

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 925 893**

51 Int. Cl.:

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 17/21 (2006.01)

D21H 17/33 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2016 PCT/FI2016/050876**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17103335**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016 E 16819964 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2022 EP 3390714**

54 Título: **Método para producir papel, cartón o similares**

30 Prioridad:

15.12.2015 FI 20155952

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

20.10.2022

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**KARISALMI, KAISA;
LUNDIN, TOM;
VIRTANEN, MIKKO;
LAUKKANEN, ANTTI y
MCKEE, JASON**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 925 893 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

Método para producir papel, cartón o similares

La presente invención se refiere a un método para producir papel, cartón o similares según la reivindicación 1.

La celulosa forma parte de las estructuras de la pared celular en el material vegetal, donde refuerza una matriz de hemicelulosa y, bien pectina, bien lignina. En las paredes celulares primarias del parénquima, la celulosa forma una capa de membrana flexible junto con otros polisacáridos tales como la pectina y las hemicelulosas. El parénquima forma, por ejemplo, médula de tallos y pulpa de frutos. Las especies leñosas también tienen esclerénquima, que comprende una estructura de pared secundaria, que se forma después de que la célula ha dejado de crecer. La estructura de pared secundaria del esclerénquima proporciona rigidez y resistencia a la planta. En la pared celular secundaria, la celulosa se encuentra en forma de capas de microfibrillas de celulosa. Las fibrillas están en su mayoría alineadas uniformemente dentro de cada capa y fuertemente unidas entre sí por enlaces de hidrógeno y puentes covalentes a estructuras de lignina. Debido a las variaciones en la estructura y composición celulares, las propiedades mecánicas de las diferentes partes de la planta varían significativamente. Por ejemplo, el módulo de Young y la resistencia a la compresión del parénquima de la patata o la manzana es <0.3 GPa y <0.3 MPa, respectivamente, mientras que las maderas tales como el pino o la píceas muestran un módulo de Young de aproximadamente 10 GPa y una resistencia a la compresión de aproximadamente 90 MPa, cuando se cargan a lo largo de la fibra.

La celulosa microfibrilada comprende fibrillas de celulosa de tamaño nanométrico semicristalinas liberadas que tienen una alta relación de longitud a anchura. Una fibrilla de celulosa de tamaño nanométrico típica tiene una anchura de 5 – 60 nm y una longitud en un intervalo de decenas de nanómetros hasta varios cientos de micrómetros. La celulosa microfibrilada (MFC, por sus siglas en inglés) se produce a partir de diversas fuentes de fibra que comprenden estructuras celulósicas, tales como pasta de madera. Como las paredes celulares secundarias de la madera son ricas en celulosa, la pasta de madera se usa comúnmente como materia prima para la celulosa microfibrilada o nanocelulosa. Sin embargo, la liberación de microfibrillas de la estructura de la pared celular secundaria puede ser difícil. El proceso de fibrilación es complicado y, a menudo, es necesario un pretratamiento químico para obtener un grado de fibrilación aceptable. La fibrilación severa puede dañar las fibrillas y es comúnmente un proceso costoso y que consume energía.

La celulosa microfibrilada se ha utilizado en la fabricación de papel y cartón como aditivo. Sin embargo, el alto precio de la celulosa microfibrilada ha restringido su uso a gran escala.

El documento WO 2014/154937 se refiere a un proceso para la producción de papel o cartón que comprende proporcionar una pasta en suspensión que comprende fibras de celulosa, añadir una mezcla que comprende celulosa microfibrilada y un aditivo de resistencia a la pasta en suspensión, añadir una micropartícula a la pasta en suspensión después de la adición de dicha mezcla, deshidratar la pasta en suspensión para formar una banda y secar la banda.

El documento WO 2015/166141 se refiere a un método para producir una suspensión de celulosa microfibrilada, donde se añade un aditivo que consiste en al menos un polímero natural a una suspensión de fibras de celulosa natural y se alimenta la mezcla obtenida a un homogeneizador o fluidizador.

El documento WO 2016/027006 se refiere a un agente de resistencia para papel, cartón o similares que comprende fibras celulósicas refinadas que tienen un nivel de refinación >70 °SR y un polímero catiónico sintético.

El objetivo de la presente invención es minimizar o incluso eliminar las desventajas existentes en la técnica anterior.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para aumentar las propiedades de resistencia, tales como la resistencia Z, la resistencia al estallido, la resistencia SCT, del papel o cartón producido.

Estos objetivos se logran mediante las características descritas en la reivindicación independiente y la invención se define mediante las características de la reivindicación independiente adjunta. Algunas realizaciones preferidas de la presente invención se presentan en las reivindicaciones dependientes.

Las realizaciones ejemplares presentadas en este texto y sus ventajas se refieren por partes aplicables al método según la invención, aunque esto no siempre se mencione por separado.

El método típico para producir papel, cartón o similares, comprende

- obtener una pasta en suspensión espesa que comprende fibras de celulosa,
- formar una banda fibrosa a partir de la pasta en suspensión,
- añadir a la pasta en suspensión espesa un sistema de agente de resistencia, que comprende al menos un polímero sintético o natural, o su mezcla, y material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procedente de fuentes no leñosas, y
- secar la banda fibrosa.

El uso típico del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procedente de fuentes no leñosas es como agente de resistencia en la fabricación de papel, cartón o similares.

El producto típico de papel o cartón tiene una densidad en el intervalo de 150 – 800 kg/m³ y se produce mediante un método según la invención.

5 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que se pueden aumentar diversos parámetros clave de resistencia del papel o cartón mediante la adición de un sistema de agente de resistencia que comprende al menos un polímero y material de celulosa parenquimatosa microfibrilada a la pasta en suspensión espesa. La interacción del polímero y el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada proporciona un aumento efectivo e inesperado de las propiedades de resistencia del papel o cartón producidos. Además, es posible mejorar incluso más de uno de los parámetros de resistencia deseados simultáneamente. Se ha observado que la mejora de resistencia que se logra usando el sistema de agente de resistencia que comprende un polímero y celulosa parenquimatosa microfibrilada es igual de buena, o incluso mejor, que los resultados obtenidos usando un material microfibrilado convencional producido a partir de estructuras de pared secundaria de maderas. Esto es sorprendente en vista de las propiedades de resistencia del parénquima y el esclerénquima antes de la microfibrilación.

15 El uso de celulosa parenquimatosa microfibrilada también ofrece una alternativa sostenible y respetuosa con el medio ambiente para mejorar las propiedades de resistencia de los productos de papel y cartón. En primer lugar, la producción de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada requiere menos energía que la fibrilación de material de origen leñoso. En segundo lugar, es posible utilizar materias primas que, de lo contrario, a menudo se descartarían como desechos. La celulosa parenquimatosa microfibrilada se puede producir en un producto con alto contenido de sólidos, lo que hace que su almacenamiento y transporte sean económicos. Además, en el sistema de agente de resistencia de la presente invención se pueden usar tanto polímero sintético como polímero natural, lo que aumenta su versatilidad en diferentes procesos de fabricación de papel y cartón.

El sistema de agente de resistencia según la presente invención también puede proporcionar propiedades de superficie mejoradas para el papel o cartón finales, tales como propiedades de barrera contra gases mejoradas.

