por que la composición comprende, como carga mineral, carbonato de calcio, caolín o una mezcla de estas dos cargas minerales.
 - 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado por que la carga mineral presenta una granulometría media D50 comprendida en el intervalo que va de 20 nm a 20 micrones, comprendida preferentemente en el intervalo que va de 100 nm a 10 micrones.
 - 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 24, caracterizado por que la composición acuosa comprende, además, por lo menos un compuesto que actúa como co-aglutinante, seleccionado preferentemente de entre el almidón, la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, las gomas guar, las gomas de algarroba, la soja, la caseína, los acetatos de polivinilos más o menos hidrolizados, y los látex sintéticos como unos copolímeros estireno butadieno, estireno butadieno carboxilados, estireno-acrílicos o estireno butadieno acrílicos.

22

10

20

25

35

30

40

45

55

60

- 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 25, caracterizado por que la masa de silicato(s) alcalino(s) y de carga(s) mineral(es) representa del 20 al 100%, y preferentemente del 50 al 100%, y preferentemente del 70 al 100%, del extracto seco de la composición.
- 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 26, caracterizado por que comprenden un agente insolubilizante del silicato, diferente de una carga mineral.
- 28. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado por que el agente insolubilizante del silicato diferente de una carga mineral se selecciona de entre los ácidos orgánicos o minerales, las sales de ácidos minerales u orgánicos, las sustancias orgánicas o minerales liberadoras de protones, los ésteres, los carbonatos orgánicos y las sales de metal multivalente.
- 29. Procedimiento según la reivindicación 27 o 28, caracterizado por que la relación másica entre el agente insolubilizante del silicato diferente de una carga mineral y el silicato en el extracto seco de la composición es de 0,01 a 0,1, y preferentemente de 0,03 a 0,05.
- 30. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 29, caracterizado por que el silicato de metal alcalino se selecciona de entre los silicatos de fórmula (M₂O)_xSiO₂ en la que M es Na, K o Li o una mezcla de estos metales alcalinos, y x es la relación molar entre SiO₂ y M₂O y pertenece ventajosamente al intervalo que va de 0,5 a 4.
 - 31. Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por que la relación molar x del silicato alcalino es superior a 2,5 y es, preferentemente, superior a 3.
 - 32. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 31, caracterizado por que comprenden además un agente plastificante.
- 33. Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado por que el agente plastificante se selecciona de entre la glicerina, la sacarosa, los polietilenglicoles o, preferentemente, los copolímeros en emulsión tales como las emulsiones de estireno butadieno carboxilado o no, de estireno butadieno acrilonitrilo, o de estireno acrílico.
 - 34. Procedimiento según la reivindicación 32 o 33, caracterizado por que la relación másica entre el agente plastificante y el silicato en el extracto seco de la composición es de 0,01 a 0,06, y preferentemente de 0,02 a 0.04.
 - 35. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 34, caracterizado por que la composición acuosa no contiene ni cera ni parafina.
- 40 36. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 35, caracterizado por que el extracto seco representa del 10 al 75%, y preferentemente del 20 al 50%, en masa de la masa total de la composición.
 - 37. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 36, caracterizado por que está constituido por fibras de celulosa vírgenes o recicladas.
 - 38. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 37, caracterizado por que es tratado con la composición acuosa para obtener una masa seca de composición depositada que pertenece al intervalo que va de 3 g/m² a 35 g/m², y en particular al intervalo que va de 8 g/m² a 25 g/m².
- 50 39. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 38, caracterizado por que el tratamiento está integrado en un procedimiento de fabricación en continuo de un material fibroso en hoja y se aplica sobre este último en movimiento, en un estado acabado o en curso de fabricación.
- 40. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 39, caracterizado por que el tratamiento se realiza por impregnación en prensa encoladora.
 - 41. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 40, caracterizado por que el tratamiento se realiza con la composición acuosa para obtener una masa seca de composición depositada que pertenece al intervalo que va de 3 g/m² a 35 g/m², y en particular al intervalo que va de 8 g/m² a 25 g/m².

60

5

25

35

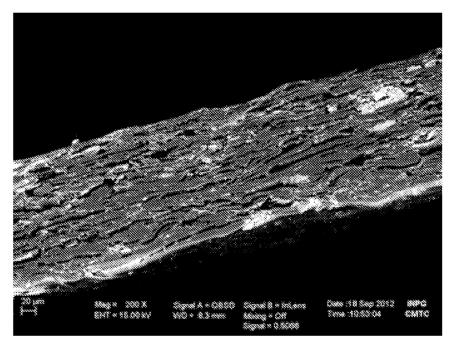


FIG.1

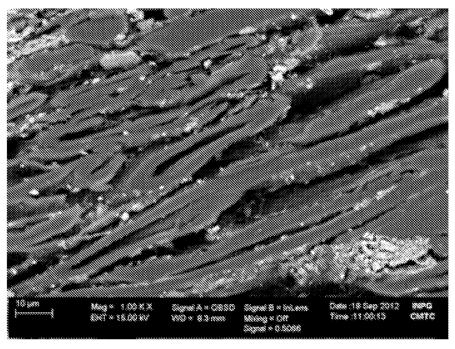


FIG.2