

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 466**

51 Int. Cl.:

D21C 5/00 (2006.01)

D21C 5/02 (2006.01)

D21H 11/14 (2006.01)

D21H 21/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2016 PCT/FI2016/050583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017 WO17032927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2016 E 16760116 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2020 EP 3341521**

54 Título: **Un método para tratar el almidón en procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón**

30 Prioridad:

27.08.2015 FI 20155612

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HIETANIEMI, MATTI;
EKMAN, JAAKKO;
KARPPI, ASKO y
KOLARI, MARKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 833 466 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

Un método para tratar el almidón en procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón

La presente invención se refiere a un método para tratar almidón en procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación independiente presentada a continuación.

5 Como materia prima para fabricar papel o cartón comúnmente se usa un material reciclado constituido por fibras. El material reciclado constituido por fibras comprende, además de las fibras, varias otras sustancias. Normalmente, el material reciclado constituido por fibras comprende almidón, que tiene un peso molecular bajo. Este almidón se origina típicamente en el apresto de la superficie del papel o cartón, y se retiene mal en las fibras ya que normalmente no tiene carga. También puede haber pequeñas cantidades de almidones con cargas catiónicas y aniónicas. Debido a su
10 pequeño tamaño, el almidón tampoco se separa eficazmente en el cribado. Así, el almidón de bajo peso molecular permanece en la circulación de agua de los procedimientos de fabricación de pasta papelera y papel o se elimina junto con el efluente del tamiz al tratamiento de aguas residuales. En la circulación del agua, el almidón aumenta el riesgo de crecimiento microbiano, ya que es una sustancia nutritiva adecuada para varios microbios. Los microbios pueden afectar tanto al funcionamiento de la química de la fabricación de papel como a la calidad del producto final. La alta
15 actividad microbiana puede reducir el pH y tener un marcado efecto en la química del acabado vía húmeda. La alta actividad microbiana también puede crear olores fuertes que pueden ser una molestia o incluso un peligro para el personal operativo, y también destructivos para la calidad del producto en los grados de empaquetamiento. La formación de limo, biopelículas en las superficies de los depósitos y los marcos de las máquinas produce defectos en el papel, tales como manchas y agujeros, o roturas de la banda cuando se desprenden grumos de limo. En el
20 tratamiento de aguas residuales, el almidón de bajo peso molecular aumenta la carga de DQO del agua a tratar y, por lo tanto, aumenta los costos de tratamiento de aguas residuales.

La cantidad de almidón de bajo peso molecular en el material reciclado constituido por fibras puede ser relativamente alta, por ejemplo, del 1 al 6% del peso total de la fibra reciclada. Cuando el almidón se pierde en la circulación del agua durante el procedimiento de preparación de la pasta papelera, el rendimiento del procedimiento disminuye
25 naturalmente. Por tanto, un procedimiento que evite el enriquecimiento de almidón en la circulación del agua y ayude a su retención en las fibras recicladas proporcionaría numerosas ventajas.

La amilasa es una enzima que cataliza la degradación del almidón. Es producida por muchos microorganismos, tanto hongos como bacterias. Como se describió anteriormente, las aguas de proceso en los procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón pueden contener varios microorganismos capaces de utilizar almidón como nutriente.
30 Los microbios en crecimiento excretan enzimas amilasa en su entorno y la enzima amilasa escinde el almidón en monosacáridos, que los microbios pueden luego metabolizar dentro de las células microbianas. El crecimiento microbiano se evita típicamente añadiendo biocidas a las aguas de proceso de los procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón.

Anteriormente se conocía el uso de composiciones biocidas que combinan iones Zn con uno o más biocidas para impedir o reducir la degradación del almidón en los procedimientos de fabricación de papel, pasta papelera o cartón, como se presenta en la memoria descriptiva WO2013/045638. Sin embargo, dado que el almidón no cargado se retiene mal en las fibras, el almidón protegido de la degradación podría terminar en el flujo de aguas residuales donde
35 aumenta la carga de DQO del agua residual a tratar.

La publicación WO2013/026578 describe un método para fabricar papel o cartón, método en el cual un material celulósico en un medio acuoso que contiene almidón se trata con uno o más biocidas para reducir la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico y para disminuir el consumo de polímeros que proporcionan
40 resistencia en seco y/o en húmedo para lograr la resistencia en seco deseada del papel o cartón.

La publicación WO2013/124542 describe un método para fabricar papel o cartón, método en el cual se puede aglomerar un almidón de bajo peso molecular en la pasta papelera reciclada mediante la adición de un agente coagulante seguido de la adición de un agente floculante.
45

La publicación WO2012/025228 describe un método para tratar almidón en procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón, método en el cual se evita que el almidón se degrade microbiológicamente añadiendo biocidas y luego el almidón se fija a las fibras añadiendo un polímero catiónico.

Es un objeto de la presente invención reducir o incluso eliminar los problemas mencionados anteriormente que aparecen en la técnica anterior.
50

El objeto de la invención es proporcionar un método para tratar el almidón en los procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón, método que hace posible tanto la conservación como la retención del almidón, es decir, la degradación del almidón se puede impedir eficazmente y se puede mejorar de manera eficiente la retención del almidón protegido de la degradación.

Es especialmente un objeto de la presente invención proporcionar un método con el cual se mejora la retención de almidón, especialmente almidón de bajo peso molecular, cuando se usa fibra reciclada como materia prima.
55

Otro objeto de la invención es proporcionar un método con el cual la cantidad de almidón, especialmente almidón de bajo peso molecular, puede reducirse en la circulación del agua cuando se convierte en pasta papelera un material reciclado constituido por fibras.

5 Para lograr, entre otros, los objetos presentados anteriormente, la invención se caracteriza por lo que se presenta en las partes caracterizadoras de las reivindicaciones independientes adjuntas.