25 En este contexto, la expresión "material de celulosa parenquimatosa microfibrilada" significa material microfibrilado que se obtiene fibrilando material rico en celulosa de origen vegetal que comprende esencialmente estructuras de pared celular primaria, es decir, células parenquimatosas. Por lo tanto, el material comprende fibrillas de celulosa que se originan a partir de estructuras de pared celular primaria, es decir, células parenquimatosas. El parénquima se entiende aquí como el tejido básico de las plantas, que contiene células con paredes celulares primarias delgadas. La corteza y la médula del tallo, las capas internas de las hojas y las partes blandas de los frutos y los vegetales están formadas por parénquima. Las células del parénquima permanecen vivas en la madurez y realizan varias funciones, tales como almacenamiento de agua, reemplazo del tejido dañado y soporte físico de estructuras de la planta. El material de celulosa parenquimatosa, que se microfibrila, se obtiene de fuentes no leñosas y preferiblemente comprende paredes celulares primarias finas y flexibles y carece de estructuras de pared celular secundaria.

35 El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada comprende fibrillas de celulosa parenquimatosa que proceden de cualquier fuente vegetal adecuada, lo que incluye especies de plantas que comprenden predominantemente tipos de células parenquimatosas y/o donde la mayor parte de la celulosa se encuentra en paredes celulares primarias. De acuerdo con una realización de la invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procede de vegetales, tales como pulpa de remolacha azucarera, pulpa de patata, pulpa de mandioca, batata; y cualesquiera mezclas de los mismos. Como materias primas son especialmente adecuadas la pulpa de remolacha azucarera, pulpa de patata, pulpa de mandioca y mezclas de las mismas. De acuerdo con una realización preferible, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada comprende fibrillas de celulosa parenquimatosa procedentes de pulpa de remolacha azucarera.

45 En ciertas especies de plantas coexisten estructuras de pared celular primaria y secundaria. Por ejemplo, en diversas gramíneas, la estructura de la planta se compone de una cubierta exterior rígida, que comprende fibras de celulosa macroscópicas con una pared celular secundaria gruesa, y de un núcleo interno blando, es decir, un tejido de médula, que comprende predominantemente células de parénquima con una pared primaria delgada. Los ejemplos de plantas de las que se puede aislar fácilmente la médula de celulosa incluyen caña de azúcar, bambú, maíz, diversas estructuras de gramíneas y paja, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, arroz, sabai, albardín, esparto, etc. Según una realización de la invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procede de estas materias primas. Las materias primas especialmente adecuadas son las corrientes laterales de médula de celulosa prefraccionada de la industria del papel o del cartón que utilizan fibras no leñosas como principal fuente de fibra.

55 De acuerdo con una realización, antes del tratamiento mecánico de microfibrilación se eliminan de la materia prima utilizada polisacáridos solubles, tales como la pectina. La eliminación del exceso de polisacáridos solubles reduce el riesgo de actividad microbiológica. Las materias primas no leñosas que comprenden predominantemente tipos de células de parénquima y de las que se han eliminado al menos parcialmente los polisacáridos solubles, tales como la pectina, por ejemplo por parte del productor de materias primas, son materias primas especialmente adecuadas para el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada. Ejemplos de estas materias primas son corrientes laterales ricas en celulosa parenquimatosa de fábricas de pectina que utilizan, por ejemplo, cáscara de cítricos, residuos de manzana,

o remolacha azucarera como fuentes de pectina. Correspondientemente, las corrientes laterales ricas en celulosa parenquimatosa de fábricas de almidón a base de patata o mandioca son materias primas especialmente adecuadas.

Muchas de las materias primas mencionadas en los párrafos anteriores están fácil y abundantemente disponibles como subproductos, desechos o residuos del procesamiento o la producción de productos alimenticios, azúcar y/o almidón. Proporcionan una materia prima económicamente ventajosa.

El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada comprende celulosa parenquimatosa, minerales, sales, azúcares, así como polímeros aglutinantes aniónicos, tales como pectina y hemicelulosa, y sus productos de hidrólisis. De acuerdo con una realización de la invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada comprende al menos un 50% en peso, preferiblemente al menos un 60% en peso, más preferiblemente al menos un 70% en peso, aun más preferiblemente al menos un 80% en peso, de celulosa parenquimatosa, calculado a partir del contenido de sólidos secos del material. Preferiblemente, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada está libre de fibrillas de celulosa procedentes de estructuras de pared celular secundaria.

El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada adecuado para su uso como componente del sistema de agente de resistencia se puede obtener mediante cualquier tratamiento mecánico adecuado, por ejemplo, mediante fibrilación en un molino, triturador, mezclador o molino de rotor-estator, mezclador o molino de rotor-rotor, homogeneizador, fluidizador o desintegrador ultrasónico. De acuerdo con una realización, en el tratamiento mecánico se utiliza un molino, un mezclador de rotor-rotor, un molino de rotor-rotor o un molino de alta velocidad de cizallamiento, tal como un molino Atrex®, para producir material de celulosa parenquimatosa microfibrilada. Los molinos son alternativas preferibles porque son fáciles de usar y son menos propensos a atascarse. En general, la producción de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada a partir de las materias primas enumeradas anteriormente requiere relativamente poca energía y/o fuerza, lo que facilita la producción y aumenta la sostenibilidad global del proceso.

El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se obtiene como microfibrillas de celulosa. La longitud de las microfibrillas en el material microfibrilado es típicamente de 1 – 200 µm, más preferiblemente de 10 – 100 µm, lo más preferiblemente de 10 – 60 µm. El diámetro de las microfibrillas individuales puede estar en el intervalo de 2 – 200 nm, preferiblemente de 2 – 100 nm, más preferiblemente de 4 – 70 nm, aun más preferiblemente de 5 – 40 nm. El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada a menudo puede comprender haces de 10 – 50 microfibrillas, siendo el diámetro de los haces de microfibrillas normalmente <1 µm.

Es posible tratar la materia prima de celulosa parenquimatosa antes del tratamiento mecánico, por ejemplo, mediante lavado, purificación y/o blanqueo. De acuerdo con una realización, la materia prima de celulosa se somete a un lavado alcalino, neutro o ácido antes del tratamiento mecánico. Al lavar la materia prima de celulosa en un pH alcalino o ácido, es posible separar total o parcialmente los polímeros aglutinantes, tales como la pectina y las hemicelulosas, de la pared celular primaria. Esto facilita el proceso de fibrilación. El lavado se puede realizar mediante un proceso de tipo discontinuo o continuo. Además, el lavado reduce, entre otras cosas, el posible color del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada.

De acuerdo con una realización preferible, la materia prima para el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se somete únicamente a un lavado alcalino con un lavado neutro opcional sucesivo antes de la microfibrilación mediante tratamiento mecánico. Se supone que las operaciones de lavado eliminan azúcares residuales, así como polímeros aglutinantes aniónicos, tales como la pectina y la hemicelulosa, del material.

Sin embargo, de acuerdo con otra realización de la presente invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se obtiene mediante tratamiento mecánico, tal como homogeneización, sin etapas de tratamiento anteriores, seleccionadas entre oxidación, extracción y/o lavado. De acuerdo con una realización, el material microfibrilado se obtiene mediante tratamiento mecánico, tal como homogeneización, sin etapas de tratamiento anteriores, seleccionadas entre oxidación y/o extracción. Se ha observado que la materia prima sin tratar proporciona material de celulosa parenquimatosa microfibrilada que puede proporcionar un efecto mejorado cuando se usa junto con al menos un polímero en un sistema de agente de resistencia. Sin pretender imponer ninguna teoría, actualmente se supone que el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada sin tratar contiene material polimérico más heterogéneo procedente de la materia prima y proporciona un mayor efecto aglutinante cuando está presente en la composición de agente de resistencia según la presente invención.

