

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 777**

51 Int. Cl.:

G03C 1/00 (2006.01)

G03C 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2010 PCT/US2010/052388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO11046973**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010 E 10823969 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2488918**

54 Título: **Productos para el mercado de papel**

30 Prioridad:

14.10.2009 US 251633 P

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

11.10.2018

73 Titular/es:

**XYLECO, INC. (100.0%)
360 Audubon Road
Wakefield, MA 01880-6248, US**

72 Inventor/es:

MEDOFF, MARSHALL

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 685 777 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos para el marcado de papel

5 APLICACIONES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de EE. UU. con N.º de serie 61/251.633, presentada el 14 de octubre de 2009.

10 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a procedimientos y sistemas para marcar productos de papel, como papel moneda, y a los productos producidos mediante dichos procedimientos y sistemas.

15 **ANTECEDENTES**

Tal como se utiliza en el presente documento, el término «papel» se refiere a la gran variedad de materiales en hojas a base de celulosa que se utilizan para la escritura, impresión, envasado y otras aplicaciones. El papel puede utilizarse, por ejemplo, pero sin limitarse a, en las siguientes aplicaciones: como papel moneda, billetes, títulos de acciones y bonos, cheques, sellos de correos, etc.; en libros, revistas, periódicos y obras de arte; en envases de productos, por ejemplo, cartón, cartón corrugado, bolsas de papel, sobres, pañuelos de papel, cajas; en productos para el hogar, como papel higiénico, pañuelos de papel, papel de cocina y servilletas de papel; cartón nido de abeja, que se utiliza como material de núcleo en materiales compuestos; materiales de construcción; papel de construcción; prendas desechables y en diversos usos industriales, incluidos el papel de lija, papel secante, papel de tornasol, papel indicador universal, cromatografía en papel, separadores de baterías y dieléctricos de condensadores.

En algunas aplicaciones, por ejemplo, cuando el papel se utiliza como moneda y en otras aplicaciones financieras, a menudo es deseable poder «marcar» o «etiquetar» el papel con una marca especial que no sea visible a simple vista y/o que no pueda ser fácilmente reproducida por falsificadores. El marcado puede utilizarse, por ejemplo, para prevenir o detectar la falsificación de moneda, obras de arte y otros documentos valiosos. Además, el marcado puede utilizarse en papel moneda para permitir su rastreo y/o identificación, por ejemplo, en caso de robo o utilización en una transacción criminal.

RESUMEN

La invención se basa, en parte, en el descubrimiento de que irradiar papel con radiación ionizante a los niveles adecuados permite alterar la funcionalización del papel irradiado, con lo que se puede distinguir el papel irradiado del no irradiado, por ejemplo, mediante espectrometría infrarroja u otras técnicas. En algunos casos, también es posible distinguir el papel irradiado de papel que ha sido irradiado, pero en otras condiciones de proceso. Por consiguiente, los productos de papel, como el papel moneda, pueden «marcarse» mediante los procedimientos aquí descritos, en los que la marca es invisible a simple vista y se detecta, por ejemplo, mediante instrumentos.

Por lo general, el marcado es difícil de reproducir sin un equipo relativamente sofisticado, dificultando la falsificación.

Por «funcionalización» nos referimos a los grupos funcionales presentes en la superficie o en el interior del papel.

En un aspecto, la invención presenta procedimientos de fabricación de un producto de papel marcado que incluyen la irradiación de al menos una zona de un producto de papel con radiación ionizante en condiciones seleccionadas para alterar la funcionalización de dicha zona del producto de papel a fin de marcar el producto de papel con una marca que no sea visible a simple vista.

Algunas implementaciones incluyen una o más de las siguientes características. El papel se irradiará con radiación ionizante. La dosis de radiación ionizante puede ser de al menos, por ejemplo, 0,10 MRad, es decir, de al menos 0,25 MRad. La dosis de radiación ionizante puede controlarse a un nivel de entre 0,25 y 5 MRad aproximadamente. La irradiación puede incluir la irradiación con radiación gamma y/o con radiación por haz de electrones u otras partículas. Los electrones del haz de electrones pueden tener una energía de al menos 0,25 MeV, por ejemplo, de entre 0,25 MeV y 7,5 MeV aproximadamente.

Los procedimientos pueden incluir, además, la extinción o *quenching* del producto de papel irradiado. Por ejemplo, la extinción puede realizarse en presencia de un gas seleccionado para reaccionar con los radicales presentes en el producto de papel irradiado.

En algunos casos, solo se irradia una parte del producto de papel. En algunos casos, solo se extingue una parte de la zona irradiada, o solo una parte del producto de papel en su conjunto. Por ejemplo, puede enmascarse una zona si se desea que permanezca sin marcar y/o sin extinguir.

- 5 La irradiación puede producirse durante la formación del producto de papel. La formación puede incluir la amalgama del material en pulpa para obtener una malla de papel mojado. La radiación puede realizarse sobre la malla de papel mojado o antes de la formación de la malla de papel mojado. La formación puede incluir, además, el secado de la malla de papel mojado y la irradiación puede realizarse después del secado. En algunas implementaciones pueden aplicarse polvos, granulados, soluciones químicas, colorantes, tintas o gases, solos o combinados, antes, durante o
10 después de la formación del papel.

- En otro aspecto, la invención presenta productos de papel marcados que incluyen un material fibroso celulósico o lignocelulósico que contiene grupos funcionales no presentes en un material fibroso celulósico o lignocelulósico de origen natural del que se obtuvo el producto de papel marcado, donde el producto de papel marcado se obtuvo
15 mediante la irradiación de al menos una zona de un producto de papel con radiación ionizante en condiciones seleccionadas para alterar la funcionalización de dicha zona del producto de papel a fin de marcar el producto de papel con una marca que no sea visible a simple vista.

- El material celulósico o lignocelulósico incluido en el producto de papel puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo
20 formado por fibra derivada de la madera y de papel reciclado, materiales a base de fibra vegetal, como algodón, cáñamo, lino, arroz, caña de azúcar, bagazo, paja, bambú, kenaf, yute y linaza y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, también pueden incluirse metal o fibras inorgánicas en el material celulósico o lignocelulósico o en una parte del producto de papel que se somete a radiación.

- 25 En otro aspecto, la invención presenta un procedimiento para identificar si un producto de papel está marcado. El procedimiento incluye la comparación de la funcionalización de un producto de papel de muestra con la funcionalización de un producto de papel marcado, donde la funcionalización del producto de papel marcado se ha alterado irradiando al menos una zona del producto de papel con radiación ionizante en condiciones seleccionadas para alterar la funcionalización a fin de marcar el producto de papel con una marca que no sea visible a simple vista.
30

- En algunos casos, el procedimiento incluye la determinación de la funcionalización del producto de papel de muestra mediante espectrometría infrarroja. El procedimiento puede incluir la comparación del número de grupos de ácido carboxílico presentes en el producto de papel de muestra con el número de grupos de ácido carboxílico presentes en el producto de papel marcado.
35

- En algunos casos, la funcionalización se determina mediante un microscopio de fuerza atómica, microscopio de fuerza química o resonancia de espín electrónico.

- El producto de papel puede ser, por ejemplo, papel moneda o una obra de arte.
40

- En cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento, la funcionalización puede incluir un aumento del número de grupos de ácido carboxílico presentes en el papel. El número de grupos de ácido carboxílico se determina mediante titulación.

- 45 El material irradiado también puede incluir grupos funcionales seleccionados del grupo formado por grupos aldehído, grupos nitroso, grupos nitrilo, grupos nitro, grupos cetónicos, grupos amino, grupos aminoalquílicos, grupos alquilo, grupos cloroalquílicos, grupos cloroalquílicos y grupos enoles.

- En algunas implementaciones, el material irradiado puede incluir una serie de unidades sacáridas dispuestas en una
50 cadena molecular, y aproximadamente entre 1 de cada 5 y 1 de cada 1500 unidades sacáridas comprenden un grupo nitroso, nitro o nitrilo; es decir, aproximadamente entre 1 de cada 10 y 1 de cada 1000 unidades sacáridas de cada cadena comprenden un grupo nitroso, nitro o nitrilo, o aproximadamente entre 1 de cada 35 y 1 de cada 750 unidades sacáridas de cada cadena comprenden un grupo nitroso, nitro o nitro. En algunos casos, el material irradiado comprende una mezcla de grupos nitrilo y grupos de ácido carboxílico.
55

- En algunas realizaciones, las unidades sacáridas pueden incluir sustancialmente un solo tipo de grupo, como un grupo de ácido carboxílico, un grupo nitrilo, un grupo nitroso o un grupo nitro.