Algunas realizaciones preferidas de la invención se describirán en las otras reivindicaciones.

10 Un método típico de acuerdo con la invención para el tratamiento del almidón en procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón, procedimientos en los que como materia prima se utiliza un material reciclado constituido por fibras en donde el material reciclado constituido por fibras, tales como papel, cartón y/o papel estropeado, se convierte en pasta papelera en una batidora industrial (en inglés, "pulper") y se obtiene un flujo de pasta papelera que comprende una fase acuosa y al menos fibras recicladas y almidón disperso en la fase acuosa, método que al menos comprende las siguientes etapas:

- Añadir, al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón, un inhibidor de la enzima amilasa que comprende iones zinc y/o al menos un biocida para impedir la degradación del almidón, y
- 15 - Añadir una poliacrilamida anfótera, obtenida por copolimerización de (met)acrilamida con monómeros catiónicos y aniónicos, poliacrilamida anfótera que tiene un peso molecular promedio en masa en el intervalo de 1500000-12000000 g/mol, al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón para unir almidón a las fibras.

20 El método según la invención se basa en que, en primer lugar, se impide la degradación del almidón mediante el uso de un inhibidor de la enzima amilasa y/o un biocida, y en segundo lugar se mejora la retención del almidón protegido añadiendo un polímero anfótero que comprende monómeros catiónicos y aniónicos a un flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón. Ahora, se ha encontrado que el polímero anfótero presentado actúa eficazmente cuando se ha añadido a pasta papelera o a un flujo de proceso que contiene almidón en combinación con un inhibidor de la enzima amilasa y/o uno o más biocidas. Especialmente el almidón de bajo peso molecular en la pasta papelera reciclada se puede aglomerar mediante la adición de dicho polímero anfótero para formar aglomerados que son lo suficientemente grandes para ser retenidos en las fibras o en la banda formada. Además, los aglomerados formados con dicho polímero anfótero tienen cargas superficiales que ayudan a su retención sobre las fibras. La retención de almidón en las fibras puede mejorarse aún más añadiendo un coagulante catiónico con el polímero anfótero al flujo de pasta papelera o al flujo de proceso. También se encuentra que la combinación presentada proporciona mejoras inesperadas en la resistencia en seco del papel o cartón. Cuando se mejora la retención de almidón en las fibras, también se puede mejorar la procesabilidad y la deshidratación de la producción de papel. Se ha observado que la cantidad de almidón en el agua de proceso en circulación se reduce claramente cuando se realizan dichas adiciones de inhibidor de la enzima amilasa y/o biocidas con la adición de un polímero anfótero de acuerdo con la presente invención. Además, el rendimiento global del procedimiento mejora cuando se puede retener más almidón del material reciclado constituido por fibras en las fibras y, en consecuencia, en el cartón o la banda de papel formados. Por lo tanto, la combinación presentada disminuye la necesidad de agregar almidón nuevo al proceso y también disminuye la carga de DQO del agua residual a tratar.

40 Cuando se inhibe sustancialmente la degradación del almidón y se mejora la retención utilizando el método según la invención, también se mejorarán las propiedades de resistencia del papel o cartón formado. Hay muchos beneficios posibles como resultado de la resistencia mejorada, p. ej., disminución del consumo de energía en el refino sin perder resistencia, disminución del peso base (g/m²) de papel o cartón manteniendo la misma resistencia y permitiendo un mayor uso del material reciclado constituido por fibras en el producto terminado. Además, es posible utilizar un material constituido por fibras de menor calidad que, por supuesto, reduce los costes de material. Además, se puede reducir la cantidad de almidón de apresto de superficies a añadir y, por tanto, también se puede aumentar la velocidad de producción de la máquina de papel o cartón debido a la menor necesidad de secado.

Método típico según una realización de la presente invención para la fabricación de papel, tisú, cartón o similar, utilizando un material reciclado constituido por fibras como materia prima, método que comprende las siguientes etapas:

- 50 - Convertir en pasta papelera un material reciclado constituido por fibras, tal como papel reciclado, cartón o similar y/o papel estropeado, en una batidora industrial y obtener un flujo de pasta papelera que comprende una fase acuosa y al menos fibras recicladas y almidón disperso en la fase acuosa;
- Añadir, al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón, un inhibidor de la enzima amilasa que comprende iones de zinc y/o al menos un biocida;
- 55 - Añadir una poliacrilamida anfótera al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón;
- Permitir que la poliacrilamida anfótera interactúe con el almidón y formar opcionalmente agregados; y

- Añadir al menos un coagulante catiónico, después de la adición de la poliacrilamida anfótera, a cualquier flujo, que comprenda poliacrilamida anfótera interactuada, y formar un flujo tratado con almidón que comprende aglomerado(s);
- Retener al menos parte de dichos agregados y/o dichos aglomerados en las fibras o en una tela, que se forma.

5 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el valor de DQO del flujo tratado se reduce en al menos 5%, preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%, del valor de DQO del flujo acuoso de proceso antes de la adición de dicho polímero anfótero en combinación con el inhibidor de la enzima amilasa y/o al menos un biocida, cuando el valor de DQO se mide a partir del filtrado de dicho flujo de proceso.

10 En esta solicitud, material reciclado constituido por fibras se refiere a papel reciclado y/o cartón reciclado o similar, que comprende fibras y almidón, opcionalmente también otros constituyentes. El material reciclado constituido por fibras también se refiere a papel estropeado, que se origina en cualquier etapa de la fabricación del papel o cartón como material rechazado. Se entiende que la pasta papelera y el flujo de pasta papelera comprenden una fase acuosa y una fase de material sólido, que incluye fibras y otros posibles sólidos.

15 En el método según la invención, el almidón se origina principalmente a partir del material reciclado constituido por fibras.