Especialmente, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada está preferiblemente libre de cualesquiera etapas de modificación química, realizadas antes o después de la microfibrilación, donde se unan o incorporen grupos químicos, depósitos inorgánicos, capas o revestimientos químicos a las fibrillas o en su superficie. El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada está por lo tanto libre de derivatización por grupos estéricos o cargados.

Preferiblemente se añade biocida al material de celulosa parenquimatosa microfibrilada. El biocida se puede añadir en una cantidad de 1 – 400 ppm, preferiblemente de 150 ppm – 350 ppm.

De acuerdo con una realización de la invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se puede concentrar y/secar, por ejemplo, hasta un contenido de sólidos de al menos un 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de un 12 – 95% en peso, más preferiblemente en el intervalo de un 20 – 95% en peso. La concentración y/o el secado del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se pueden realizar antes de la fibrilación o,

preferiblemente, después de que el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se haya producido mediante tratamiento mecánico. Ambas alternativas producen material microfibrilado concentrado, que es fácil de almacenar y transportar. Antes de su uso como componente en el sistema de agente de resistencia, la celulosa microfibrilada seca o concentrada se puede redispersar en agua, hasta una concentración de uso adecuada, por ejemplo, un 0.2 – 5% en peso, preferiblemente un 0.3 – 4% en peso, más preferiblemente un 0.5 – 3% en peso.

De acuerdo con una realización de la invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada tiene

- una viscosidad Brookfield de al menos 10 Pas, preferiblemente al menos 100 Pas, medida a una concentración de un 1.0% en peso a una velocidad de cizallamiento de 100 r.p.m., y/o
- un valor de turbidez inferior a 1000 NTU, preferiblemente en el intervalo de 100 – 700 NTU, medido a una concentración de un 0.1% en peso, y/o
- una carga neta en el intervalo de -0.001 – -1.99 meq/g, preferiblemente -0.01 – -1.50 meq/g, más preferiblemente -0.05 – -1.0 meq/g, con un pH de 7.5.

En general, la alta viscosidad y la baja turbidez indican un buen grado de fibrilación del material de celulosa parenquimatosa. De acuerdo con una realización de la invención, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 0.01 – 10 000 Pas, preferiblemente 10 – 10 000 Pas, más preferiblemente 100 – 10 000 Pas, aun más preferiblemente 200 – 850, medida a una concentración de un 1.0% en peso a una velocidad de cizallamiento de 100 r.p.m., utilizando un viscosímetro Brookfield DV3T (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, EE.UU.) equipado con una geometría de paletas (V-72).

De acuerdo con una realización preferible, la viscosidad Brookfield del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada puede estar en el intervalo de 500 – 2000 Pas, preferiblemente de 800 – 1400 Pas, más preferiblemente de 900 – 1300 Pas, medida con un viscosímetro Brookfield DV3T (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, EE.UU.) equipado con una geometría de paletas (V-72), a 50 r.p.m.

Preferiblemente, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada muestra un comportamiento de dilución por cizallamiento, es decir, su viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento. El comportamiento de dilución por cizallamiento mejora la mezcla del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada con el polímero sintético y/o natural, así como con las fibras en la pasta en suspensión y, por lo tanto, la uniformidad de la composición de resistencia formada.

De acuerdo con una realización de la invención, la turbidez del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada puede estar en el intervalo de 375 – 525 NTU, preferiblemente 490 – 510 NTU, medida con el turbidímetro HACH P2100. Cuando se mide, la muestra de material se diluye con agua hasta una concentración de un 0.1% en peso y la muestra se agita durante 10 minutos antes de la medición, a lo que sigue una desgasificación en vacío para eliminar las burbujas de aire atrapadas en la muestra. La temperatura se ajustó a 20 °C antes de la medición, en la que se detectó la emisión de luz dispersada por las partículas de una muestra.

El sistema de agente de resistencia según la presente invención comprende, además del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, al menos un polímero natural catiónico o un polímero sintético catiónico o su mezcla. El sistema de agente de resistencia también puede comprender una pluralidad de polímeros naturales y/o sintéticos. La elección entre polímero natural y polímero sintético depende de una serie de factores, tales como su eficacia, aspectos económicos, el efecto sobre el comportamiento en máquina y la productividad, la facilidad de uso, la disponibilidad del producto y la vida útil en almacenamiento. Debido a que la presente composición de agente de resistencia puede usar tanto polímeros sintéticos como polímeros naturales, o sus mezclas, los grados de libertad en la selección del componente polimérico aumentan inesperadamente.

El al menos un polímero sintético y/o natural se puede añadir al material de celulosa parenquimatosa microfibrilada antes, después o durante el tratamiento mecánico que produce el material de celulosa parenquimatosa microfibrilar.

El polímero natural o sintético es catiónico. En el contexto de la presente solicitud, se entiende que un polímero catiónico también puede contener cargas aniónicas locales, siempre que su carga neta del polímero sea catiónica. El polímero catiónico mejora la retención del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada en la superficie de las fibras en la pasta en suspensión, porque tanto el material microfibrilado como la superficie de la fibra comprenden sitios cargados aniónicamente. El polímero catiónico crea una red eficaz de enlaces entre el material microfibrilado y las superficies de fibra de manera que se mejoran las propiedades clave de resistencia del producto final de papel o cartón.

De acuerdo con una realización de la invención, el sistema de agente de resistencia comprende un polímero natural seleccionado de un grupo que consiste en almidón catiónico o anfótero, y cualquier mezcla de los mismos. Para su uso en un sistema de agente de resistencia, el almidón se puede cationizar mediante cualquier método adecuado. Preferiblemente, el almidón se cationiza usando cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio o cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, prefiriéndose el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. También es posible cationizar el almidón utilizando derivados catiónicos de acrilamida, tales como el cloruro de (3-acrilamidopropil)-trimetilamonio. El

grado de sustitución (DS, por sus siglas en inglés) indica el número de grupos catiónicos en el almidón en promedio por unidad de glucosa. Preferiblemente, el polímero natural es almidón catiónico con un grado de sustitución en el intervalo de 0.01 – 0.3, preferiblemente de 0.02 – 0.1, más preferiblemente de 0.03 – 0.6.

5 De acuerdo con una realización, el almidón catiónico no está degradado, lo que significa que el almidón ha sido modificado únicamente por cationización, y su cadena principal no está degradada ni reticulada.

10 De acuerdo con una realización, el almidón catiónico puede ser cualquier almidón catiónico adecuado utilizado en la fabricación de papel, tal como almidón de patata, arroz, maíz, maíz céreo, trigo, cebada o tapioca, preferiblemente almidón de maíz o almidón de patata. Típicamente, el contenido de amilopectina del almidón catiónico está en el intervalo de un 65 – 90%, preferiblemente de un 70 – 85%. De acuerdo con una realización, al menos el 70% en peso de las unidades de almidón del almidón catiónico tienen un peso molecular (MW, por sus siglas en inglés) medio superior a 20 000 000 g/mol, preferiblemente 50 000 000 g/mol, más preferiblemente 100 000 000 g/mol.

15 El polímero en el sistema de agente de resistencia puede también o como alternativa ser un polímero sintético catiónico seleccionado entre poli(acrilamida) catiónica (C-PAM, por sus siglas en inglés), poli(acrilamida) glioxalada (G-PAM, por sus siglas en inglés), poli(acrilamida) anfótera, cloruro de polidialildimetilamonio (poly-DADMAC, por sus siglas en inglés), amida poli(acrílica) (PAAE, por sus siglas en inglés), polivinilamina (PVAm), polietilenimina (PEI) o cualquier mezcla de dos o más de estos polímeros.