- Tal como se utiliza en el presente documento, el término «papel» incluye los materiales en hojas que contienen
60 celulosa y los materiales compuestos en hojas que contienen celulosa. Por ejemplo, el papel puede incluir celulosa en una matriz plástica, o celulosa combinada con aditivos o aglutinantes.

En cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento, la radiación puede aplicarse desde un dispositivo situado en una cámara.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entienden normalmente los expertos en la materia a los que pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica o ensayo de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patentes, patentes y otras referencias mencionadas se incorporan a modo de referencia en el presente documento en su totalidad. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones. Además, los materiales, procedimientos y ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones.

Descripción de los dibujos

La fig. 1 es una vista diagramática de un sistema de fabricación de papel.

La fig. 2 es un diagrama que ilustra el cambio de una estructura molecular y/o supramolecular de un material fibroso.

La fig. 3 es una vista de sección en perspectiva de un irradiador gamma alojado en una cámara de hormigón.

La fig. 4 es una perspectiva ampliada de la región R de la fig. 3.

La fig. 5 es un diagrama esquemático de un acelerador de corriente continua.

Descripción detallada

Como se explica anteriormente, la invención se basa, en parte, en el descubrimiento que irradiar materiales fibrosos, es decir, materiales celulósicos y lignocelulósicos, con radiación ionizante a los niveles apropiados, permite modificar la estructura molecular de al menos una parte celulósica del material fibroso, alterando la funcionalización del material fibroso. Además de marcar el papel, alterar la funcionalización también puede influir favorablemente en las propiedades superficiales de un producto de papel, por ejemplo, la receptividad de la superficie a los recubrimientos, tintas y tintes.

Además, la modificación de la estructura molecular puede incluir un cambio en uno o más de los siguientes: peso molecular promedio, cristalinidad promedio, superficie, polimerización, porosidad, ramificación, injerto y tamaño de dominio de la parte celulósica. Estas modificaciones de la estructura molecular pueden, a su vez, ocasionar alteraciones favorables de las características físicas exhibidas por los materiales fibrosos. Este tipo de modificaciones se analizan en detalle en el documento EE. UU. con N.º de serie 12/417.707, presentado el 3 de abril de 2009.

La radiación puede aplicarse en una o más etapas seleccionadas del proceso de fabricación del papel. En algunos casos, la irradiación mejorará la resistencia y la resistencia al desgarro del papel, al aumentar la resistencia de las fibras celulósicas de las que está hecho el papel. Además, tratar el material celulósico con radiación puede esterilizar el material, lo que puede reducir la tendencia del papel a fomentar el desarrollo de moho y sustancias similares. Por lo general, la irradiación se realiza de manera controlada y predeterminada para proporcionar las propiedades óptimas para cada aplicación, seleccionando el tipo o tipos de radiación utilizada y/o la dosis o las dosis de radiación aplicada.

Puede aplicarse una dosis baja de radiación ionizante, por ejemplo, después del despulpado y antes de la amalgamación de las fibras despuladas para obtener una malla; a la malla de fibra mojada; a la malla de papel durante o después del secado o a la malla de papel seca, por ejemplo, antes, durante o después de las etapas de procesamiento posteriores, como el encolado, recubrimiento y calandrado. Por lo general, se prefiere que la radiación se aplique a la malla cuando está presente un contenido de humedad relativamente bajo. En el ejemplo mostrado en la fig. 1, la irradiación puede realizarse durante el secado y el acabado, por ejemplo, entre las operaciones de encolado, secado, prensado y calandrado, o durante el procesamiento posterior, por ejemplo, al papel terminado en forma de rollo, rollo cortado u hoja.

Como se indicó anteriormente, en algunas realizaciones, la radiación se aplica en más de un momento durante el proceso de fabricación. Por ejemplo, la radiación ionizante puede utilizarse en una dosis relativamente alta para formar o ayudar a formar la pulpa y posteriormente, en una dosis relativamente más baja para alterar la funcionalización del papel. Si se desea, puede aplicarse una dosis alta de radiación al papel terminado en zonas seleccionadas de la malla de papel para crear zonas localmente debilitadas, por ejemplo, para proporcionar zonas de rotura.

Como cuestión práctica, utilizando la tecnología existente, generalmente es más deseable integrar la etapa de irradiación en el proceso de fabricación de papel, ya sea después del despulpado y antes de la introducción de la pulpa en la máquina de fabricación de papel, después de que la malla haya salido de la máquina de fabricación de papel, típicamente después del secado y el encolado, o durante o después del procesamiento de la malla para obtener un producto final. En algunos casos, puede irradiarse un producto de papel terminado o ya existente, como papel moneda, obras de arte o documentos, para marcar el producto. Sin embargo, como se indicó anteriormente, la irradiación puede realizarse en cualquier etapa del proceso que se desee.

10 **Irradiación para influir en los grupos funcionales del material**

Después del tratamiento con una o más radiaciones ionizantes, como radiación fotónica (por ejemplo, rayos X o rayos gamma), la radiación por haz de electrones o la irradiación con partículas más pesadas que los electrones con carga positiva o negativa (por ejemplo, protones o iones de carbono), el papel se ioniza; es decir, el papel incluye radicales a niveles detectables, por ejemplo, con un espectrómetro de resonancia de espín electrónico. Después de la ionización, el papel puede extinguirse para reducir el nivel de radicales en el material ionizado, por ejemplo, de forma que los radicales dejen de ser detectables con el espectrómetro de resonancia de espín electrónico. Por ejemplo, los radicales pueden extinguirse mediante la aplicación de una presión suficiente al material ionizado y/o poniendo en contacto el material ionizado con un fluido, como un gas o líquido, que reaccione con (extinga) los radicales. Pueden utilizarse diversos gases, por ejemplo nitrógeno u oxígeno, o líquidos, para, como mínimo, contribuir a la extinción de los radicales y para funcionalizar el material ionizado con los grupos funcionales deseados. De esta manera, la irradiación seguida de extinción puede utilizarse para obtener pulpa o papel con los grupos funcionales deseados, incluidos, por ejemplo, uno o más de los siguientes: grupos aldehídos, grupos enólicos, grupos nitrosos, grupos nitrilo, grupos nitro, grupos cetónicos, grupos amino, grupos alquiloamino, grupos alquilo, grupos cloroalquilo, grupos clorofluoroalquilo y/o grupos de ácido carboxílico. Estos grupos aumentan la hidrofiliidad de la zona del material en la que están presentes. En algunas implementaciones, la malla de papel se irradia y extingue antes o después de las etapas de procesamiento como recubrimiento y calandrado, para influir en la funcionalidad interna y/o superficial del papel y por consiguiente, influir en la receptividad de tinta y otras propiedades del papel.

La fig. 2 ilustra el cambio de una estructura molecular y/o supramolecular de un material fibroso, como materia prima para papel, un precursor de papel (por ejemplo, una malla de papel húmeda) o papel, mediante el tratamiento previo del material fibroso con radiación ionizante, por ejemplo, con electrones o iones con la energía suficiente para ionizar el material, para obtener un primer nivel de radicales. Como se muestra en la fig. 2, si el material ionizado permanece en la atmósfera, se oxidará, por ejemplo, hasta el punto de que se generen grupos de ácido carboxílico por la reacción con el oxígeno de la atmósfera. Dado que los radicales pueden «sobrevivir» durante algún tiempo después de la irradiación, por ejemplo, durante más de 1 día, 5 días, 30 días, 3 meses, 6 meses o incluso más de 1 año, las propiedades del material pueden seguir cambiando a lo largo del tiempo, lo que en algunos casos puede ser indeseable.

La detección de radicales y la determinación del tiempo de vida de los radicales en las muestras irradiadas mediante espectroscopia de resonancia de espín electrónico se analizan en Bartolotta et al., *Physics in Medicine and Biology*, 46 (2001), 461-471 y en Bartolotta et al., *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 84, Nos. 1-4, págs. 293-296 (1999). Como se muestra en la fig. 2, el material ionizado puede extinguirse para funcionalizar y/o estabilizar el material ionizado.

En algunas realizaciones, la extinción incluye la aplicación de presión al material ionizado, por ejemplo, mediante una deformación mecánica del material, como una compresión mecánica directa del material en una, dos, o tres dimensiones o la aplicación de presión al fluido en el que está sumergido el material, es decir, presión isostática. La presión puede aplicarse, por ejemplo, pasando el papel a través de una tenaza. En estos casos, la propia deformación del material acerca los radicales, que a menudo están atrapados en dominios cristalinos, lo suficiente como para que los radicales se recombinen o reaccionen con otro grupo. En algunos casos, se aplican al mismo tiempo presión y calor, por ejemplo, una cantidad de calor suficiente para elevar la temperatura del material por encima de un punto de fusión o de ablandamiento de un componente del material ionizado, como la lignina, la celulosa o la hemicelulosa. El calor puede mejorar la movilidad molecular del material, lo que puede contribuir a extinguir los radicales. Cuando se utiliza presión para la extinción, la presión puede ser mayor que 1000 psi aproximadamente, por ejemplo, mayor que 1250 psi, 1450 psi, 3625 psi, 5075 psi, 7250 psi, 10 000 psi aproximadamente, o incluso mayor que 15 000 psi.

