

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 244**

51 Int. Cl.:

D21H 17/24 (2006.01)

D21H 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2018** **PCT/EP2018/062398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2019** **WO19057350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2018** **E 18724543 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 3684973**

54 Título: **Composición polimérica de mejora de la resistencia de papel y aditivo de sistema, su uso y fabricación de productos de papel**

30 Prioridad:

19.09.2017 US 201762560341 P

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

24.10.2022

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

LU, CHEN y
RABIDEAU, JENNA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 926 244 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

Composición polimérica de mejora de la resistencia de papel y aditivo de sistema, su uso y fabricación de productos de papel

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimérica, un sistema de aditivos de resistencia, su uso y producción de un producto de papel.

Antecedentes

En la fabricación de calidades de papel que entran en contacto con la humedad o el agua durante el procesado o uso, por ejemplo, toallas, toallitas faciales y ciertas calidades de papel para embalaje, los aditivos de resistencia en húmedo se añaden ampliamente a la suspensión de pasta papelera para proporcionar resistencia en húmedo al producto de papel. Esto se debe a que una banda de fibras de celulosa no tratada normalmente pierde entre un 95 y un 97 % de su resistencia cuando se satura con agua. La expresión "resistencia en húmedo" hace referencia a la resistencia del papel o cartoncillo terminado después de haber sido rehumedecido con agua. La resistencia en húmedo puede ser de naturaleza temporal o permanente. Cuando un producto de papel se coloca en medio acuoso y retiene una parte sustancial de su resistencia inicial en húmedo con el tiempo, se considera que el producto de papel tiene una buena resistencia en húmedo permanente. Por otro lado, un producto de papel para el que la resistencia en húmedo es suficiente con vistas al uso previsto, pero que posteriormente se deteriora con el tiempo al sumergirse en agua, se considera que tiene una buena resistencia temporal en húmedo.

Un aditivo común de resistencia en húmedo permanente es epiclorhidrina de poliamidoamina (PAE), que contiene grupos funcionales catiónicos de azetidinio. Se han propuesto dos mecanismos para explicar la mejora de resistencia en húmedo por medio de PAE. Uno es a través de la interacción entre los grupos de azetidinio y los sitios aniónicos en fibras y finos (principalmente grupos carboxilo), y el otro es a través de la auto-reticulación de PAE. Las resinas de PAE con resistencia en húmedo con frecuencia se aplican en dosificaciones bastante elevadas, lo que puede suponer muchos problemas en las operaciones de producción.

La mayoría de las pastas papeleras vírgenes blanqueadas tienen baja conductividad y baja demanda catiónica. Sin embargo, las resinas de PAE comerciales de resistencia en húmedo tienen una elevada densidad de carga catiónica, normalmente entre 2 y 3 meq/g. Por consiguiente, las altas dosificaciones de resinas de PAE necesarias para proporcionar la resistencia en húmedo deseada con frecuencia convierten la carga neta de la suspensión de pasta papelera de aniónica a catiónica, lo que se traduce en una escasa retención de PAE y una baja eficiencia de PAE. Además, la resina PAE no retenida se acumula en el sistema acuoso, lo que provoca un drenaje deficiente, obstrucción de alambres y fieltros, defectos y roturas de láminas y un aumento de la formación de espuma que requiere un mayor uso de agentes antiespumantes. El exceso de resina de PAE no retenida puede provocar depósitos en etapas posteriores de la producción de papel, por ejemplo, en la superficie Yankee y endurecimiento del revestimiento de plisado, lo que se traduce en un bajo rendimiento de plisado. Además, los fieltros obturados producen roturas de humedad elevadas, que a su vez eliminan el revestimiento de plisado.

Véase, por ejemplo, la publicación de Clay Campbell, Chen Lu, Junhua Chen, Adrian Stuart, Towel/Facial Wet End Optimization: Utilizing Strength Additives and Functional Promoters, Tissue World, agosto/septiembre, 2012.

Se ha utilizado carboximetilcelulosa (CMC) en el pasado junto con resinas de PAE de resistencia en húmedo, pero esta combinación presenta limitaciones. CMC proporciona una mejora de la resistencia a la tracción en húmedo y en seco. Además, CMC normalmente tiene una densidad de carga aniónica relativamente elevada y puede convertir las suspensiones de pasta papelera de manera eficaz para que tengan carga negativa. No obstante, los productos comerciales de CMC se suministran en seco y se necesitan unidades de preparación costosas antes de cualquier aplicación. En muchos casos, el proceso de preparación resulta incompleto o inconsistente, lo que se traduce en una CMC parcialmente hidratada, un desarrollo deficiente de la resistencia y filtros obstruidos. Además, CMC es propensa a la proliferación microbiológica.