20 El peso molecular medio del polímero sintético puede estar en el intervalo de 100 000 – 20 000 000 g/mol, típicamente 300 000 – 8 000 000 g/mol, más típicamente 300 000 – 1 500 000 g/mol. El peso molecular del polímero es preferiblemente lo suficientemente alto para asegurar una adsorción eficiente y enlaces de hidrógeno entre los diferentes componentes, pero no tan alto como para que el polímero provoque floculación en el sistema.

25 En esta solicitud, el valor "peso molecular medio" se usa para describir la magnitud de la longitud de la cadena del polímero. Los valores de peso molecular medio se calculan a partir de los resultados de la viscosidad intrínseca medidos de manera conocida en NaCl 1N a 25 °C. El capilar seleccionado es apropiado para el valor de viscosidad que se ha de medir, y en las mediciones de esta solicitud se utilizó un viscosímetro capilar Ubbelohde con constante $K=0.005228$. A continuación, se calcula el peso molecular medio a partir del resultado de la viscosidad intrínseca de forma conocida utilizando la ecuación de Mark-Houwink $[D]=K \cdot M^a$, donde $[D]$ es la viscosidad intrínseca, M el peso molecular (g/mol) y K y a son parámetros proporcionados en Polymer Handbook, Cuarta Edición, Volumen 2, Editores: J. Brandrup, E.H. Immergut y E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc., EE.UU., 1999. En el caso de que el peso molecular, determinado por la viscosidad intrínseca, fuera inferior a 1 000 000, se utilizó un análisis GPC-SEC con calibración de polímero de referencia PEO.

30 El polímero sintético es un polímero sintético catiónico que tiene una densidad de carga de 0.5 – 2 meq/g, preferiblemente 0.3 – 1.9 meq/g, más preferiblemente 0.4 – 1.35 meq/g.

35 Según la invención, el polímero sintético es un polímero sintético catiónico. Especialmente, el polímero sintético puede ser un copolímero de metacrilamida o acrilamida y al menos un monómero catiónico. El monómero catiónico se puede seleccionar de un grupo que consiste en cloruro de metacrililoioxietiltrimetilamonio, cloruro de acrililoioxietiltrimetilamonio, cloruro de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de 3-(acrililamido)propiltrimetilamonio, cloruro de dialildimetilamonio, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminopropilmetacrilamida.

40 El sistema de agente de resistencia puede comprender al menos un 50% en peso, preferiblemente al menos un 60% en peso, más preferiblemente al menos un 70% en peso, aun más preferiblemente al menos un 80% en peso, de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, calculado a partir del contenido de sólidos secos del sistema. De acuerdo con una realización preferible, el sistema de agente de resistencia puede comprender un 50 – 99.9% en peso, preferiblemente un 70 – 99.9% en peso, más preferiblemente un 80 – 99.5% en peso, aun más preferiblemente un 85 – 90% en peso, de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, calculado a partir del contenido de sólidos secos. De acuerdo con una realización, el sistema de agente de resistencia puede comprender un 50 – 90% en peso, preferiblemente un 60 – 90% en peso, de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, calculado a partir del contenido de sólidos secos.

50 De acuerdo con una realización de la invención, al menos un polímero catiónico y el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada del sistema de agente de resistencia se pueden añadir simultáneamente a la pasta en suspensión espesa. Se pueden añadir simultáneamente, pero por separado, o como una premezcla ya preparada. De acuerdo con una realización preferible, el al menos un polímero catiónico y el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada del sistema de agente de resistencia se añaden a la pasta en suspensión espesa como una premezcla ya preparada.

55 De acuerdo con otra realización de la invención, el al menos un polímero catiónico y el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada del sistema de agente de resistencia se añaden por separado y secuencialmente a la pasta en suspensión espesa. Si los componentes de la composición del agente de resistencia se añaden secuencialmente a la pasta en suspensión espesa, se prefiere una mezcla efectiva entre las adiciones. Se puede añadir al menos un polímero a la pasta en suspensión espesa antes o después de la adición del material de celulosa

parenquimatosa microfibrilada. Preferiblemente, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada del sistema de agente de resistencia se añade a la pasta en suspensión espesa antes de la adición de al menos un polímero del sistema de agente de resistencia. Por ejemplo, el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se puede añadir 60 segundos antes del drenaje, y el polímero sintético o natural se puede añadir después de la adición del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, por ejemplo, 30 segundos antes del drenaje.

El sistema de agente de resistencia se puede añadir a la pasta en suspensión espesa, que tiene una consistencia en el intervalo de un 2 – 6% en peso, preferiblemente un 3 – 5% en peso.

El sistema de agente de resistencia se añade en tal cantidad a la pasta en suspensión espesa que el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se añada en una cantidad de 5 – 70 kg, más preferiblemente de 10 – 50 kg, aun más preferiblemente de 15 – 50 kg, indicada como seco por tonelada de sólidos secos de la pasta en suspensión de fibra.

Según la invención, se añade un polímero de retención catiónico a la pasta en suspensión después de la adición del sistema de agente de resistencia. Preferiblemente, el polímero de retención catiónico se añade justo antes del drenaje. El polímero de retención catiónico es una poli(acrilamida) catiónica que tiene un peso molecular medio de 4 000 000 – 18 000 000 Da, preferiblemente 4 000 000 – 12 000 000 Da, más preferiblemente 7 000 000 – 10 000 000 Da. Puede tener una densidad de carga de 0.2 – 2.5 meq/g, preferiblemente 0.5 – 1.5 meq/g, más preferiblemente 0.7 – 1.2 meq/g.

La pasta en suspensión que comprende fibras de celulosa se puede obtener utilizando composición de fabricación procedente de pulpación kraft, pulpación quimiotermomecánica (CTM, por sus siglas en inglés) o repulpación de fibras recicladas.

Un producto de papel o cartón puede comprender al menos una primera capa superficial, una capa intermedia y una segunda capa superficial, que estén unidas entre sí y donde al menos una de las capas comprenda material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procedente de fuentes no leñosas.

El sistema de agente de resistencia que comprende al menos un polímero catiónico y el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se puede añadir a una o varias capas de un producto de papel o cartón usando la técnica multicapa descrita en el documento WO 2014/029917.

Experimental

Algunas realizaciones de la presente invención se describen en los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplo 1: Producción de celulosa parenquimatosa fibrilada a base de pulpa de patata o de pulpa de remolacha azucarera

Extracción por lotes seguida de fibrilación:

Se purificó pulpa de patata concentrada de una fábrica de almidón en un lavado con agua o lejía. Aquí, la pulpa de patata se llevó a una suspensión de 25 g/L y se calentó a 60 – 90 °C. Como alternativa, se lavó primero en lejía pulpa de remolacha azucarera comprimida con un contenido en sólidos del 26% en peso de una fábrica de azúcar. Aquí, la pulpa se llevó a una suspensión de 25 g de sólidos/L y se calentó a 70 – 80 °C. A continuación, tanto para la patata como para la remolacha azucarera, se añadió NaOH agitando suavemente. Durante este tiempo, los recortes de patata/remolacha azucarera hidratados perdieron su morfología similar a la de un sólido y se descompusieron en una masa viscosa de color marrón oscuro. Después de 120 minutos de agitación, la reacción se enfrió y, opcionalmente, se filtró a través de un tamiz de acero con un tamaño de poro de 0,25 mm. La masa de patata celulósica de color gris claro lavada con lejía se lavó adicionalmente con abundantes cantidades de agua. El material obtenido se dispersó en agua y se fibriló utilizando un molino u homogeneizador de alta velocidad con un pH de 8 – 10. La materia prima, los parámetros de extracción y el método de fibrilación para las diferentes muestras fueron los siguientes:

MFC de referencia: MFC de origen leñoso producida mediante homogeneización, utilizada como referencia y producida de acuerdo con el documento WO 2015/166141.