En algunas realizaciones, la extinción incluye la puesta en contacto del material ionizado con un fluido, como un líquido o gas, p. ej., un gas capaz de reaccionar con los radicales, como el acetileno o una mezcla de acetileno en nitrógeno, etileno, etilenos clorados o clorofluoroetilenos, propileno o mezclas de dichos gases. En otras

realizaciones específicas, la extinción incluye la puesta en contacto del material ionizado con líquido, p. ej., un líquido soluble en, o al menos capaz de penetrar en, el material ionizado y de reaccionar con los radicales, como un dieno, p. ej., 1,5-ciclooctadieno. En algunas realizaciones específicas, la extinción incluye la puesta en contacto del material ionizado con un antioxidante, como la Vitamina E. Si se desea, el material puede incluir un antioxidante dispersado en el mismo, y la extinción puede producirse mediante la puesta en contacto del antioxidante dispersado en el material con los radicales.

Pueden existir otros procedimientos de extinción. Por ejemplo, cualquiera de los métodos para la extinción de radicales en materiales poliméricos descritos en Muratoglu et al., Publicación de patente de EE. UU. N.º 2008/0067724 y Muratoglu et al., Patente de EE. UU. N.º 7.166.650, cuyas descripciones se incorporan a modo de referencia en el presente documento en su totalidad, pueden utilizarse para la extinción de cualquier material ionizado descrito en el presente documento. Además, puede utilizarse cualquier agente de extinción (descrito como «agente sensibilizante» en los documentos anteriormente mencionados de Muratoglu) y/o cualquier antioxidante descrito en cualquiera de las referencias a Muratoglu para extinguir cualquier material ionizado.

La funcionalización puede mejorarse mediante el uso de iones pesados cargados. Por ejemplo, si se desea mejorar la oxidación, pueden utilizarse iones de oxígeno cargados para la irradiación. Si se desean grupos funcionales de nitrógeno, pueden utilizarse iones de nitrógeno o cualquier otro ion que incluya nitrógeno. Asimismo, si se desean grupos de azufre o fósforo, pueden utilizarse iones de azufre o fósforo en la irradiación.

En algunas realización, después de la extinción, el material extinguido puede tratarse con una o varias dosis más lejanas de radiación, como radiación ionizante o no ionizante, y/o puede oxidarse para un cambio adicional de la estructura molecular y/o supramolecular.

En algunas realizaciones, el material fibroso se irradia bajo una manta de gas inerte, p. ej., helio o argón, antes de la extinción.

La ubicación de los grupos funcionales puede controlarse, por ejemplo, seleccionando un tipo y una dosis específicos de partículas ionizantes. Por ejemplo, la radiación gamma suele afectar a la funcionalidad de las moléculas situadas en el interior del papel, mientras que la radiación por haz de electrones suele afectar preferentemente la funcionalidad de las moléculas situadas en la superficie.

En algunos casos, la funcionalización del material puede producirse simultáneamente con la irradiación y no como resultado de una etapa independiente de extinción. En este caso, el tipo de grupos funcionales y el grado de oxidación pueden verse afectados de distintas maneras, por ejemplo, controlando el gas que cubre el material a irradiar, a través del cual pasa el haz irradiante. Entre los gases adecuados se incluyen el nitrógeno, oxígeno, aire, ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y cloro.

En algunas realizaciones, la funcionalización tiene como resultado la formación de grupos enoles en el material fibroso. Si el material fibroso es papel, esto puede mejorar la receptividad del papel a tintas, adhesivos, recubrimientos y similares, y puede proporcionar sitios de injerto. Los grupos enoles pueden contribuir a descomponer el peso molecular, especialmente en presencia de una base o ácido añadidos. Por consiguiente, la presencia de estos grupos puede contribuir al despulpado. En el producto de papel terminado, el pH, por lo general, está lo suficientemente cerca de ser neutro como para que estos grupos no causen una disminución perjudicial del peso molecular.

Enmascaramiento

En algunos casos, puede ser deseable irradiar y/o extinguir solo una zona reducida de un producto de papel, por ejemplo, para crear una «marca de agua» o para irradiar un símbolo específico impreso en el papel, por ejemplo, una «E» en papel moneda. En estos casos, puede enmascarse el resto del producto de papel que no se desea marcar.

Si solo se desea irradiar una zona reducida, el resto se enmascara con un material radiopaco, por ejemplo, plomo u otro metal pesado. La máscara debe tener un grosor suficiente para evitar que penetre la radiación, o al menos para reducir la radiación que la atraviese lo suficiente como para evitar el marcado. Si se desea marcar un símbolo en concreto, como la E en papel moneda, el producto de papel debe estar alineado con la máscara de forma que el símbolo que se desea marcar esté alineado con una abertura en la máscara. Las técnicas para este tipo de enmascaramiento son bien conocidas, p. ej., en el sector de los semiconductores.

Si solo se desea extinguir una zona reducida, el resto del producto de papel puede enmascarse durante la extinción, por ejemplo, con un material que inhiba el contacto del producto de papel con el líquido o gas utilizado en

la extinción.

Exposición al haz de partículas en líquidos

- 5 En algunos casos, el papel o sus materiales de partida celulósicos o lignocelulósicos pueden exponerse a un haz de partículas en presencia de uno o más fluidos adicionales (por ejemplo, gases y/o líquidos). La exposición de un material a un haz de partículas en presencia de uno o más fluidos adicionales puede aumentar la eficacia del tratamiento.
- 10 En algunas realizaciones, el material se expone a un haz de partículas en presencia de un fluido, por ejemplo aire. Por ejemplo, las partículas aceleradas en un acelerador pueden acoplarse fuera del acelerador a través de un puerto de salida (por ejemplo, una membrana delgada como una lámina de metal), atravesar un volumen de espacio ocupado por el fluido y finalmente, incidir en el material. Además de tratar directamente el material, algunas de las partículas generan especies químicas adicionales al interactuar con partículas fluidas (por ejemplo, iones y/o radicales generados a partir de distintos constituyentes del aire, como el ozono y los óxidos de nitrógeno). Estas especies químicas generadas también pueden interactuar con el material. Por ejemplo, cualquier oxidante producido puede oxidar el material.

En ciertas realizaciones, pueden introducirse selectivamente fluidos adicionales en el recorrido del haz de partículas antes de que el haz incida en el material. Como se explica anteriormente, las reacciones entre las partículas del haz y las partículas de los fluidos introducidos pueden generar especies químicas adicionales que reaccionan con el material y pueden contribuir a funcionalizarlo y/o a alterar selectivamente ciertas propiedades del material. Por ejemplo, pueden dirigirse uno o más fluidos adicionales hacia el recorrido del haz desde un tubo de alimentación. La dirección y el caudal del fluido o fluidos introducidos pueden seleccionarse en función de la velocidad y/o dirección de exposición deseadas para controlar la eficacia del tratamiento en general, incluidos los efectos derivados tanto del tratamiento basado en partículas como de los efectos debidos a la interacción de especies de generación dinámica a partir del fluido introducido con el material. Además de aire, entre los fluidos ejemplares que pueden introducirse en el haz de iones se incluyen el oxígeno, nitrógeno, uno o más gases nobles, uno o más halógenos e hidrógeno.

30

Enfriamiento de los materiales irradiados

Durante el tratamiento de los materiales anteriormente mencionados con radiación ionizante, especialmente a tasas de dosis elevadas, como tasas superiores a 0,15 Mrad/s, por ejemplo, 0,25 Mrad/s, 0,35 Mrad/s, 0,5 Mrad/s, 0,75 Mrad/s o incluso superiores a 1 Mrad/seg, los materiales pueden retener cantidades significativas de calor, con lo que se eleva la temperatura del material. Aunque las temperaturas más elevadas pueden ser ventajosas en algunas realizaciones, p. ej., cuando se desea una velocidad de reacción más rápida, es ventajoso de controlar la aplicación de calor para mantener el control sobre las reacciones químicas iniciadas por la radiación ionizante, como el reticulado y/o el injerto.

40

Por ejemplo, en un procedimiento, el material se irradia a una primera temperatura con radiación ionizante, como fotones, electrones o iones (por ejemplo, cationes o aniones con carga única o múltiple), durante un tiempo suficiente y/o a una dosis suficiente para elevar el material a una segunda temperatura, más elevada que la primera. A continuación, el material irradiado se enfría hasta una tercera temperatura inferior a la segunda temperatura. Si se desea, el material enfriado puede tratarse una o más veces con radiación, por ejemplo, con radiación ionizante. Si se desea, puede enfriarse el material después y/o durante cada uno de los tratamientos de radiación.