En una realización típica de la invención, el almidón es un almidón de bajo peso molecular. En esta solicitud, las expresiones "almidón bajo molecular", "almidón de bajo peso molecular" y "almidón que tiene un bajo peso molecular" son intercambiables y se utilizan como sinónimos entre sí. El almidón de bajo peso molecular en la pasta papelera reciclada se origina normalmente a partir del apresto de la superficie, y típicamente es almidón oxidado, almidón modificado con ácidos, almidón modificado con enzimas o almidón modificado térmicamente, cuando el almidón se ha degradado de una manera controlada teniendo un peso molecular deseado. El almidón de bajo peso molecular puede ser, por ejemplo, almidón de superficie oxidada que tiene un promedio en peso en el intervalo de 100000-5000000 g/mol, más típicamente 200000-4000000 g/mol. Alternativamente, el almidón de bajo peso molecular puede ser un almidón de superficie modificada con un ácido o una enzima que tiene un promedio en peso en el intervalo de 30000-3000000 g/mol, más típicamente 40000-2000000 g/mol. Normalmente, la pasta papelera, que se obtiene convirtiendo en pasta papelera un material reciclado constituido por fibras, comprende almidón de bajo peso molecular de diferentes fuentes. Esto significa que el almidón de bajo peso molecular en el procedimiento actualmente descrito puede comprender almidón con superficie oxidada, así como almidón con superficie modificada con un ácido, modificada con una enzima y/o almidón modificado térmicamente.

30 Los almidones para apresto de superficies pueden especificarse basándose en la viscosidad del almidón cocido, estando los valores de viscosidad típicos entre 15 y 400 mPas, más típicamente entre 20 y 300 mPas a 70°C con una concentración del 10%. Las densidades de carga de los almidones modificados con enzimas son muy bajas, estando bastante cerca de cero a pH 7, p. ej., entre -0,05-0 meq/g de almidón absoluto. Los almidones oxidados son típicamente más aniónicos en comparación con los almidones modificados con enzimas, siendo aproximadamente -0,3 - -0,01 meq/g, más típicamente aproximadamente -0,2--0,02 meq/g calculado de almidón absoluto.

Según la invención, el inhibidor de la enzima amilasa comprende iones zinc. La fuente de los iones zinc puede ser un compuesto de zinc inorgánico u orgánico, en particular una sal de zinc inorgánica u orgánica. Preferiblemente, la fuente de iones de zinc se selecciona de ZnBr₂, ZnCl₂, ZnF₂, ZnI₂, ZnO, Zn(OH)₂, ZnS, ZnSe, ZnTe, Zn₃N₂, Zn₃P₂, Zn₃As₂, Zn₃Sb₂, ZnO₂, ZnH₂, ZnC₂, ZnCO₃, Zn(NO₃)₂, Zn(ClO₃)₂, ZnSO₄, Zn₃(PO₄)₂, ZnMoO₄, ZnCrO₄, Zn(AsO₂)₂, Zn(AsO₄)₂, Zn(O₂CCH₃)₂, o zinc metálico, o una combinación de los mismos. Se prefieren las sales de zinc ZnCl₂, ZnBr₂, ZnSO₄ y Zn(O₂CCH₃)₂.

40 La nueva producción de enzima amilasa mediante el crecimiento de microbios se puede impedir mitigando el crecimiento microbiano añadiendo al menos un biocida al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso. El biocida puede ser cualquier biocida adecuado, lo que reduce el número de microbios en el proceso. Según una realización de la invención, el biocida puede ser un biocida oxidante o un biocida no oxidante.

En una realización de la invención, los biocidas no oxidantes pueden incluir glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), compuestos de amonio cuaternario, carbamatos, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, bis(triclorometil)sulfona, 2-bromo-2-nitroestireno, 4,5-dicloro-1,2-ditol-3-ona, 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona, 1,2-bencisotiazlin-3-ona, *orto*-ftaldehído, compuestos de amonio cuaternario (= "quats"), tales como cloruro de *N*-alquildimetilbencilamonio, cloruro de didecildimetilamonio (DDAC) o cloruro de alquendimetiletilamonio, guanidinas, biguanidinas, piritionas, 3-yodopropinil-*N*-butilcarbamato, sales de fosfonio, tales como sulfato de tetraquishidroximetilfosfato (THPS), dazomet, 2-(tiocianometil)benzotiazol, bistiocianato de metileno (MBT) y una combinación de los mismos. Los biocidas no oxidantes preferidos se seleccionan de glutaraldehído, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol), compuestos de amonio cuaternario, carbamatos, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT).

Según una realización de la invención, los biocidas oxidantes pueden incluir un oxidante seleccionado entre cloro, sales alcalinas y alcalinotérreas de hipoclorito, ácido hipocloroso, isocianuratos clorados, bromo, sales alcalinas y

alcalinotérricas de hipobromito, ácido hipobromoso, cloruro de bromo, dióxido de cloro, ozono, peróxido de hidrógeno, peroxi compuestos, tales como ácido peracético, ácido peracético, sales de percarbonato o persulfato, hidantoínas halogenadas, por ej., monohalodimetilhidantoínas tales como monoclorodimetilhidantoína, o dihalodimetilhidantoínas tales como clorobromodimetilhidantoína, monocloroaminas, monobromaminas, dihaloaminas, trihaloaminas, o combinaciones de las mismas. El oxidante puede combinarse con un compuesto de N-hidrógeno opcionalmente sustituido, que puede seleccionarse entre sales de amonio, amoníaco, urea, hidantoína, isotiazolina-1,1-dióxido, etanolamina, pirrolidona, 2-pirrolidona, etilenurea, N-metilolurea, N-metilurea, acetilurea, pirrol, indol, formamida, benzamida, acetamida, imidazolína o morfolina. Los biocidas oxidantes particularmente adecuados pueden incluir sales de amonio que reaccionan con un oxidante, por ejemplo, bromuro de amonio o sulfato de amonio o carbamato de amonio, o cualquier otra sal de amonio, que se hace reaccionar con un oxidante, por ej., hipoclorito, o urea que se hace reaccionar con un oxidante, por ej., hipoclorito. Los biocidas oxidantes preferidos se seleccionan de monocloramina (MCA), dióxido de cloro, ácido peracético (PFA), ácido peracético, sales de alcalinas y alcalinotérricas de hipoclorito y compuestos de N-hidrógeno combinados con un oxidante.