MFC 35: La muestra era patata deshidratada de extracción neutra, extraída con un pH constante de 7. La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m., previo lavado del producto con abundantes cantidades agua. La muestra contiene 4 ppm de biocida.

MFC 37: La muestra era patata seca extraída en base, extraída con una concentración constante de NaOH de 0.05 M. La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m., previo lavado del producto con abundantes cantidades de agua. La muestra contiene 4 ppm de biocida.

MFC 38: La muestra era patata seca extraída en base, extraída con una concentración constante de NaOH de 0.05 M. La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m., previo lavado del producto con abundantes cantidades de agua. La muestra contiene 4 ppm de biocida.

MFC 41: La muestra era remolacha azucarera peletizada extraída en base, extraída con NaOH 0.05 M (4% de sólidos). La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m. La muestra contiene 200 ppm de Fennocide BZ26 como biocida. Contenido de sólidos 3.7%.

5 MFC 42: La muestra era fibra de patata extraída en base, extraída con NaOH 0.05 M (4% de sólidos). La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m. La muestra contiene 200 ppm de Fennocide BZ26 como biocida. Contenido de sólidos 3.4%.

Extracción continua a contracorriente seguida de fibrilación:

10 MFC 43: La muestra era recortes de remolacha azucarera frescos extraídos en base, extraídos usando un reactor de contracorriente. La extracción se realizó añadiendo los recortes a medida que se recibían (24%). Esta muestra se extrajo utilizando un flujo constante de NaOH 0.3 M. A continuación, la muestra se lavó con agua caliente, de nuevo, utilizando el reactor de contracorriente. Después del lavado con agua caliente, el pH de la muestra era 10 y el contenido de sólidos era aproximadamente del 10%. La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m. Después de la fibrilación (4 pases), el contenido de sólidos era aproximadamente del 20%. La muestra contiene 200 ppm de Fennocide BZ26 como biocida. Contenido de sólidos 20.5%.

15 MFC 46: La muestra era recortes de remolacha azucarera frescos extraídos en base, extraídos usando un reactor de contracorriente. La extracción se realizó añadiendo los recortes a medida que se recibían (24%). Esta muestra se extrajo utilizando un flujo constante de NaOH 0.5 M. A continuación, la muestra se lavó con agua caliente, de nuevo, utilizando el reactor de contracorriente. Después del lavado con agua caliente, el pH de la muestra era 10 y el contenido de sólidos era aproximadamente del 10%. La muestra se fibriló con Atrex®, 4 pases a 1800 r.p.m. Después de la fibrilación (4 pases), el contenido de sólidos era aproximadamente del 20%. La muestra contiene 200 ppm de Fennocide BZ26 como biocida. Contenido de sólidos 19.3%.

La información sobre la materia prima, los parámetros de extracción y los métodos de fibrilación están resumidos en la Tabla 1.

25 El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada resultante se caracterizó usando mediciones de turbidez y viscosidad, y los valores característicos están resumidos en la Tabla 2.

Tabla 1 Resumen de la información sobre la materia prima, los parámetros de extracción y los métodos de fibrilación

Muestra	Materia prima / forma	Concentración de NaOH (mol/l)	Método de extracción	Método de fibrilación
MFC 35	Pulpa de remolacha azucarera / pélet seco	0	Lote	Atrex 4 pases, 3.6%
MFC 37	Pulpa de patata / polvo seco	0.05	Lote	Atrex 4 pases, 3.6%
MFC 38	Pulpa de patata / polvo seco	0.05	Lote	Atrex 4 pases, 3.6%
MFC 41	Pulpa de remolacha azucarera / pélet seco	0.05	Lote	Atrex 4 pases, 3.6%
MFC 42	Pulpa de patata / polvo seco	0.05	Lote	Atrex 4 pases, 3.6%
MFC 43	Pulpa de remolacha azucarera / recorte fresco	0.3	Continuo	Atrex 4 pases, 10%
MFC 46	Pulpa de remolacha azucarera / recorte fresco	0.5	Continuo	Atrex 4 pases, 10%

Tabla 2 Resumen de los resultados de turbidez y viscosidad

Muestra	Turbidez (NTU)	Viscosidad 50 r.p.m. (Pas)	Viscosidad 100 r.p.m. (Pas)
MFC 35	188	-	115
MFC 37	175	-	-
MFC 38	249	309	198
CMF 41	402	648	421
MFC 42	189	955	610
CMF 43	229	262	172
CMF 46	268	442	260

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión para evaluar las dimensiones de un producto típico. El material de celulosa parenquimatosa microfibrilada a base de pulpa de patata se muestra en la Figura 1 y el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada a base de pulpa de remolacha azucarera se muestra en la Figura 2.

Ejemplo 2:

Métodos de caracterización

La viscosidad del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se midió con un viscosímetro Brookfield DV3T (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, EE.UU.) equipado con una geometría de paleta (V-72, diámetro 21.67 mm, longitud 43.38 mm). El material se diluyó con agua hasta una concentración de un 1.0% en peso y se agitó durante 10 min antes de degasificar en vacío para eliminar las burbujas de aire atrapadas. La temperatura se ajustó a 20 °C antes de la medición de la viscosidad. La viscosidad de las muestras se midió a velocidades de cizallamiento de 50 y 100 r.p.m.

La turbidez de las dispersiones acuosas diluidas de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se midió con un turbidímetro HACH P2100. El material se diluyó con agua hasta una concentración de un 0.1% en peso y se agitó durante 10 min antes de degasificar en vacío para eliminar las burbujas de aire atrapadas. La temperatura se ajustó a 20 °C antes de la medición de la turbidez, donde se detectó la emisión de luz dispersada por las partículas de una muestra.

Ejemplo 3: Composiciones de resistencia para pastas OCC y Kraft

Se ensayaron tres muestras diferentes de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada como componente para composiciones de resistencia que comprendían también polímeros auxiliares de resistencia sintéticos con pastas OCC ((por sus siglas en inglés, Cartón Corrugado Viejo) y Kraft. Se utilizaron formadores de hojas tanto Dynamic como Rapid Kothen.

Tabla 3 Polímeros de resistencia y retención utilizados en los ensayos

Abreviatura	Nombre comercial	Proveedor	Objetivo
Chem1	Fennobond 3300	Kemira Oyj	Ayuda de resistencia
Chem2	Fennobond 46	Kemira Oyj	Ayuda de resistencia
Chem3	Fennopol K3400P	Kemira Oyj	Químico de retención
Chem4	Fennopol K4230P	Kemira Oyj	Químico de retención
Chem5	Fennosil 320	Kemira Oyj	Químico de retención

ES 2 925 893 T3

Los ensayos dinámicos de los formadores de hojas se realizaron de la siguiente manera:

5 Se fabricaron hojas de papel o cartón con un gramaje aproximado de 100 g/m² utilizando un Dynamic Sheet Former (A.D.F suministrado por Techpap SAS, Francia) con una velocidad de tela de 1400 m/s. La dimensión de la hoja era de 25 x 92 cm y la sequedad de la hoja era del 10 – 15%. La suspensión de pasta se formó en una tina de mezcla y se añadió material de celulosa microfibrilada. La suspensión se mezcló durante 30 segundos, después de lo cual se
10 añadieron otros productos químicos a intervalos de 10 s. Los polímeros de retención, Chem4 con una dosificación de 400 g/tonelada y Chem5 con una dosificación de 320 g/tonelada, se añadieron por último, 20 s y 10 s antes del inicio de la fabricación de hojas. La hoja obtenida se tendió en una prensa de rodillos a 2 bar, se prensó entre papel secante durante 5 minutos a 10 bar en una prensa de planchas. A continuación, la hoja se secó restringida en un secador STFI a 140 °C durante 9 minutos. Las hojas se acondicionaron en una sala climática según ISO 187:1990.