45

En algunos casos, el enfriamiento puede incluir la puesta en contacto del material con un fluido, por ejemplo un gas, a una temperatura inferior a la primera o segunda temperatura, por ejemplo, nitrógeno gaseoso a una temperatura de 77 K o similar. Puede utilizarse incluso agua, por ejemplo, agua a una temperatura inferior a la temperatura ambiente nominal (por ejemplo, a 25 grados centígrados) en algunas implementaciones.

50

Tipos de radiación

- 55 La radiación puede suministrarse, por ejemplo, mediante: 1) partículas pesadas cargadas, como partículas alfa; 2) electrones, producidos, por ejemplo, en desintegración beta o aceleradores de haces de electrones; o 3) radiación electromagnética, por ejemplo, rayos gamma, rayos X o rayos ultravioleta. Los distintos tipos de radiación ionizan el material celulósico o lignocelulósico mediante interacciones específicas determinadas por la energía de la radiación.
- 60 Entre las partículas pesadas cargadas se incluyen las partículas alfa, que son idénticas al núcleo de un átomo de helio y se producen mediante la desintegración alfa de distintos núcleos radioactivos, como isótopos de bismuto, polonio, astatino, radio, francio, radio y varios actínidos, como actinio, torio, uranio, neptunio, curio, californium,

americio y plutonio.

Los electrones interactúan mediante la dispersión de Coulomb y la radiación Bremsstrahlung producida por los cambios en la velocidad de los electrones. Los electrones pueden producirse mediante núcleos radioactivos cometidos a desintegración beta, como isótopos de yodo, cesio, tecnecio e iridio. Alternativamente, puede utilizarse un cañón de electrones como fuente de electrones por emisión termoiónica.

La radiación electromagnética interactúa a través de tres procesos: absorción fotoeléctrica, dispersión de Compton y creación de pares. La interacción dominante está determinada por la energía de la radiación incidente y por el número atómico del material. La suma de las interacciones que contribuyen a la radiación absorbida en el material celulósico puede expresarse mediante el coeficiente de absorción de masa.

La radiación electromagnética se divide en las subcategorías de rayos gamma, rayos X, rayos ultravioleta, rayos infrarrojos, microondas u ondas de radio, en función de la longitud de onda.

Haciendo referencia a las figs. 3 y 4 (una vista ampliada de la región R), la radiación gamma puede proporcionarse mediante un irradiador gamma (10) que incluye fuentes de radiación gamma 408, por ejemplo, ⁶⁰Co pellets, una mesa de trabajo (14) para colocar los materiales que se desee irradiar, y un almacenamiento (16), hecho, por ejemplo, de una serie de placas de hierro. Todos estos componentes están alojados en una cámara de contención de hormigón (20) que incluye una entrada en forma de laberinto (22) tras una puerta con revestimiento de plomo (26). El almacenamiento (16) define una serie de canales (30), por ejemplo, dieciséis o más canales que permiten que las fuentes de radiación gamma pasen a través del almacenamiento de camino a la mesa de trabajo.

Durante el funcionamiento, la muestra que se desea irradiar se coloca sobre una mesa de trabajo. El irradiador está configurado para suministrar la tasa de dosis deseada y el equipo de monitorización está conectado a un bloque experimental (31). Posteriormente, el operario sale de la cámara de contención, atravesando el laberinto de entrada y la puerta con revestimiento de plomo. El operario maneja un panel de control (32) y ordena a un ordenador (33) que eleve las fuentes de radiación (12) hasta la posición de trabajo utilizando el cilindro (36) conectado a la bomba hidráulica (40).

La radiación gamma tiene la ventaja de disponer de una profundidad de penetración significativa. Entre las fuentes de rayos gamma se incluyen los núcleos radioactivos, como isótopos de cobalto, calcio, tecnecio, cromo, galio, indio, yodo, hierro, criptón, samario, selenio, sodio, talio y xenón.

Entre las fuentes de rayos X se incluyen la colisión de haces de electrones con blancos metálicos, como tungsteno, molibdeno o aleaciones, o las fuentes de luz compactas, como las producidas para uso comercial por Lyncean Technologies, Inc., de Palo Alto, California.

Entre las fuentes de radiación ultravioleta se incluyen las lámparas de deuterio o cadmio.

En algunas realizaciones, se utiliza un haz de electrones como fuente de radiación. Un haz de electrones tiene las ventajas de presentar tasas de dosis elevadas (por ejemplo, 1, 5, o incluso 10 MRad por segundo), un alto rendimiento, menos contención y menos equipo de confinamiento. Además, es posible que los electrones sean más eficientes a la hora de causar una escisión de cadena. Además, los electrones con energías de entre 4 y 10 MeV pueden tener profundidades de penetración de entre 5 y 30 mm o más, por ejemplo, de 40 mm.

Los haces de electrones pueden generarse, por ejemplo, mediante generadores electrostáticos, generadores en cascada, generadores de transformadores, aceleradores de baja energía con sistema de barrido, aceleradores de baja energía con cátodo lineal, aceleradores lineales y aceleradores de impulsos. Los electrones como fuente de radiación ionizante pueden resultar útiles, por ejemplo, para materiales relativamente delgados, por ejemplo, de menos de 0,5 pulgadas, 0,4 pulgadas, 0,3 pulgadas, 0,2 pulgadas o menos de 0,1 pulgadas. En algunas realizaciones, la energía de cada electrón del haz de electrones es de 0,25 MeV aproximadamente a 7,5 MeV aproximadamente (millón de electronvoltios), p. ej., de 0,5 MeV aproximadamente a 5,0 MeV aproximadamente, o de 0,7 MeV aproximadamente a 2,0 MeV aproximadamente. Los dispositivos de irradiación de haces de electrones pueden adquirirse comercialmente de Ion Beam Applications, Lovaina la Nueva, Bélgica, o de Titan Corporation, San Diego, California. Las energías típicas de los electrones pueden ser de 1, 2, 4,5, 7,5 o 10 MeV. La potencia típica del dispositivo de irradiación de haces de electrones puede ser de 1, 5, 10, 20, 50, 100, 250 o 500 kW. Las dosis típicas pueden adoptar valores de 1, 5, 10, 20, 50, 100, o 200 kGy.

Algunas de las concesiones a la hora de determinar las especificaciones de potencia del dispositivo de irradiación de haces de electrones serían los costos operativos, los costos de capital, la depreciación y la huella del dispositivo. Algunas de las concesiones a la hora de determinar los niveles de dosis de exposición a la irradiación por haces de

electrones serían los costos de energía y los posibles condicionantes medioambientales, de seguridad y de salud (ESH). Por lo general, los generadores se alojan en una cámara, por ejemplo, de plomo u hormigón.

El dispositivo de irradiación de haces de electrones puede producir un haz fijo o un haz de exploración. Un haz de exploración puede resultar ventajoso con una gran longitud de barrido de exploración y velocidades de barrido elevadas, ya que sustituiría eficazmente a un haz fijo de gran anchura. Además, están disponibles anchuras de barrido de 0,5 m, 1 m, 2 m o más.

En realizaciones en las que la irradiación se realiza con radiación electromagnética, la radiación electromagnética puede tener una energía por fotón (en electronvoltios) de, p. ej., más de 10^2 eV, p. ej., de más de 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 o incluso más de 10^7 eV. En algunas realizaciones, la radiación electromagnética tiene una energía por fotón de entre 10^4 y 10^7 , p. ej., de entre 10^5 y 10^6 eV. La radiación electromagnética puede tener una frecuencia de, p. ej., más de 10^{16} Hz, de más 10^{17} Hz, 10^{18} , 10^{19} , 10^{20} o incluso de más de 10^{21} Hz. En algunas realizaciones, la radiación electromagnética tiene una frecuencia de entre 10^{18} y 10^{22} Hz, p. ej., de entre 10^{19} y 10^{21} Hz.

Un tipo de acelerador que puede utilizarse para acelerar iones producidos mediante las fuentes anteriormente mencionadas es un Dynamitron® (disponible, por ejemplo, de Radiation Dynamics Inc., que ahora forma parte de IBA, Lovaina la Nueva, Bélgica). La fig. 5 muestra un diagrama esquemático de un acelerador Dynamitron® (1500). El acelerador (1500) incluye un inyector (1510) (que incluye una fuente de iones) y una columna aceleradora (1520) que incluye una serie de electrodos anulares (1530). El inyector (1510) y la columna (1520) están alojados en un recinto (1540) evacuado por una bomba de vacío (1600).