El biocida se usa en una cantidad eficaz para reducir el crecimiento microbiano y posteriormente reducir la producción de nueva enzima amilasa, disminuyendo o impidiendo así la degradación del almidón. Las cantidades que se utilizarán para el inhibidor de la enzima amilasa, tales como los iones de zinc, y el biocida dependen de los flujos de pasta papelera o de proceso que contienen almidón que se van a tratar y del tipo de biocida utilizado.

En una realización de la invención, la fuente de zinc se puede usar en una cantidad que proporcione alrededor de 0,1 a 1000 ppm, preferiblemente alrededor de 1 a 500 ppm, más preferiblemente alrededor de 2 a 100 ppm, e incluso más preferiblemente alrededor de 5 a 20 ppm de iones Zn^{2+} en el flujo de proceso o de pasta papelera a tratar que contiene almidón.

En una realización de la invención, el biocida oxidante se usa preferiblemente en una cantidad para proporcionar una concentración de aproximadamente 0,1 a 100 ppm, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 50 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 15 ppm e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 10 ppm, basada en el contenido de compuesto activo del biocida oxidante en el flujo de proceso o de pasta papelera a tratar que contiene almidón.

De acuerdo con una realización de la invención, el biocida no oxidante se usa preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 1000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 1 a 500 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 5 a 100 ppm, basada en el contenido de compuesto activo del biocida no oxidante en el flujo de proceso o de pasta papelera a tratar que contiene almidón.

En una realización de la invención, tanto el inhibidor de la enzima amilasa como al menos el biocida se añaden a la pasta papelera o al flujo de proceso. Según una forma de realización de la invención, los iones Zn y el biocida oxidante se pueden utilizar en una proporción de aproximadamente 1:1 a 100:1. En una realización preferida, los iones Zn y el biocida oxidante están presentes en una proporción de aproximadamente 1:10 a 100:1, preferiblemente aproximadamente 1:5 a 20:1, más preferiblemente aproximadamente 1:2 a 5:1, basada en los pesos de los componentes. Según una forma de realización de la invención, los iones Zn y el biocida no oxidante se pueden utilizar en una relación de aproximadamente 1:10 a 10:1. En una realización preferida, los iones Zn y el biocida no oxidante están presentes en una proporción de aproximadamente 1:20 a 20:1, preferiblemente de aproximadamente 1:10 a 10:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:5 a 5:1, basada en el peso de los componentes.

La poliácridamida anfótera según la invención comprende al menos monómeros catiónicos y aniónicos. Según una realización de la invención, la poliácridamida anfótera consiste en monómeros catiónicos, aniónicos y no iónicos.

Según la invención, el polímero anfótero es poliácridamida anfótera que se obtiene por copolimerización de acrilamida o metacrilamida junto con monómeros tanto aniónicos como catiónicos. Preferiblemente, la poliácridamida anfótera se obtiene por copolimerización de acrilamida junto con monómeros tanto aniónicos como catiónicos. En el contexto de la presente solicitud, la expresión "poliácridamida anfótera" denota una poliácridamida en la que están presentes tanto grupos catiónicos como aniónicos en una solución acuosa a pH 7.

Según una realización, el peso molecular promedio en masa de la poliácridamida anfótera puede estar en el intervalo de 1000000 a 12000000 g/mol. De acuerdo con una realización típica de la invención, el peso molecular promedio de masa de la poliácridamida anfótera puede estar en el intervalo de 1500000-6000000 g/mol, preferiblemente 2500000-4500000 g/mol, más preferiblemente 2700000-4300000 g/mol. Se ha observado que cuando el peso molecular promedio de la poliácridamida anfótera es superior a 1500000 g/mol, proporciona una buena unión y puenteo entre las fibras. Así, según una realización de la invención, el peso molecular promedio en masa de la poliácridamida anfótera es superior a 1500000 g/mol. Utilizando la poliácridamida anfótera que tiene un peso molecular promedio en masa superior a 1500000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 1500000 a 12000000 g/mol, se consiguen beneficios en el procedimiento de fabricación de papel tales como una mejor retención y drenaje. La poliácridamida anfótera también afecta a la resistencia del papel mejorando la unión del almidón a las fibras. En esta solicitud, el valor del "peso molecular promedio en masa" se usa para describir la magnitud de la longitud de la cadena del polímero. Los valores de peso molecular promedio en masa se calculan a partir de los resultados de la viscosidad intrínseca medidos de una manera conocida en NaCl 1 N a 25°C usando un viscosímetro capilar Ubbelohde. El capilar seleccionado es el

apropiado, y en las mediciones de esta aplicación se utilizó un viscosímetro capilar Ubbelohde con una constante $K = 0,005228$. A continuación, el peso molecular promedio se calcula a partir del resultado de la viscosidad intrínseca de una manera conocida utilizando la ecuación de Mark-Houwink $[\eta] = K \cdot M^a$, donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, M el peso molecular (g/mol) y K y a son parámetros dados en el Polymer Handbook, cuarta edición, volumen 2, editores: J. Brandrup, E.H. Immergut y E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc., EE.UU., 1999, pág. VII /11 para poli(acrilamida). En consecuencia, el valor del parámetro K es $0,0191 \text{ mL/g}$ y el valor del parámetro " a " es $0,71$. El intervalo de peso molecular promedio dado para los parámetros en las condiciones de uso es $490000-3200000 \text{ g/mol}$, pero se utilizan los mismos parámetros para describir la magnitud del peso molecular también fuera de este intervalo. El pH de las soluciones de polímero para la determinación de la viscosidad intrínseca se ajusta a $2,7$ con ácido fórmico para evitar la probable complejación de poli-iones de las poliacrilamidas anfóteras.