Los documentos US 3049469 y US 6939443 divulgan que los copolímeros sintéticos de acrilamida y ácido acrílico obtenidos por medio de polimerización en disolución se usan como alternativa a CMC si el productor de papel requiere un producto en disolución de fácil manipulación. Los productos de polimerización en disolución se proporcionan en forma líquida y se mezclan fácilmente con agua de dilución. No hay necesidad de una costosa unidad de preparación ni de un tanque adicional de curado posterior a la dilución. Sin embargo, los polímeros sintéticos no proporcionan un desarrollo de resistencia comparable a CMC a un coste similar. Además, los productos sintéticos tienen una ventana operativa estrecha y únicamente proporcionan un rendimiento de resistencia óptimo con relaciones de peso estrechas de polímero aniónico sintético/PAE. Si la relación es demasiado elevada o demasiado baja, las propiedades de resistencia disminuyen de forma significativa.

El documento WO 99/58609 A1 divulga una composición acuosa que tiene propiedades reológicas ventajosas. La composición comprende al menos un polímero iónico y al menos un promotor de viscosidad. Se divulga que el polímero iónico tiene una carga aniónica neta que comprende al menos uno de polisacárido aniónico, derivado de polisacárido

aniónico, polímero sintético aniónico o una combinación de los mismos. El polímero sintético aniónico se ejemplifica con poliacrilamida aniónica (APAM) y el polisacárido aniónico se ejemplifica con carboximetilcelulosa (CMC). Existe la necesidad de minimizar los problemas planteados anteriormente y mejorar la producción global de papeles. Por consiguiente, muchos productores de papel siguen deseando aditivos y sistemas de resistencia más rentables y fáciles de manipular.

Existe la necesidad de nuevas formas de fabricación de papel para proporcionar atributos de papel mantenidos o mejorados, tales como resistencia, al tiempo que se mejora el funcionamiento de la máquina de papel. También resulta deseable proporcionar formas de producción de papel más respetuosas con el medio ambiente.

Sumario de la invención

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una nueva composición polimérica aniónica que comprende un polímero sintético aniónico y un polisacárido aniónico, en la que el polímero sintético aniónico es poliacrilamida aniónica (APAM) y el polisacárido aniónico es carboximetilcelulosa (CMC); en la que la cantidad de dicho polímero sintético aniónico es un 20-70 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica; en la que la cantidad de dicho contenido de polisacárido aniónico es un 20-70 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica; en la que la relación en peso (seco/seco) de dicho polímero sintético aniónico con respecto a dicho polisacárido aniónico es 1:10 - 10:1.

La presente composición polimérica aniónica muestra un buen rendimiento de resistencia en los procesos de fabricación de papel.

La presente composición polimérica aniónica proporciona también un promotor aniónico basado en disolución para un aditivo catiónico, preferentemente un aditivo catiónico de resistencia reactiva. La presente composición polimérica se puede suministrar en forma líquida, por ejemplo en forma de disolución o dispersión, con un contenido de sólidos relativamente elevado y una viscosidad aparente reducida. Esta composición polimérica aniónica proporcionó una resistencia a la tracción en seco y en húmedo al producto de papel significativamente mayor que un producto convencional aniónico y sintético de polimerización en disolución. La composición polimérica también mostró un rendimiento de resistencia comparable o mejor que CMC. Como la composición polimérica acuosa tiene una viscosidad más baja con un contenido de sólidos más elevado, por ejemplo, en comparación con una disolución acuosa de CMC, resulta más fácil de manipular y las disoluciones se pueden preparar y almacenar con un mayor contenido de sólidos, lo que requiere menos espacio en el tanque de almacenamiento. Además, la aplicación de la composición polimérica acuosa resulta más sencilla, tanto cuando se aplica a pasta acuosa de fabricación como especialmente cuando se aplica a una banda continua, ya que se desea mantener la cantidad de agua añadida en el valor más bajo posible.

Además, la nueva composición polimérica aniónica tiene una amplia ventana de operación y las propiedades mejoradas de resistencia del papel se pueden lograr en un amplio intervalo de peso de los aditivos catiónicos, especialmente aditivos catiónicos de resistencia reactiva, para la composición polimérica aniónica. Los procesos comerciales de fabricación de papel fluctúan regularmente con el tiempo y los operadores de máquinas de papel con frecuencia necesitan ajustar las dosificaciones de aditivos químicos para preparar productos de papel que cumplan con las especificaciones. Como resultado de ello, la ventana operativa amplia es una propiedad importante para el aditivo de fabricación de papel, de modo que los operadores puedan alcanzar dosificaciones químicas óptimas de forma rápida durante las fluctuaciones normales de la máquina de papel sin generar productos fuera de especificación.