El inyector (1510) produce un haz de iones (1580) e introduce el haz (1580) en la columna aceleradora (1520). Los electrodos anulares (1530) se mantienen a distintos potenciales eléctricos, de modo que los iones se aceleran al pasar a través de los espacios entre los electrodos (es decir, los iones se aceleran en los espacios, pero no dentro de los electrodos, donde los potenciales eléctricos son uniformes). A medida que los iones se desplazan desde la parte superior de la columna (1520) hacia la parte inferior de la fig. 5, aumenta la velocidad media de los iones. Por consiguiente, por lo general la distancia entre los siguientes electrodos anulares (1530) aumenta para acomodar la mayor velocidad promedio de iones.

Una vez que los iones acelerados hayan atravesado la longitud de la columna (1520), el haz de iones acelerados (1590) se acopla fuera del recinto (1540) mediante el tubo de salida (1555). La longitud del tubo de salida (1555) se selecciona para permitir que la colocación de un blindaje adecuado (p. ej., un blindaje de hormigón) junto a la columna (1520), aislando la columna. Después de pasar por el tubo (1555), el haz de iones (1590) atraviesa el imán de exploración (1550). El imán de exploración (1550), que está controlado por una unidad lógica externa (que no aparece en la figura), es capaz de barrer el haz de iones acelerados (1590) de forma controlada a lo largo de un plano bidimensional orientado en perpendicular a un eje central de la columna (1520). Como se muestra en la Fig. 5, el haz de iones (1590) atraviesa la ventana (1560) (p. ej., una ventana o pantalla de lámina metálica) y se es conducido para que incida en zonas seleccionadas de una muestra (1570) mediante el imán de exploración (1550).

En algunas realizaciones, los potenciales eléctricos aplicados a los electrodos (1530) son potenciales estáticos generados, p. ej., mediante fuentes potenciales de corriente continua. En determinadas realizaciones, algunos de o todos los potenciales eléctricos aplicados a los electrodos (1530) son potenciales variables generados mediante fuentes potenciales variables. Entre las fuentes variables de grandes potenciales eléctricos adecuadas se incluyen las fuentes de campos amplificados, como los klistrones. Por consiguiente, dependiendo del tipo de potenciales aplicados a los electrodos (1530), el acelerador (1500) puede funcionar en modo pulsado o continuo.

Para obtener una energía iónica acelerada seleccionada en el extremo de salida de la columna (1520), la longitud de la columna (1520) y los potenciales aplicados a los electrodos (1530) se seleccionan basándose en consideraciones bien conocidas en la técnica. No obstante, puede destacarse que para reducir la longitud de la columna (1520), pueden utilizarse iones con carga múltiple en lugar de iones con carga individual. Es decir, el efecto acelerador de una diferencia de potencial eléctrico seleccionada entre dos electrodos es mayor para un ion con una carga de magnitud 2 o más que para un ion con una carga de magnitud 1. Así, un ion arbitrario X^{2+} puede acelerarse hasta una energía final E en una distancia más corta que un ion arbitrario X^+ correspondiente. Los iones con carga triple y cuádruple (es decir, X^{3+} y X^{4+}) pueden acelerarse hasta una energía final E en distancias todavía más cortas. Por consiguiente, la longitud de la columna (1520) puede reducirse significativamente cuando el haz de iones (1580) incluye principalmente especies de iones con carga múltiple.

Para acelerar iones con carga positiva, se seleccionan las diferencias de potencial entre los electrodos (1530) de la columna (1520) de modo que la dirección de aumento de la intensidad de campo en la fig. 5 apunta hacia abajo (por ejemplo, hacia la parte inferior de la columna (1520)). Por el contrario, cuando se utiliza el acelerador (1500) para acelerar iones con carga negativa, las diferencias de potencial eléctrico entre los electrodos (1530) se invierten en la

columna (1520) y la dirección de aumento de la intensidad de campo en la fig. 5 apunta hacia arriba (por ejemplo, hacia la parte superior de la columna (1520)).

La reconfiguración de los potenciales eléctricos aplicados a los electrodos (1530) es un procedimiento sencillo, así que el acelerador (1500) puede convertirse de manera relativamente rápida para que pase de acelerar iones positivos a acelerar iones negativos o viceversa. Del mismo modo, el acelerador (1500) puede convertirse rápidamente para que pase de acelerar iones con carga individual a iones con carga múltiple y viceversa.

Pueden utilizarse distintos procedimientos para generar iones adecuados para haces de iones que puedan utilizarse en el tratamiento del papel o los materiales celulósicos o lignocelulósicos de partida. Una vez generados los iones, estos por lo general se aceleran en uno o varios aceleradores de distintos tipos y posteriormente, son conducidos para que incidan en el material que se desea tratar. En el documento de EE. UU. con N.º de serie 12/417.707, se describen distintos tipos de aceleradores y equipos generadores de haces de iones.

15 **Dosis**

En algunas realizaciones, la irradiación (mediante cualquier fuente de radiación ionizante o mediante una combinación de fuentes) se realiza hasta que el material recibe una dosis de al menos 0,05 MRad, p. ej., de al menos 0,1, 0,25, 1,0, 2,5, o 5,0 MRad. En algunas realizaciones, la irradiación se realiza hasta que el material recibe una dosis de entre 0,1 y 2,5 MRad. Otros rangos adecuados incluyen entre 0,25 MRad y 4,0 MRad, entre 0,5 MRad y 3,0 MRad, y entre 1,0 MRad y 2,5 MRad.

Por lo general, el grado de funcionalización alcanzado es mayor cuanto mayor sea la dosis.

En algunas realizaciones, la irradiación se realiza a una tasa de dosis de entre 5,0 y 1500,0 kiloradios/hora, p. ej., de entre 10,0 y 750,0 kiloradios/hora, o de entre 50,0 y 350,0 kiloradios/hora. Si se desea un alto rendimiento, por ejemplo, en un proceso de fabricación de papel a alta velocidad, la radiación puede aplicarse a, p. ej., entre 0,5 y 3,0 MRad/seg, o incluso más rápidamente, mediante enfriamiento para evitar un sobrecalentamiento del material irradiado.

En algunas realizaciones en las que se irradia papel recubierto, el recubrimiento del papel incluye resina reticulable, p. ej., diacrilato o polietileno. En algunos casos, la resina se reticula a medida que se irradia el papel, lo que puede producir un efecto sinérgico para optimizar la resistencia a la abrasión y otras propiedades superficiales del papel. En estas realizaciones, la dosis de radiación se selecciona para que sea lo suficientemente elevada como para obtener la funcionalización deseada del papel, es decir, de al menos 0,25 aproximadamente a 2,5 MRad aproximadamente, dependiendo del material, y para que al mismo tiempo, sea lo suficientemente baja como para evitar afectar perjudicialmente el papel recubierto. El límite superior de la dosis variará en función de la composición del recubrimiento, pero en algunas realizaciones, la dosis preferida es de menos de 5 MRad aproximadamente.

En algunas realizaciones, se utilizan dos o más fuentes de radiación, como dos o más radiaciones ionizantes. Por ejemplo, las muestras pueden tratarse con los siguientes elementos en cualquier orden: un haz de electrones, seguido de radiación gamma y/o luz ultravioleta con longitudes de onda de entre 100 nm aproximadamente y 280 nm aproximadamente. En algunas realizaciones, las muestras se tratan con tres fuentes de radiación ionizante, como un haz de electrones, radiación gamma y luz ultravioleta energética.

45 **Identificación de productos de papel marcados**

Los productos de papel que se han marcados utilizando los procedimientos descritos en el presente documento pueden distinguirse de los productos de papel sin marcar de aspecto similar mediante la determinación de la funcionalidad del papel. Esto puede conseguirse, por ejemplo, realizando un análisis por espectrometría infrarroja del papel en cuestión con un espectrómetro infrarrojo y comparando el análisis con una espectrometría infrarroja «de control» de un papel marcado. Por ejemplo, si el papel marcado se ha funcionalizado para aumentar el número de grupos de ácido carboxílico presentes en el papel, el análisis por espectrometría infrarroja de un papel sometido a pruebas para ver si se ha marcado de forma similar debería presentar un pico de carboxilo con la misma altura sustancial que el pico de carboxilo que aparece en el análisis por espectrometría infrarroja de control.

Entre los procedimientos alternativos para comprobar si se ha marcado un papel o no se incluyen la microscopía de fuerza atómica, la microscopía de fuerza química y la resonancia de espín electrónico.