La poliacrilamida anfótera puede comprender al menos 85% en moles de unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida y $< 15\%$ en moles de unidades estructurales que se originan de monómeros aniónicos y catiónicos. Los valores porcentuales se calculan a partir del peso seco total del polímero.

Según una realización, la poliacrilamida anfótera tiene una carga catiónica neta. Esto significa que la carga neta de la poliacrilamida anfótera permanece positiva, incluso si contiene grupos aniónicos. La carga neta catiónica mejora la interacción de la poliacrilamida anfótera con las fibras. La carga neta de la poliacrilamida anfótera se calcula como la suma de las cargas de los grupos catiónicos y aniónicos presentes. Según una realización, el $10-90\%$, preferiblemente el $30-90\%$, más preferiblemente el $50-85\%$, incluso más preferiblemente el $60-80\%$, de los grupos cargados en la poliacrilamida anfótera son catiónicos para mejorar la unión del almidón a las fibras. La poliacrilamida anfótera según la invención que tiene un peso molecular medio en masa superior a 1500000 g/mol y que lleva tanto carga aniónica como catiónica puede unir el almidón a las fibras y contribuir así a la resistencia del papel.

La ionicidad total de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo del 2 al 70% en moles, preferiblemente del 2 al 50% en moles, más preferiblemente del 4 al 30% en moles, incluso más preferiblemente del 6 al 10% en moles. La ionicidad total incluye todos los grupos que tienen carga iónica en la poliacrilamida anfótera, la mayoría de los grupos cargados se originan a partir de los monómeros iónicos, pero también incluyen otros grupos cargados que se originan a partir de agentes de terminación de cadena o similares. Se ha observado que es beneficioso cuando la ionicidad total del polímero para mejorar la resistencia es $< 70\%$ en moles, especialmente cuando el peso molecular promedio del polímero es $1000000-12000000 \text{ g/mol}$, preferiblemente $1500000-12000000 \text{ g/mol}$ o $1500000-6000000 \text{ g/mol}$.

Los grupos catiónicos en la poliacrilamida anfótera pueden originarse a partir de monómeros seleccionados de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAM), cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl), acrilato de 2-(dimetilamino)etilo bencilcloruro, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo dimetilsulfato, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAM), cloruro de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio (MADAM-Cl), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo dimetilsulfato, cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio (APTAC), cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Preferiblemente, los grupos catiónicos en la poliacrilamida anfótera pueden originarse a partir de monómeros seleccionados entre cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl), cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio (APTAC) y cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC). Más preferiblemente, el monómero catiónico es cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl).

Los grupos aniónicos en la poliacrilamida anfótera pueden provenir de monómeros seleccionados de ácidos mono o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico o ácido tíglico. Preferiblemente, los grupos aniónicos proceden de ácido acrílico o ácido itacónico.

El polímero anfótero usado en el método también puede ser un copolímero de vinilamina y ácido acrílico y sus derivados o sales, o carboximetilcelulosa cationizada (CMC).

Según una realización de la invención, también se puede añadir al menos un coagulante catiónico al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón que tiene un peso molecular bajo para mejorar la retención del almidón en las fibras. En esta solicitud, los términos "coagulante" y "fijador" son intercambiables y se utilizan como sinónimos entre sí. Normalmente, el coagulante catiónico se añade después de la adición del polímero anfótero de modo que el coagulante entre en contacto con el aglomerado que se forma, cuando el almidón de bajo peso molecular se une o se fija al polímero anfótero o se absorbe en el polímero anfótero.

Según una realización de la invención, la densidad de carga del coagulante catiónico es de al menos 2 meq/g de sustancias activas, determinada a pH 7 .

Según una realización de la invención, el coagulante se selecciona del grupo que comprende bentonita, sílice coloidal y fijadores convencionales en la fabricación de papel, tales como cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC) o poliaminas, polivinilamina (PVAm), poliacrilamida catiónica (C-PAM), polietilenimina (PEI), poliamidoamina-epiclorhidrina (PAAE), policloruro de aluminio, alumbre, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC) y sus mezclas. Preferiblemente, el coagulante es policloruro de aluminio.

El coagulante o coagulantes se añaden típicamente como dispersión acuosa en una cantidad de 50 a 5000 g/tonelada de pasta papelera, típicamente 80 a 2000 g/tonelada de pasta papelera, preferiblemente 100 a 1000 g/tonelada de pasta papelera, los valores se dan como cantidad de sustancia activa.

5 Según una realización, se pueden añadir varios coagulantes diferentes, tales como dos o tres coagulantes diferentes, preferiblemente en varios lugares de alimentación separados.

La pasta papelera o el flujo de proceso, que se trata con el método de acuerdo con la invención, tiene típicamente un pH en el intervalo de 6,5-9, preferiblemente el pH de la pasta papelera o del flujo de proceso es aproximadamente 7. Se observa que este intervalo de pH es óptimo para el uso del polímero anfótero.

10 Normalmente, el inhibidor de la enzima amilasa, el biocida y dicha poliacrilamida anfótera se pueden añadir a una posición que contiene almidón e incluye componentes, como microbios o enzimas amilasas libres, que pueden degradar el almidón en el procedimiento de fabricación de pasta papelera, papel y cartón. Pueden agregarse al sistema de papel estropeado, a la pasta papelera, a los depósitos de almacenamiento de pasta papelera, al agua que entra en la batidora industrial o a la batidora industrial, a los depósitos de almacenamiento de agua o a la tubería antes de los depósitos de almacenamiento de pasta papelera o de papel estropeado. En particular, el método según la invención se puede utilizar en la fabricación de pasta de fibra reciclada que contiene almidón y/o en sistemas de papel estropeado.