Las propiedades de la hoja se midieron de acuerdo con las normas enumeradas en la Tabla 4.

Tabla 4 Propiedades de la hoja ensayada

Propiedad de la hoja medida	Norma	Unidad
Gramaje	ISO 536:2012	g/m ²
Espesor	ISO 534:2011	µm
Densidad	ISO 534:2011	g/cm ³
Volumen específico	ISO 534:2011	cm ³ /g
Permeabilidad al aire método Bendtsen	ISO 5636-3:2013	ml/min
Índice de tracción CD	ISO1924-3:2005	Nm/g
Índice de absorción de energía de tracción CD	ISO1924-3:2005	Nm/g
Resistencia Z	ISO 15754:2009	KPa
Resistencia al estallido	ISO 2759:2014	KPa
Ensayo de compresión en tramo corto (SCT, por sus siglas en inglés)	ISO 9895:2008	Nm/g

Los resultados obtenidos están resumidos en las Tablas 5 y 6. La dosificación de Chem1 se indica en kg/tonelada.

Tabla 5 Resultados para composición de fabricación que comprende pasta OCC. KP1 a KP14 no son según la invención.

	Formulación, orden de adición	Dosis de Chem1 [kg/ton]	Volumen específico	Densidad	Gramaje	Índice de tracción (CD)	SCT (CD)	Estallido (kPa)	Índice de absorción de energía de tracción (CD) J/kg	Permeabilidad al aire
KP1 Ref.	Chem4 + Chem5	-	1.56	0.64	90.06	18.48	1.28	209.142	257.73	177.00
KP3	Chem1	0.5	1.59	0.63	91.47	18.91	1.39	220.489	277.30	186.17
KP4	Chem1	0.9	1.57	0.64	91.87	19.72	1.43	225.947	266.87	166.67
KP5	Chem1	1.25	1.56	0.64	91.23	20.10	1.50	238.602	279.03	152.33
KP6	MFC42 + Chem1	0.1	1.55	0.64	92.39	20.34	1.47	220.347	258.20	113.00
KP7	MFC42 + Chem1	0.3	1.56	0.64	91.10	20.58	1.44	229.513	266.41	115.17
KP8	MFC42 + Chem1	0.5	1.55	0.65	92.67	21.02	1.50	241.478	275.32	113.17
KP9	MFC41 + Chem1	0.5	1.54	0.65	93.72	20.42	1.53	233.097	267.52	105.58
KP10	MFC41 + Chem1	1	1.53	0.65	93.13	20.78	1.55	240.025	257.65	100.27
KP11	MFC41 + Chem1	1.5	1.53	0.66	95.53	21.24	1.61	244.868	283.32	90.78
KP12	MFC43 + Chem1	1	1.53	0.65	93.29	20.25	1.54	244.878	327.02	118.67
KP13	MFC43 + Chem1	1.5	1.54	0.65	93.54	22.42	1.63	250.261	304.74	110.83
KP14	MFC43 + Chem1	2	1.53	0.65	93.32	22.65	1.63	246.572	356.67	104.28

Tabla 6 Resultados para composición de fabricación que comprende pasta Kraft. KP1 a KP14 no son según la invención.

	Formulación, orden de adición	Dosis de Chem1 [kg/ton]	Volumen específico	Densidad	Gramaje	Índice de tracción (CD)	SCT (CD)	Estallido (kPa)	Índice de absorción de energía de tracción (CD) J/kg	Permeabilidad al aire
KP1 Ref.	Chem4 + Chem5	-	1.44	0.69	96.79	43.97	2.52	526.931	706.67	206.33
KP3	Chem1	0.5	1.44	0.69	98.26	47.66	2.71	557.644	890.10	172.67
KP4	Chem1	0.9	1.42	0.71	100.97	50.67	2.82	586.580	943.34	149.50
KP5	Chem1	1.25	1.43	0.70	100.36	51.26	2.84	614.527	957.00	159.17
KP6	MFC42 + Chem1	0.1	1.44	0.70	99.99	48.82	2.77	598.092	832.06	129.33
KP7	MFC42 + Chem1	0.3	1.43	0.70	99.43	50.59	2.71	611.063	909.70	112.95
KP8	MFC42 + Chem1	0.5	1.43	0.70	98.86	51.30	2.75	590.799	945.06	123.92
KP9	MFC41 + Chem1	0.5	1.38	0.73	102.34	48.76	2.90	612.385	909.53	91.88
KP10	MFC41 + Chem1	1	1.39	0.72	101.99	49.23	2.98	605.866	866.32	95.97
KP11	MFC41 + Chem1	1.5	1.39	0.72	101.76	51.24	3.06	640.495	878.52	82.70
KP12	MFC43 + Chem1	1	1.40	0.71	101.09	51.31	2.99	599.390	870.42	89.32
KP13	MFC43 + Chem1	1.5	1.40	0.72	103.24	51.74	2.82	626.951	964.08	96.30
KP14	MFC43 + Chem1	2	1.43	0.70	100.96	57.15	3.14	645.812	1113.72	71.68

Los ensayos de formación de hojas Rapid Kothen se realizaron de la siguiente manera:

- 5 Se formaron hojas de ensayo con un formador de hojas Rapid Kothen de acuerdo con la norma ISO 5269/2. La suspensión de pasta se agitó a una velocidad de agitación constante. Se añadieron a la suspensión material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, dosis de 20 kg/t, y un polímero catiónico sintético. Se agitó la composición de fabricación a 1000 r.p.m. con un mezclador de hélice. Todas las hojas se secaron en un secador de vacío durante 5

ES 2 925 893 T3

min a una presión de 1000 mbar y una temperatura de 92 °C. Después del secado, las hojas se preconditionaron durante 24 h a 23 °C con una humedad relativa del 50%. El peso base de la hoja era de 100 g/m² en estado climatizado. El peso base se ajustó mediante una dosificación de polímero de retención de 100 g/t para pasta kraft y 300 g/t para OCC, para mantener la retención constante.

5 Los resultados están resumidos en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7 Resultados de ensayo de hoja Rapid Kothen para composición de fabricación OCC. KP1 a KP7 no son según la invención.