60 **Aditivos para papel**

Cualquiera de los muchos aditivos y recubrimientos utilizados en la industria papelera pueden añadirse o aplicarse a

los materiales fibrosos, papeles o cualquier otro material y producto descrito en el presente documento. Entre los aditivos se incluyen agentes de relleno, como el carbonato de calcio, pigmentos plásticos, grafito, wollastonita, mica, vidrio, fibra de vidrio, sílice y talco; retardantes de llama inorgánicos como trihidrato de alúmina o hidróxido de magnesio; retardantes de llama orgánicos como compuestos orgánicos clorados o bromados; fibras de carbono; y
 5 fibras o polvos metálicos (p. ej., aluminio, acero inoxidable). Estos aditivos pueden reforzar, ampliar o modificar las propiedades eléctricas o mecánicas, las propiedades de compatibilidad u otras propiedades. Otros aditivos incluyen el almidón, la lignina, las fragancias, los agentes de acoplamiento, antioxidantes, opacificantes, estabilizadores térmicos, colorantes como tintes y pigmento; los polímeros, p. ej., polímeros degradables, fotoestabilizadores y biocidas. Entre los polímeros degradables representativos se incluyen los polihidroxiácidos, p. ej., polilactida,
 10 poliglicoles y copolímeros de ácido láctico y ácido glicólico, poli(ácido hidroxibutírico), poli(ácido hidroxi-valérico), poli[lactida-co-(ε-caprolactona)], poli[glicolida-co-(ε-caprolactona)], policarbonatos, poli(aminoácidos), poli(hidroxiálcoato)s, polianhídridos, poliortoésteres y mezclas de estos polímeros.

Si se desea, pueden añadirse distintos aditivos reticulantes. Entre estos aditivos se incluyen materiales reticulables y
 15 materiales que contribuyan a reticular el material celulósico o lignocelulósico del papel. Los aditivos reticulantes incluyen, pero no se limitan a, lignina, almidón, diacrilatos, compuestos de divinilo y polietileno. En algunas implementaciones, este tipo de aditivos se incluyen en concentraciones de entre 0,25 % y 2,5 % aproximadamente, p. ej., de entre 0,5 % y 1,0 % aproximadamente.

20 Cuando se incluyen aditivos, estos pueden estar presentes en cantidades, calculadas sobre el peso seco, inferiores al 1 por ciento aproximadamente hasta el 80 por ciento aproximadamente del peso total del material fibroso. Más comúnmente, las cantidades oscilan entre un 0,5 por ciento y un 50 por ciento en peso aproximadamente, p. ej., entre un 0,5 por ciento y un 5 por ciento aproximadamente, un 10 por ciento, un 20 por ciento, un 30 por ciento o más, p. ej., un 40 por ciento.

25 Cualquier aditivo descrito en el presente documento puede ser encapsulado, p. ej., secado por aspersión o microencapsulado, p. ej., para proteger los aditivos del calor o la humedad durante su manipulación.

Entre los recubrimientos adecuados se incluyen cualquiera de los muchos recubrimientos utilizados en la industria
 30 papelera para proporcionar características superficiales específicas, incluidas las características de rendimiento necesarias para determinadas aplicaciones de impresión específicas.

Como se mencionó anteriormente, pueden incluirse distintos agentes de relleno en el papel. Por ejemplo, pueden utilizarse rellenos inorgánicos como carbonato de calcio (p. ej., carbonato cálcico precipitado o carbonato cálcico
 35 natural), arcilla aragonítica, arcillas ortorrómbicas, arcillas calcitas, arcillas romboédricas, arcillas caolínicas, arcillas bentoníticas, fosfato dicálcico, fosfato tricálcico, pirofosfato cálcico, metafosfato sódico insoluble, carbonato cálcico precipitado, ortofosfato de magnesio, fosfato de trimagnesio, hidroxiapatitas, apatitas sintéticas, alúmina, xerogel de sílice, complejos de aluminosilicato metálico, silicatos de sodio y aluminio, silicato de circonio, dióxido de silicio o combinaciones de los aditivos inorgánicos. Los rellenos pueden presentar un tamaño de partícula, p. ej., mayor de 1
 40 micrón, mayor de 2, 5, 10 o 25 micrones o incluso mayor de 35 micrones.

También pueden utilizarse rellenos nanométricos solos o en combinación con materiales fibrosos de cualquier tamaño y/o forma. Los rellenos pueden venir en forma de, p. ej., partículas, placas o fibras. Por ejemplo, pueden utilizarse arcillas de tamaño nanométrico, nanotubos de silicio y carbono y nanocables de silicio y carbono. Los
 45 rellenos pueden tener una dimensión transversal inferior a 1000 nm, inferior a 900, 800, 750, 600, 500, 350, 300, 250, 200 o 100 nm, o incluso inferior a 50 nm.

En algunas realizaciones, la nano-arcilla es una montmorillonita. Este tipo de arcillas están disponibles en los productos de Nanocor, Inc. y Southern Clay, y se han descrito en las Patentes de EE. UU. N.º 6.849.680 y 6.737.464.
 50 La superficie de las arcillas puede tratarse antes de mezclarlas, p. ej., con una resina o con un material fibroso. Por ejemplo, puede tratarse la superficie de la arcilla para que su superficie sea de naturaleza iónica, es decir, catiónica o aniónica.

También pueden utilizarse rellenos nanométricos agregados o aglomerados o rellenos nanométricos ensamblados
 55 para crear estructuras supramoleculares, p. ej., estructuras supramoleculares autoensambladas. Los rellenos agregados o supramoleculares pueden tener una estructura abierta o cerrada y presentar distintas formas, por ejemplo, de jaula, de tubo o esférica.

Contenido de lignina

60 Los productos de papel descritos en el presente documento pueden contener lignina, por ejemplo, un 1, 2, 3, 4, 5, 7,5, 10, 15, 20, o incluso un 25 % en peso de lignina. Este contenido de lignina puede deberse a la lignina presente

- en el material o materiales lignocelulósicos utilizados para fabricar el papel. De manera alternativa o emocional, puede añadirse lignina al papel como aditivo, como se mencionó anteriormente. En este caso, la lignina puede añadirse en sólido, por ejemplo, en forma de polvo u otro material particulado, o puede disolverse o dispersarse y añadirse en forma líquida. En este último caso, la lignina puede disolverse en disolvente o en un sistema solvente. El disolvente o sistema solvente puede ser monofásico o presentar dos o más fases. Los sistemas solventes para materiales celulósicos y lignocelulósicos incluyen los sistemas de sales DMSO. Estos sistemas incluyen, por ejemplo, DMSO en combinación con una sal de litio, magnesio, potasio, sodio o zinc. Entre las sales de litio se incluyen LiCl, LiBr, LiI, perclorato de litio y nitrato de litio. Entre las sales de magnesio se incluyen el nitrato de magnesio y el cloruro de magnesio. Entre las sales de potasio se incluyen el yoduro y el nitrato de potasio. Entre los ejemplos de sales de sodio se incluyen el yoduro y el nitrato de sodio. Entre los ejemplos de sales de zinc se incluyen el cloruro y el nitrato de zinc. Cualquiera de las sales puede ser anhidra o hidratada. Las cargas típicas de sal en el DMSO están entre el 1 y el 50 por ciento, p. ej., entre el 2 y el 25, entre el 3 y el 15 o entre el 4 y el 12,5 por ciento en peso.
- 15 En algunos casos, la lignina se reticula en el papel durante la irradiación, mejorando aún más las propiedades físicas del papel.

Tipos de papel

- 20 El papel a menudo se caracteriza por su gramaje. El peso asignado a un papel es el peso de una resma, o 500 hojas, de distintos «tamaños básicos» antes de cortar el papel a los tamaños en los que se vende a los clientes finales. Por ejemplo, una resma de papel de 20 lb (9 kg aproximadamente) y 8½ x 11" pesa 5 libras (2,26 kg aproximadamente) porque se ha cortado en cuatro pedazos a partir de una hoja más grande. En EE. UU., el papel para impresión suele ser de 20 lb, 24 lb (9,1 y 10,9 kg aproximadamente) o 32 lb (14,5 kg aproximadamente) como máximo. La cartulina suele ser de 68 lb y de hasta 110 lb o más.

En Europa, el peso se expresa en gramos por metro cuadrado (gsm o simplemente, g). El papel para impresión suele pesar entre 60 g y 120 g. Los papeles de más de 160 g se consideran cartulina. Por consiguiente, el peso de una resma depende de las dimensiones del papel, p. ej., una resma de tamaño A4 (210 mm x 297 mm) (8,27" x 11,7" aproximadamente) pesa 2,5 kilogramos (aproximadamente 5,5 libras).

La densidad del papel oscila entre 250 kg/m³ (16 lb/ft³) para el papel de seda y 1500 kg/m³ (94 lb/ft³) para determinados papeles especiales. En algunos casos, la densidad del papel para impresión es de unos 800 kg/m³ (50 lb/ft³).