15 El inhibidor de la enzima amilasa, el biocida y dicha poliacrilamida anfótera pueden añadirse directamente al flujo de pasta papelera, o pueden añadirse primero a un flujo acuoso de proceso, que luego se combina con el flujo de pasta papelera. También es posible añadir inhibidor de la enzima amilasa, biocida y dicha poliacrilamida anfótera tanto al flujo de pasta papelera como a uno o varios flujos acuosos de proceso.

20 El inhibidor de la enzima amilasa y/o el biocida pueden añadirse simultánea o secuencialmente con la poliacrilamida anfótera al flujo de pasta papelera o de proceso. En una realización de la invención, el inhibidor de la enzima amilasa y/o el biocida se añade antes de la adición de la poliacrilamida anfótera.

25 Se prefiere la adición temprana de inhibidor de la enzima amilasa y/o al menos un biocida, ya que se minimiza la degradación adicional del almidón de bajo peso molecular y puede mejorar la coagulación del almidón de bajo peso molecular y, por lo tanto, mejorar la retención del almidón en las fibras recicladas.

Según una realización de la invención, se añade al menos un coagulante simultáneamente con la poliacrilamida anfótera o después de la adición de dicha poliacrilamida anfótera al flujo de pasta papelera o de proceso.

30 Según una realización de la invención, el flujo de pasta papelera se tamiza y se separa el material no deseado del flujo de pasta papelera. El flujo de pasta papelera tamizado se espesa hasta una concentración más alta, p. ej., la concentración de almacenamiento, separando una parte de la fase acuosa del flujo de pasta papelera como flujo de descarga, y el polímero anfótero y el coagulante se añaden al flujo de pasta papelera antes de la etapa de espesamiento de la pasta papelera tamizada o al flujo de agua de descarga de la etapa de espesamiento. En caso de que el polímero anfótero y el coagulante se agreguen al flujo de pasta papelera antes del espesamiento del flujo de pasta papelera, es posible agregarlos inmediatamente después de la etapa de formación de la pasta papelera, antes de la etapa de cribado o después de la etapa de cribado. La adición del polímero anfótero y el coagulante a la pasta papelera antes de la etapa de espesamiento es ventajosa ya que el enriquecimiento del almidón en la circulación del agua se evita eficazmente en la mayoría de los procedimientos y se retiene eficazmente una gran cantidad de almidón en las fibras.

40 **Experimental**

Puede obtenerse una mejor comprensión de la presente invención a través de los siguientes ejemplos que se establecen como ilustrativos, pero no deben interpretarse como el límite de la presente invención.

Ejemplo 1: inhibición de la degradación del almidón

45 Se estudió la degradación del almidón en condiciones de máquina de papel. El cartón de una máquina que usaba fibra reciclada se volvió a convertir en pasta papelera en agua ajustada (pH 7, Ca^{2+} 520 mg/L, conductividad 4 mS/cm) para simular la condición en el sistema de recuperación de papel estropeado de la máquina de papel. La consistencia de la suspensión de pasta papelera fue del 1%. Se añadió 1 μL de solución de enzima amilasa (alfa-amilasa, A6948, AppliChem) a 300 mL de suspensión de pasta papelera. Se dividieron en tres porciones de 100 mL y se añadieron 0, 20 o 50 ppm de zinc a las porciones. La botella de referencia fue una suspensión de pasta papelera sin adición de enzima amilasa. Después de un tiempo de contacto de 20 h, se midió la concentración de almidón como valor de absorbancia usando tinción convencional con yodo a 610 nm. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Inhibición de la degradación del almidón en pasta papelera reciclada.

	Cantidad de almidón, A610
Testigo, sin amilasa	0,282
Amilasa, 0 ppm de zinc	0,011
Amilasa, 20 ppm de zinc	0,151
Amilasa, 50 ppm de zinc	0,181

Puede verse en la Tabla 1 que, en la botella sin zinc añadido, la amilasa había degradado casi todo el almidón. Las adiciones de 20 y 50 ppm de zinc habían conservado la mayor parte del almidón en el experimento.

5 Ejemplo 2: estudio de la retención del almidón

La suspensión de prueba se preparó a partir de cartón de testliner (papel o cartón fabricado principalmente con fibra reciclada) europeo, que comprende aproximadamente un 5% de almidón de apresto superficial, que era almidón de maíz nativo degradado enzimáticamente. El agua de dilución se hizo con agua del grifo ajustando la concentración de Ca^{2+} a 520 mg/L mediante CaCl_2 y ajustando la conductividad a 4 mS/cm mediante NaCl. En primer lugar, se calentaron 2,7 L de agua de dilución a 85°C y se añadieron 100 ppm de Zn^{2+} al agua de dilución, que corresponde a 50 ppm en la pasta papelera diluida al 1% de consistencia. El cartón de testliner se cortó en cuadrados de 2 x 2 cm y el testliner cortado se humedeció durante 5 minutos en agua de dilución a una concentración del 2% antes de la desintegración. Luego, la suspensión se desintegró en un desintegrador tipo jarra Britt con 30000 rotaciones y se agregaron 50 mL de agua blanca de la fábrica de papel para contaminar la suspensión de la pasta papelera con microbios con el fin de iniciar la degradación del almidón. Finalmente, la pasta papelera obtenida se diluyó hasta una consistencia del 1% añadiendo agua de dilución y luego la pasta papelera se enfrió a 25°C y se almacenó durante 20 horas en agitación a baja velocidad (Heidolph 100 rpm) antes de la preparación de la hoja.