	Formulación, orden de adición	Dosificación Chem1/Chem2	Volumen específico	Densidad	Gramaje	Índice de tracción	Resistencia Z	SCT	Estallido (kPa)	Índice de absorción de energía de tracción J/kg	Permeabilidad al aire
KP1 Ref.	Chem3	-	1.66	0.60	97.38	26.74	586.4	1.89	157.370	319.84	359.00
KP2 Ref.	Chem1 + Chem3	1.5	1.63	0.61	99.88	27.84	633.0	1.99	172.038	343.56	382.50
KP3 Ref.	Chem1 + Chem3	3	1.64	0.61	101.34	29.33	644.3	2.13	170.767	399.92	364.24
KP6 Ref.	Chem2 + Chem3	1.5	1.60	0.63	100.64	27.85	619.7	2.03	175.741	365.72	290.50
KP7 Ref.	Chem2 + Chem3	3	1.61	0.62	99.67	29.30	636.7	2.14	174.800	389.81	295.50
KP8	Chem1 + MFC41 + Chem3	1.5	1.60	0.62	102.18	30.85	608.0	2.16	180.983	436.65	202.75
KP9	Chem1 + MFC41 + Chem3	3	1.65	0.61	102.60	29.85	663.6	2.24	193.854	396.37	214.75
KP12	Chem2 + MFC41 + Chem3	1.5	1.62	0.62	99.91	28.38	627.8	2.11	183.433	386.70	200.75
KP13	Chem2 +	3	1.59	0.63	99.54	29.34	638.5	2.18	188.313	381.51	191.75

	MFC41 + Chem3										
KP14	Chem1 + MFC42 + Chem3	1.5	1.62	0.62	101.94	28.99	626.2	2.24	186.599	392.86	213.75
KP15	Chem1 + MFC42 + Chem.3	3	1.60	0.62	103.43	30.94	688.2	2.29	188.590	440.73	227.25
KP18	Chem2 + MFC42 + Chem3	1.5	1.59	0.63	100.07	29.63	636.3	2.09	179.823	419.41	200.75
KP19	Chem2 + MFC42 + Chem3	3	1.60	0.63	100.23	29.88	658.1	2.17	195.299	390.23	197.50
KP20	MFC41 + Chem1 + Chem3	1.5	1.59	0.63	101.91	28.91	636.5	2.14	186.014	370.07	219.00
KP21	MFC41 + Chem1 + Chem3	3	1.59	0.63	98.49	30.69	675.1	2.11	201.887	450.35	247.50

Tabla 8 Resultados de ensayo de hoja Rapid Kothen para composición de fabricación Kraft. KP1 a KP7 no son según la invención.

	Formulación, orden de adición	Dosificación Chem1/Chem2	Volumen específico	Densidad	Gramaje	Índice de tracción	Resistencia Z	SCT	Estallido (kPa)	Índice de absorción de energía de tracción J/kg	Permeabilidad al aire
KP1	Chem3	-	1.61	0.62	97.52	69.77	778.7	3.43	559.077	1236.288	469.00
KP2	Chem1 + Chem3	1.5	1.54	0.65	98.40	74.61	839.5	3.50	564.575	1392.813	528.50
KP3	Chem1 + Chem3	3	1.55	0.64	98.85	81.68	843.9	3.75	576.244	1646.625	651.25
KP6	Chem2 + Chem3	1.5	1.54	0.65	100.94	72.22	788.0	3.57	602.963	1267.589	438.00
KP7	Chem2 + Chem3	3	1.52	0.66	101.28	77.35	802.7	3.52	583.539	1532.619	486.50
KP8	Chem1 + MFC42+ Chem 3	1.5	1.54	0.65	103.18	70.41	793.5	3.73	589.173	1228.992	319.75
KP9	Chem1 + MFC42 + Chem3	3	1.56	0.64	102.33	74.73	802.2	3.45	612.693	1488.168	373.75
KP12	Chem2 + MFC42 + Chem3	1.5	1.53	0.66	99.77	75.57	811.4	3.55	571.593	1487.542	326.00
KP13	Chem2 + MFC42 + Chem3	3	1.52	0.66	100.59	80.75	831.8	3.67	612.522	1627.861	316.00
KP14	MFC42 + Chem1 + Chem3	1.5	1.53	0.65	97.39	76.82	852.7	3.64	563.274	1526.204	342.00
KP15	MFC42 + Chem1 + Chem3	3	1.54	0.65	98.61	79.80		3.64	615.129	1561.072	417.50

Ejemplo 4: Rendimiento de la composición de resistencia que comprende material de celulosa parenquimatosa microfibrilada

5 El rendimiento de la composición de resistencia que comprende material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se comparó con una composición de resistencia de referencia que comprende celulosa microfibrilada de origen leñoso. Se formaron hojas de ensayo de acuerdo con el procedimiento Rapid Kothen, como se describió anteriormente y utilizando composición de fabricación OCC. La cantidad de polímero catiónico (Chem1, Chem2) en la composición de resistencia fue de 3 kg/t de pasta. La cantidad de polímero de retención (Chem3) fue de 300 g/t de pasta.

Los resultados están resumidos en la Tabla 9.

Tabla 9 Resultados de Ejemplo 4. Los ensayos nros. 1 y 5 no son según la invención.

Ensayo nro.	Formulación, orden de adición	Volumen específico	Densidad	Gramaje		Índice de tracción	Resistencia Z	SCT	Estallido	Cenizas	Permeabilidad al aire
1	Chem3	1.66	0.60	99,92		26.04	548.2	1.86	236.72	17.4	369.8
2	Chem1 + Chem3	1.65	0.60	101,62		27.43	583.1	2.01	259.20	17.6	437.3
3	Chem2 + Chem3	1.65	0.61	99,98		28.49	593.0	2.03	267.99	17.2	342.3
4	Chem1 + RefMFC+ Chem3	1.67	0.60	101,43		30.58	595.1	2.17	305.14	16.6	268.0
5	Chem2 + RefMFC+ Chem3	1.69	0.59	99,93		31.08	622.9	2.14	301.80	16.5	257.5
6	Chem1 + MFC38+ Chem3	1.66	0.60	98,30		31.63	624.0	2.16	320.99	17.6	235.8
7	Chem2 + MFC38+ Chem3	1.61	0.62	100,77		32.17	645.9	2.24	313.75	17.0	197.5

A partir de estos resultados puede verse que la composición de resistencia según la presente invención y que comprende material de celulosa parenquimatosa microfibrilada proporcionó una mayor mejora especialmente en la resistencia Z y los valores de estallido en comparación con la referencia.

5 Ejemplo 5 (no según la invención): Rendimiento de la composición de resistencia que comprende material de celulosa parenquimatosa microfibrilada

10 El rendimiento de una composición de resistencia que comprende polímero sintético catiónico y material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se ensayó en una máquina de papel piloto usando una composición de fabricación de fibra reciclada seca. El sistema de resistencia comprendía celulosa parenquimatosa microfibrilada añadida en una cantidad de 20 kg/tonelada de pasta seca y polímero catiónico Chem2, como se define anteriormente, añadido en una cantidad de 3 kg/tonelada de pasta seca.

La pasta en suspensión utilizada para el ensayo se preparó como sigue: Se trituraron aproximadamente 75 kg de papel seco en 3 m³ agua del grifo local, temperatura 8 – 10 °C.

15 Las condiciones de agua blanca objetivo fueron: conductividad: 8000 mS/cm, nivel de calcio 800 ppm Ca²⁺, nivel de carga: 1500 meq/l.

20 Los niveles de basura aniónica en la pasta en suspensión se ajustaron mediante la adición de propionato de calcio (Caldic, Espoo, Finlandia), Na₂SO₄ (Algol, Espoo, Finlandia) y carboximetilcelulosa aniónica Staflo Exlo (Akzo Nobel, Gotemburgo, Suecia). Estas adiciones se realizaron a la pasta de la siguiente manera: primero se añaden 3.72 g/l de propionato de calcio para alcanzar una conductividad de 3500 mS/cm, a lo que sigue la adición de 4.67 g/l de Na₂SO₄ y 3.5 mg/l de carboximetilcelulosa, por este orden.