Los procesos descritos en el presente documento son aptos para su uso con papeles de todos estos gramajes, así como con otros tipos de papel, como cartón corrugado, cartón y otros productos de papel. Los procesos descritos en el presente documento pueden utilizarse para tratar papel para su uso, por ejemplo, en cualquiera de las siguientes aplicaciones: como sellos de correos, papel moneda, billetes, valores, cheques y similares; en libros, revistas, periódicos y obras de arte, así como para envases, p. ej., cartón, cartón corrugado, bolsas de papel, sobres y cajas. El papel puede ser de una o varias capas o puede formar parte de un laminado. El marcado puede utilizarse en el comercio para indicar la compra, el uso u otros eventos. Por ejemplo, el marcado puede utilizarse para «liquidar» el franqueo o para indicar dónde y/o cuándo se compró un artículo.

El papel puede estar hecho de cualquier tipo de fibra que se desee, incluida la fibra derivada de la madera y de papel reciclado, así como fibra derivada de otras fuentes. Los materiales a base de fibra vegetal, como el algodón, el cáñamo, el lino y el arroz, pueden utilizarse solos o en combinación unos con otros o con fibras derivadas de la madera. Otras fuentes de fibra no derivada de la madera incluyen, sin limitarse a, la caña de azúcar, el bagazo, la paja, el bambú, el kenaf, el yute, el lino y el algodón. Gran variedad de fibras sintéticas, como el polipropileno y el polietileno, y otros ingredientes, como los rellenos inorgánicos, pueden incorporarse al papel para impartir propiedades físicas deseables. Puede ser deseable incluir estas fibras no derivadas de la madera en el papel utilizado en aplicaciones especiales como papel moneda, artículos de papelería fina, papel para bellas artes y otras aplicaciones que requieran una resistencia o características estéticas específicas.

El papel puede irradiarse antes o después de la impresión.

Agua de proceso

Siempre que se utilice agua en los procesos que se describen en el presente documento, puede usarse agua gris, p. ej., aguas grises municipales o aguas negras. En algunas realizaciones, las aguas grises o negras se esterilizan antes de su uso. La esterilización puede realizarse mediante cualquier técnica que se desee, por ejemplo, mediante irradiación, vapor o esterilización química.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un producto de papel marcado que comprende la irradiación de al menos una zona de un producto de papel con radiación ionizante en condiciones seleccionadas para alterar la funcionalización de dicha zona del producto de papel a fin de marcar el producto de papel con una marca que no sea visible a simple vista.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la dosis de radiación ionizante es de al menos 0,10 MRad, o donde la dosis de radiación ionizante es de al menos 0,25 MRad.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la irradiación comprende la irradiación con radiación gamma y/o con radiación por haz de electrones u otras partículas, preferiblemente donde el haz de electrones presente una energía de al menos 0,25 MeV.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la irradiación se realiza en condiciones seleccionadas para aumentar el número de grupos de ácido carboxílico presentes en el producto de papel.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, la extinción del producto de papel tratado, preferiblemente donde la extinción se realiza en presencia de un gas seleccionado para reaccionar con los radicales presentes en el producto de papel irradiado.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde solo se irradia una parte del producto de papel.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, donde solo se extingue una parte del producto de papel.
8. Un producto de papel marcado que comprende un material fibroso celulósico o lignocelulósico que contiene grupos funcionales no presentes en un material fibroso celulósico o lignocelulósico de origen natural del que se obtuvo el producto de papel, donde el producto de papel marcado se obtuvo mediante la irradiación de al menos una zona de un producto de papel con radiación ionizante en condiciones seleccionadas para alterar la funcionalización de dicha zona del producto de papel a fin de marcar el producto de papel con una marca que no sea visible a simple vista.
9. El producto de papel marcado de acuerdo con la reivindicación 8, donde el material fibroso celulósico o lignocelulósico del papel marcado contiene un número mayor de grupos de ácido carboxílico de los presentes en el material fibroso celulósico o lignocelulósico de origen natural, o donde el material fibroso celulósico o lignocelulósico del papel marcado incluye grupos funcionales seleccionados del grupo formado por grupos aldehído, grupos nitroso, grupos nitrilo, grupos nitro, grupos cetónicos, grupos amino, grupos aminoalquílicos, grupos alquilo, grupos cloroalquílicos, grupos clorofluoroalquílicos y grupos enoles, o donde el material fibroso celulósico o lignocelulósico del papel marcado incluye una serie de unidades sacáridas dispuestas en una cadena molecular, y donde aproximadamente entre 1 de cada 5 y 1 de cada 1500 unidades sacáridas comprenden un grupo nitroso, nitro o nitrilo, preferiblemente donde las unidades sacáridas incluyen sustancialmente un solo tipo de grupo, como un grupo de ácido carboxílico, un grupo nitrilo, un grupo nitroso o un grupo nitro.
10. El producto de papel marcado de acuerdo con la reivindicación 8, donde el material fibroso celulósico o lignocelulósico del papel marcado comprende una mezcla de grupos nitrilo y grupos de ácido carboxílico.
11. El producto de papel marcado de acuerdo con la reivindicación 8, donde el material fibroso celulósico o lignocelulósico del producto de papel se selecciona del grupo formado por fibra derivada de la madera y de papel reciclado, algodón, cáñamo, lino, arroz, caña de azúcar, bagazo, paja, bambú, kenaf, yute y linaza y mezclas de los mismos.
12. Un procedimiento para identificar si un producto de papel está marcado, que comprende la comparación de la funcionalización de un producto de papel de muestra con la funcionalización de un producto de papel marcado, donde la funcionalización del producto de papel marcado se ha alterado irradiando al menos una zona de un producto de papel con radiación ionizante en condiciones seleccionadas para alterar la funcionalización de dicha zona del producto de papel a fin de marcar el producto de papel con una marca que no sea visible a simple vista.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende, además, la determinación de la funcionalización del producto de papel de muestra mediante una técnica seleccionada del grupo formado por microscopía de fuerza atómica, microscopía de fuerza química o resonancia de espín electrónico y espectrometría infrarroja.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, donde la comparación comprende la comparación del número de grupos de ácido carboxílico presentes en el producto de papel de muestra con el número de grupos de ácido carboxílico presentes en el producto de papel marcado.