Para medir el grado de retención del almidón en el papel y el drenaje se utilizó un DDA (analizador dinámico de drenaje de Akribi Kemi Konsulter, Suecia). Los productos químicos de ensayo utilizados se enumeran a continuación y los tiempos de adición de los productos químicos de ensayo a la suspensión de pasta papelera se indican en la Tabla 3 como tiempo negativo antes de que comience el drenaje. El volumen de suspensión de pasta papelera en DDA fue de 500 mL para cada punto de ensayo y la velocidad del agitador del DDA fue de 1000 rpm. Se detuvo la agitación 2 s antes del drenaje. El vacío fue de 300 mbar durante 30 s después de que comenzó el drenaje y la abertura del alambre fue de 0,25 mm.

Los productos químicos de ensayo utilizados fueron:

PAC: Coagulante, policloruro de aluminio, basicidad 40% y contenido de Al 7,5% en peso.

PA: Coagulante, polímero catiónico tipo poliamina comercial Fennofix 50 (Kemira Oy).

AMF-A: Polímero anfótero, un copolímero de MAPTAC, ácido acrílico y acrilamida.

AMF-C: Polímero anfótero, un copolímero de ADAM-Cl, ácido acrílico y acrilamida.

AMF-N: Polímero anfótero, un copolímero de MAPTAC, ácido acrílico y acrilamida.

Las propiedades de los polímeros anfóteros se presentan en la Tabla 2. Los polímeros se disolvieron en agua hasta una concentración del 0,5% y se diluyeron adicionalmente hasta el 0,17% antes de la adición a la suspensión de ensayo.

Tabla 2. Copolímeros de acrilamida anfóteros.

	Monómeros catiónicos [% en moles]	Monómeros aniónicos [% en moles]	Monómeros no iónicos [% en moles]	Peso molecular [g/mol]
AMF-A	2	7	91	4000000
AMF-C	7	2	91	4000000
AMF-N	5	5	90	4000000

La determinación de almidón soluble se realizó a partir de una muestra de filtrado del DDA. Se añadieron 25 mL de filtrado a 10 mL de HCl al 10% en peso y la mezcla se agitó durante 10 min en un vaso de precipitados de 50 mL con agitador magnético y luego la mezcla se filtró por gravedad en un embudo con papel de filtro de cinta negra. Se añadió 1 mL de mezcla filtrada a 0,5 mL de reactivo de yodo, que consistía en 7,5 g/L de KI + 5 g/L de I₂. El valor de la absorbancia se midió a 610 nm mediante un espectrofotómetro Hach Lange DR 900 2 minutos después de que se añadiera la solución de yodo. La puesta a cero del espectrofotómetro se realizó con la muestra antes de la adición de yodo. La curva de calibración para la medición se prepara utilizando almidón degradado no iónico C*film 07311.

El contenido de almidón en la pasta papelera de ensayo se determinó por el mismo método que el contenido de almidón del filtrado del DDA. La retención de almidón se calculó usando la ecuación: (almidón de pasta papelera- almidón en filtrado)/almidón de pasta papelera * 100%.

Además, la turbidez del filtrado se midió inmediatamente con el turbidímetro Hach 2100 AN IS utilizando el método de la norma ISO 7027.

Los resultados se presentan en la Tabla 3. De la Tabla 3 se puede ver que la adición de polímero anfótero y zinc reduce la turbidez del filtrado y aumenta la retención de almidón. Se logra una mejora adicional agregando un coagulante como PAC o PA con zinc y un polímero anfótero. El coagulante PAC mejora el tiempo de drenaje, la turbidez y la retención de almidón.

Tabla 3. Ensayos de retención de almidón con DDA.

Zn ²⁺ ppm vol., en pasta papelera	PAC kg/t Al -600 s	PA kg / t seco - 600 s	AMF-A kg/t seca - 10s	AMF/C kg/t seca - 10s	AMF-N kg/t seca - 10s	Tiempo de drenaje, s	Turbidez del filtrado, NTU	Retención de almidón, %	Retención, %
0						10,3	908	6	95
50						10,4	882	5	95
50					0,7	12,4	390	15	96
50	0,75					10,2	653	11	94
50	0,75		0,7			6,6	128	22	97
50	0,75			0,7		6,1	108	14	100
50	0,75				0,7	7,3	154	19	98
50		0,5	0,7			10,9	236	16	97
0		0,5	0,7			10,7	255	9	97

Ejemplo 3: estudio de la retención del almidón

Para estudiar la retención del almidón, en este ejemplo la pasta papelera de ensayo fue una pasta madre espesa de una fábrica de cartón, que usó almidón granular catiónico. Se usó glutaraldehído (GL) como biocida y se usaron iones de Zn como inhibidores de la enzima amilasa. El coagulante fue el polímero catiónico tipo poliamina comercial Fennofix 50 (Kemira Oyj) y se utilizó en una cantidad de 1,4 kg/t. El producto polimérico seco anfótero usado fue AMF-C, que es un copolímero de ADAM-Cl, ácido acrílico y acrilamida. Las cantidades añadidas de los productos químicos se presentan en la Tabla 4. La muestra de referencia no contiene ninguna adición de productos químicos.

La pasta madre de fibras se trató en primer lugar con un biocida y un inhibidor de la enzima amilasa. Luego, después de 4 h de tiempo de contacto, el material se diluyó con agua de proceso de la misma fábrica 60 s antes del drenaje hasta una consistencia del 1%. Para medir el grado de retención del almidón en el papel y el drenaje se utilizó un DDA (analizador dinámico de drenaje de Akribi Kemi Konsulter, Suecia).

El volumen de la muestra de pasta papelera en el DDA fue de 500 mL para cada punto de ensayo y la agitación se ajustó a 1000 rpm antes del drenaje. Se añadió coagulante 60 s antes del drenaje y polímero anfótero AMF-C 30 s antes del drenaje. La agitación se paró 2 s antes del drenaje. El vacío fue de 300 mbar durante 30 s después de que comenzara el drenaje y la abertura del alambre fue de 0,25 mm.