La pasta en suspensión de papel preparada se sometió a mezcla, bombeo y una refinación suave (similar a una etapa de despastillado) con una consistencia de alimentación del 2.25% en peso en un refinador Esser-Wysch 13A, 4.4 kWh/t.

25 La pasta en suspensión se alimentó a una máquina de papel piloto y se diluyó hasta la consistencia de la caja de entrada con agua blanca. El volumen del agua blanca fue de aproximadamente 8.5 m³ por lote pulpado de la siguiente manera: desintegrador 2 m³; cuatro tinajas de mezcla 5 m³; circulación de agua blanca aproximadamente 1.5 m³. La pasta en suspensión producida se transformó en una banda sobre la tela, a una velocidad de 30 m/min, mientras pasaba por cuatro cajas de vacío, un rodillo de vacío y dos líneas de tangencia, 50 MPa y 70 MPa y 11 cilindros de secado con un efecto medio de 120 kW a una tasa de producción de aproximadamente 90 kg/h.

30 Los resultados del Ejemplo 5 están resumidos en la Tabla 10.

Tabla 10 Mejora de la resistencia medida en%.

	CHEM 2	MFC	CHEM 2 + MFC
Índice de tracción, GM,%	-2	6	8
Índice TEA, GM,%	4	14	20
Índice SCT, GM,%	2	6	7
Índice de estallido,%	0	5	7
Índice CMT30 MD,%	-5	0	2
Resistencia Z,%	5	12	11

REIVINDICACIONES

1. Método para producir papel, cartón o similares, que comprende

- obtener una pasta en suspensión espesa que comprende fibras de celulosa,
- formar una banda fibrosa,

5 - secar la banda fibrosa,

caracterizado por

- añadir la pasta en suspensión espesa de un sistema de agente de resistencia, que comprende

- al menos un polímero sintético catiónico o un polímero natural catiónico, o su mezcla, y

10 - material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procedente de vegetales, siendo la longitud de las microfibrillas en el material de celulosa de 1 – 200 µm y el diámetro de las microfibrillas individuales de 2 – 200 nm,

en una cantidad tal que el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se añada en una cantidad de 5 – 70 kg, indicada como seco por tonelada de sólidos secos de la pasta en suspensión de fibra, y

15 - añadir un polímero de retención catiónico a la pasta en suspensión después de la adición del sistema de agente de fuerza, siendo el polímero de retención catiónico poliacrilamida catiónica que tiene un peso molecular medio de 4 000 000 - 18 000 000 Da.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada procede de vegetales seleccionados entre pulpa de remolacha azucarera, pulpa de patata, pulpa de mandioca, batata; y mezclas de los mismos.

20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se obtiene por tratamiento mecánico, tal como homogeneización, sin etapas de tratamiento anteriores, seleccionadas entre oxidación, extracción y/o lavado.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2 o 3, **caracterizado por que** el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada tiene

25 - una viscosidad Brookfield de al menos 10 Pas, preferiblemente de al menos 100 Pas, medida a una concentración de un 1.0% en peso a una velocidad de cizallamiento de 100 r.p.m., y/o

- un valor de turbidez inferior a 1000 NTU, preferiblemente en el intervalo de 100 – 700 NTU, medido a una concentración de un 0.1% en peso, y/o

30 - una carga neta en el intervalo de -0.001 - -1.99 meq/g, preferiblemente -0.01 – -1.50 meq/g, más preferiblemente -0.05 – -1.0 meq/g, con un pH de 7.5.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 4 anteriores, **caracterizado por que** la viscosidad Brookfield del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada está en el intervalo de 500 – 2000 Pas, preferiblemente 800 – 1400 Pas, más preferiblemente 900 – 1300 Pas.

35 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 5 anteriores, **caracterizado por que** la turbidez del material de celulosa parenquimatosa microfibrilada puede estar en el intervalo de 375 – 525 NTU, preferiblemente 490 – 510 NTU.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6 anteriores, **caracterizado por** la adición del sistema de agente de resistencia en una cantidad tal que el material de celulosa parenquimatosa microfibrilada se añada en una cantidad de 10 – 50 kg, aun más preferiblemente 15 – 50 kg, indicada como seco por tonelada de sólidos secos de la pasta en suspensión de fibra.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 anteriores, **caracterizado por que** el sistema de agente de resistencia comprende un 50 – 99.9% en peso, preferiblemente un 70 – 99.9% en peso, más preferiblemente un 80 – 99.5% en peso, aún más preferiblemente un 85 - 90% en peso, de material de celulosa parenquimatosa microfibrilada, calculado a partir del contenido de sólidos secos.

45 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 8 anteriores, **caracterizado por que** el sistema de agente de resistencia comprende un polímero natural catiónico, que se selecciona de un grupo que consiste en almidón catiónico o anfótero, y cualquier mezcla de los mismos.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 9 anteriores, **caracterizado por que** el agente de resistencia

- es un polímero sintético catiónico seleccionado entre poliacrilamida catiónica (C-PAM), poliacrilamida glioxalada (G-PAM), poliacrilamida anfótera, cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC), amida poliacrítica (PAAE), polivinilamina (PVAm), polietilenimina (PEI) o una mezcla de dos o más de estos polímeros, estando el peso molecular medio del polímero sintético preferiblemente en el intervalo de 100 000 – 20 000 000 g/mol, típicamente 300 000 – 8 000 000 g/mol, más típicamente 300 000 – 1 500 000 g/mol.
- 5
11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el polímero sintético es un polímero sintético catiónico que tiene una densidad de carga de 0.5 – 2 meq/g, preferiblemente 0.3 – 1.9 meq/g, más preferiblemente 0.4 – 1.35 meq/g.
- 10
12. Método según las reivindicaciones 10 – 11 anteriores, **caracterizado por que** el polímero sintético es un polímero sintético catiónico que es un copolímero de metacrilamida o acrilamida y al menos un monómero catiónico.
13. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polímero de retención catiónico es poliacrilamida catiónica que tiene un peso molecular medio de 4 000 000 – 12 000 000 Da, más preferiblemente 7 000 000 – 10 000 000 Da, y/o que tiene una densidad de carga de 0.2 – 2.5 meq/g, preferiblemente 0.5 – 1.5 meq/g, más preferiblemente 0.7 – 1.2 meq/g.
- 15
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 13, **caracterizado por que** la pasta en suspensión que comprende fibras de celulosa se obtiene mediante el uso de composición de fabricación procedente de pulpación kraft, pulpación quimiotermomecánica o repulpación de fibras recicladas.

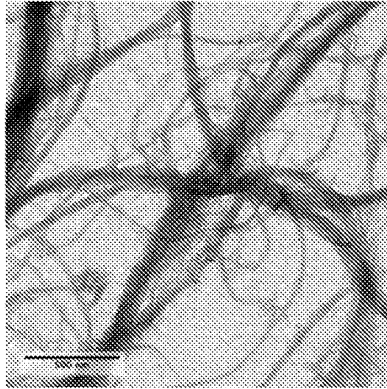


Fig. 1

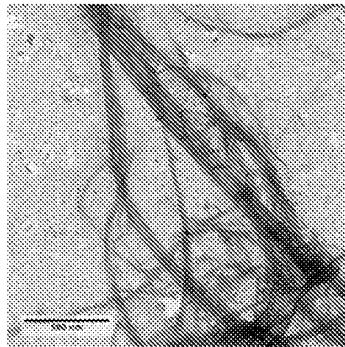


Fig. 2