10

FIG. 1

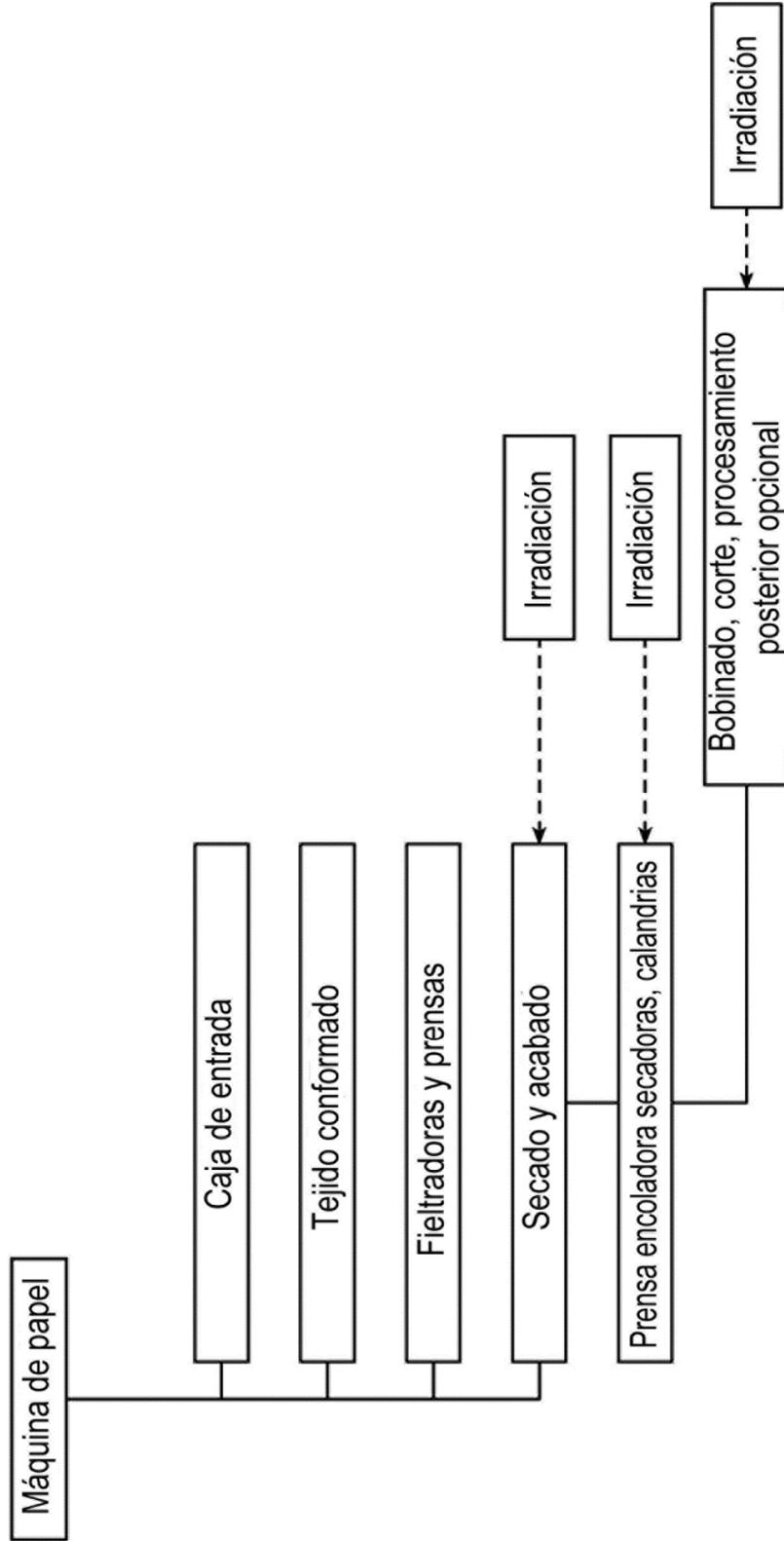
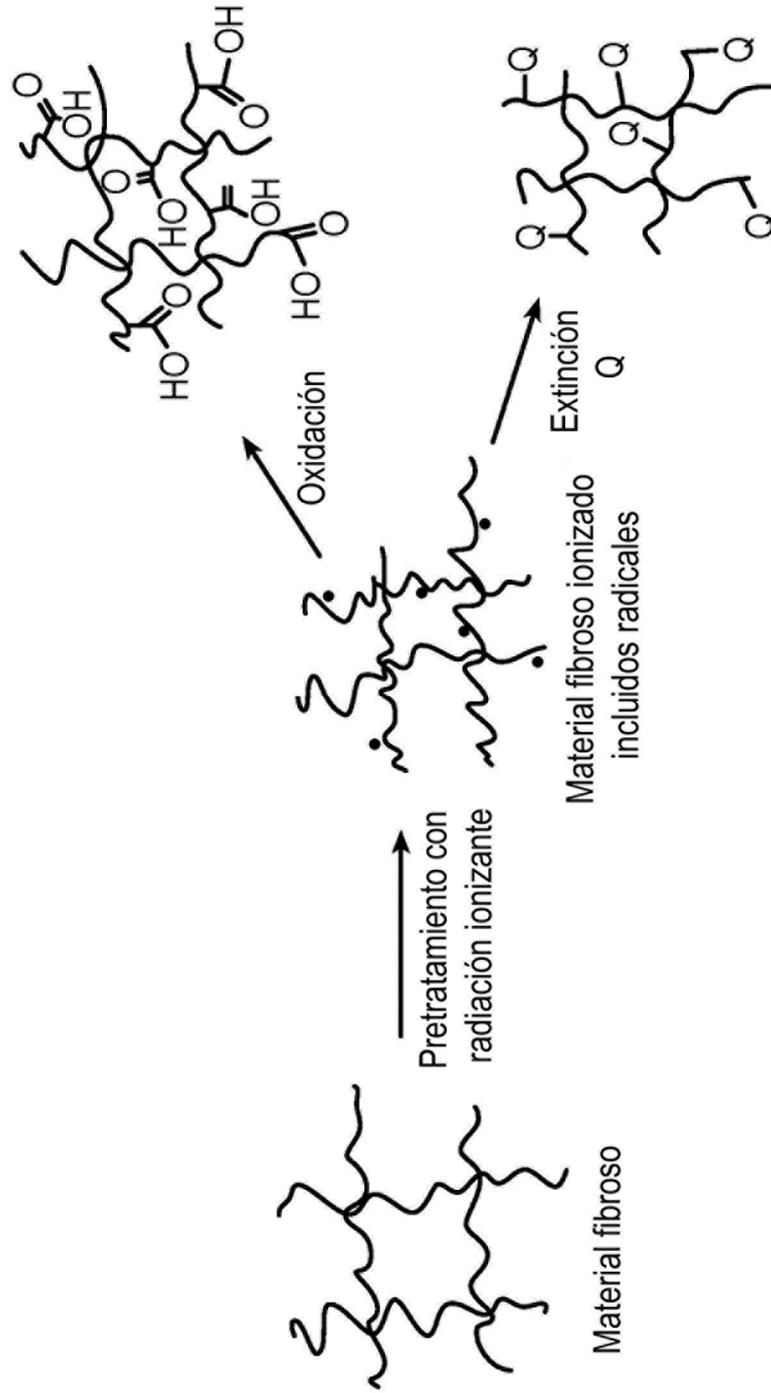


FIG. 2



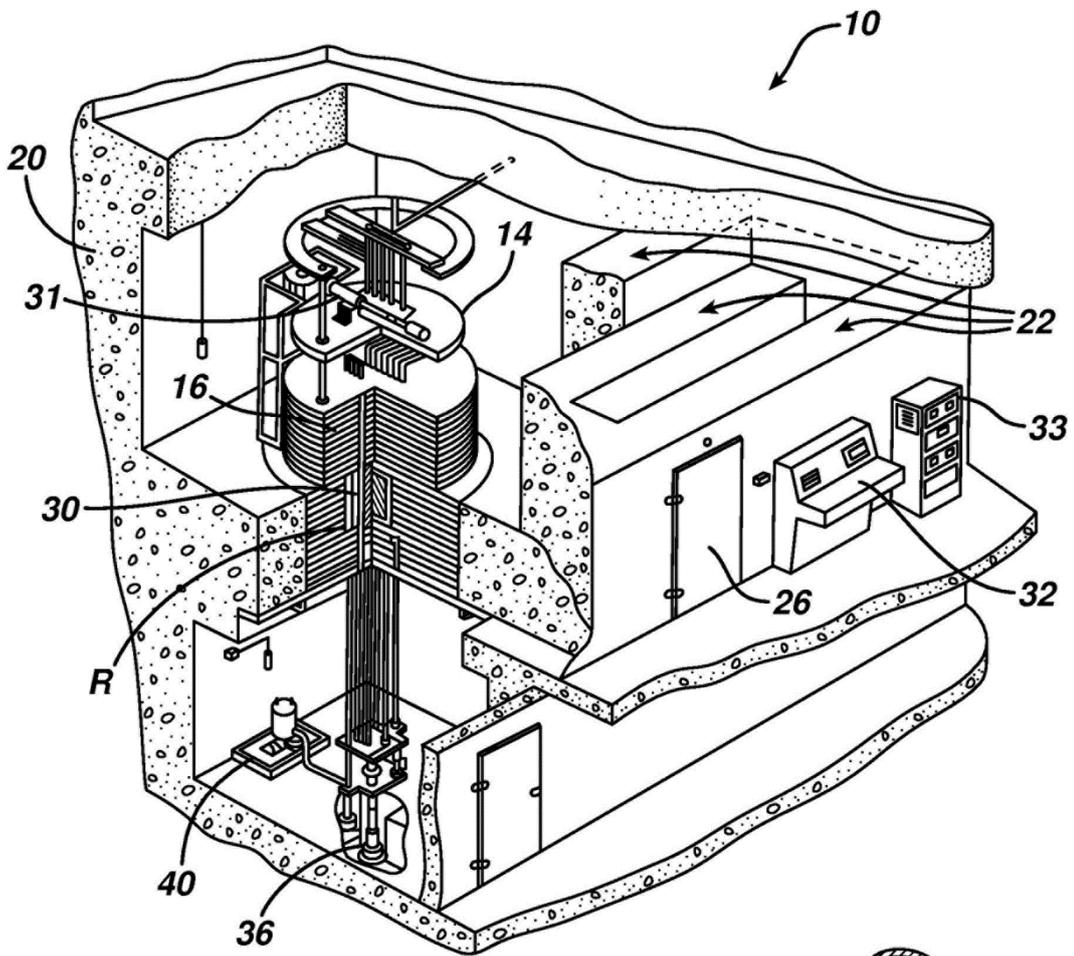


FIG. 3

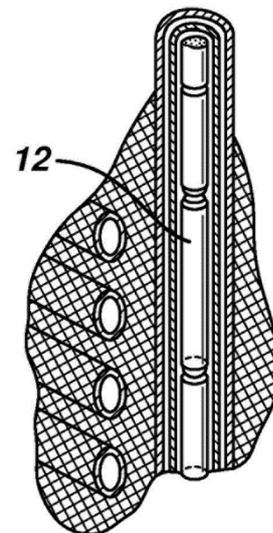


FIG. 4