El contenido de almidón soluble del filtrado del DDA se determinó como sigue: se añadieron 25 mL de filtrado a 10 mL de HCl al 10% en peso y la mezcla se agitó durante 10 min en un vaso de precipitados de 50 mL con un agitador magnético. Luego, la mezcla se filtró por gravedad en un embudo con papel de filtro de cinta negra. Se añadió 1 mL

5 de mezcla filtrada a 0,5 mL de reactivo de yodo, que consistía en 7,5 g/L de KI + 5 g/L de I₂. El valor de la absorbancia se midió a 610 nm con un espectrofotómetro Hach Lange DR 900 2 min después de que se añadiera la solución de yodo. La puesta a cero del espectrofotómetro se realizó con la muestra antes de la adición de yodo. Se usó almidón degradado no iónico C*film 07311 como referencia para obtener la ecuación de calibración para el contenido de almidón. La concentración de almidón se correlaciona linealmente con la medida de absorbancia, es decir, el aumento de la absorbancia indica una mayor concentración de almidón. Los resultados se dan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados del ejemplo de desempeño 3

Muestra	Almidón, mg/L	Tiempo de drenaje, s
Referencia	435	20,5
GL 25 ppm + Zn 50 ppm	422	20,1
GL 50 ppm + Zn 100 ppm	446	20,1
GL 25 ppm + Zn 50 ppm + coagulante 1,4 kg/t + AMF-C 0,7 kg/t	362	16,3
GL 50 ppm + Zn 100 ppm + coagulante 1,4 kg/t + AMF-C 0,7 kg/t	375	15,5
GL 25 ppm + Zn 50 ppm + coagulante 1,4 kg/t + AMF-C 1,4 kg/t	345	13,7

10 Los resultados de la Tabla 4 muestran que el producto polimérico anfótero tiene un impacto positivo sobre la retención de almidón cuando se usa con coagulante ya que la cantidad de almidón disminuyó claramente en el filtrado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar el almidón en procedimientos de fabricación de pasta papelera, papel y cartón, procedimientos en los que se utiliza como materia prima un material reciclado constituido por fibras en donde el material reciclado constituido por fibras, tal como papel, cartón y/o papel estropeado, se transforma en pasta
5 papelera en una batidora industrial y se obtiene un flujo de pasta papelera que comprende una fase acuosa y al menos fibras recicladas y almidón disperso en la fase acuosa,

caracterizado por que el método comprende las siguientes etapas:
 - añadir un inhibidor de la enzima amilasa que comprende iones zinc y/o al menos un biocida al flujo de pasta
10 papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón para impedir la degradación del almidón, y
 - añadir una poliacrilamida anfótera obtenida por copolimerización de (met)acrilamida con monómeros catiónicos y aniónicos, poliacrilamida anfótera que tiene un peso molecular promedio en masa en el intervalo de 1500000-12000000 g/mol, al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que comprende almidón para unir almidón a las fibras.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que el almidón es un almidón de bajo peso molecular que comprende un almidón para apresto de superficies modificado con un ácido o una enzima.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el peso molecular promedio en masa de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 1500000-6000000 g/mol, preferiblemente 2500000-4500000 g/mol, y más preferiblemente 2700000-4300000 g/mol.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la carga neta de la poliacrilamida anfótera es catiónica.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que 10-90%, preferiblemente 30-90%, más preferiblemente 50-85%, incluso más preferiblemente 60-80%, de los grupos cargados en la poliacrilamida anfótera son catiónicos.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la ionicidad total de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 2-70% en moles, preferiblemente 2-50% en moles, más preferiblemente 4-30% en moles e incluso más preferiblemente 6-10% en moles.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos catiónicos en la poliacrilamida anfótera proceden de monómeros seleccionados de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAM),
30 cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl), acrilato de 2-(dimetilamino)etilo bencilcloruro, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo dimetilsulfato, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (MADAM), cloruro de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio (MADAM-Cl), metacrilato de 2-dimetilaminoetilo dimetilsulfato, cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio (APTAC), cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos aniónicos en la poliacrilamida anfótera proceden de monómeros seleccionados de ácidos mono o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico o ácido tíglico.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por
 - añadir al menos un coagulante catiónico al flujo de pasta papelera o a un flujo acuoso de proceso que
40 comprende almidón para mejorar la retención de almidón.
10. El método según la reivindicación 9, caracterizado por que el coagulante catiónico se selecciona del grupo que comprende: bentonita, sílice coloidal y fijadores convencionales para la fabricación de papel, tales como cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC) o poliaminas, polivinilamina (PVA), poliacrilamida catiónica (C-PAM),
45 polietilenimina (PEI), poliamidoamina-epiclorhidrina (PAAE), policloruro de aluminio, alumbre, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC) o sus mezclas.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el biocida y/o el inhibidor de la enzima amilasa se añaden simultáneamente con el polímero anfótero al flujo de pasta papelera o al flujo de proceso.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se añaden un biocida y/o un inhibidor de la enzima amilasa antes de la adición de dicho polímero anfótero al flujo de pasta papelera o al flujo de proceso.

- 5
13. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero anfótero se agrega al sistema de recuperación de papel estropeado, a la pasta papelera, a los depósitos de almacenamiento de pasta papelera, al agua que entra en la batidora industrial o a la batidora industrial, a los depósitos de almacenamiento de agua o a la tubería antes de los depósitos de papel estropeado o de almacenamiento de pasta papelera.
 14. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se añade al menos un coagulante simultáneamente con el polímero anfótero o después de la adición de dicho polímero anfótero al flujo de pasta papelera o al flujo de proceso.