La nueva composición polimérica aniónica facilita una mejor fijación del aditivo catiónico, especialmente del aditivo catiónico de resistencia reactiva, con respecto a las fibras, y permite aumentar su dosificación. Aunque la nueva composición polimérica aniónica tiene como objetivo mejorar las propiedades de resistencia del papel, también se puede usar para mantener las propiedades de resistencia deseadas, por ejemplo, al tiempo que se reduce el gramaje del producto de papel o se aumenta la cantidad de material de relleno, las cuales se conocen por reducir la resistencia del papel.

Descripción detallada

La presente invención hace referencia a una composición polimérica aniónica que comprende una mezcla de polímero sintético aniónico y polisacárido aniónico. Preferentemente, la composición polimérica aniónica está en forma de disolución acuosa. En una realización, la composición polimérica aniónica puede consistir únicamente en la mezcla de polímero sintético aniónico y polisacárido aniónico.

Como se usa en la presente memoria para la composición polimérica aniónica, polímero sintético aniónico y polisacárido aniónico, por aniónico se entiende una carga neta aniónica, es decir, las unidades o grupos catiónicos pueden estar presentes en la composición, polímero y/o polisacárido, pero solo en la medida en que el la carga total de la composición polimérica, polímero sintético y polisacárido siga siendo aniónica neta (a pH 8). De manera similar, como se usa en la presente memoria para el(los) aditivo(s) catiónico(s), por catiónico se entiende una carga neta catiónica, es decir, pueden estar presentes unidades o grupos aniónicos, pero solo en la medida en que la carga total de los aditivos catiónicos siga siendo catiónica neta (a pH 7).

La composición polimérica aniónica se puede proporcionar en forma de polvo seco o en forma de líquido, tal como una composición polimérica acuosa. Preferentemente, se puede obtener una composición polimérica acuosa estable que comprenda dichos dos componentes aniónicos. Preferentemente, se proporciona una mezcla homogénea de la composición polimérica. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se piensa que la estabilidad de la composición polimérica acuosa obtenida se debe, por ejemplo, al entrelazado de las cadenas poliméricas. Otras características que pueden influir en la estabilidad de la composición polimérica obtenida pueden ser un elevado entrelazado físico y entrelazado de las cadenas poliméricas, y una mayor estabilización por medio de enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Por ejemplo, en comparación con composiciones acuosas de polímeros injertados, dichas composiciones injertadas son más viscosas que una mezcla acuosa con el mismo contenido de sólidos, por lo que la mezcla resulta más fácil de manipular y se comporta bien desde el punto de vista de propiedades de resistencia, especialmente resistencia inicial en húmedo y resistencia en seco. Además, desde el punto de vista microbiológico, la presente composición polimérica es más estable que, por ejemplo, CMC sola, por lo que se minimizan las pérdidas de rendimiento debidas al deterioro microbiológico.

La composición polimérica acuosa de la presente invención puede tener un contenido de sólidos de aproximadamente un 1-50 % en peso, tal como un 5-50 % en peso, un 5-30 % en peso o un 10-30 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica. Las composiciones que tienen contenidos de sólidos dentro de estos intervalos resultan fáciles de bombear y diluir sin un equipo especial y costoso. Además, las composiciones poliméricas que tienen contenidos de sólidos dentro de estos intervalos se pueden suministrar al cliente con un coste de transporte razonable.

La composición polimérica aniónica de la presente invención también se puede proporcionar en forma de polvo seco que tiene un contenido de sólidos de al menos un 80 % en peso, tal como al menos un 90 % en peso o al menos un 95 % en peso. En otras palabras, la composición polimérica en forma de polvo seco puede tener un contenido de humedad de como máximo un 20 % en peso, como máximo un 15 % en peso o como máximo un 10 % en peso. Las composiciones en forma de polvo seco resultan ventajosas debido al transporte rentable y larga vida de almacenamiento. Aunque se pueden necesitar unidades de dilución y preparación en el lugar de uso para obtener una disolución de aditivo que se pueda añadir al proceso de fabricación de papel, se piensa que tanto la preparación como la dilución de la composición polimérica aniónica en forma de polvo resultan más sencillas que la preparación y dilución de CMC seca sola, ya que se puede lograr una menor viscosidad de disolución con el mismo contenido de sólidos, o la misma viscosidad con un mayor contenido de sólidos.

La presente composición polimérica aniónica que comprende el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico están presentes preferentemente en forma de disolución acuosa. Como se usa en la presente memoria, una composición polimérica aniónica acuosa pretende abarcar también una dispersión acuosa, que incluye, por ejemplo, disoluciones que pueden contener cantidades menores de material disuelto de forma parcial o incompleta, o residuos no disueltos o disueltos de forma incompleta. Por tanto, la expresión composición polimérica acuosa se debe interpretar en la presente memoria como una disolución o dispersión de la misma. Es preferible una disolución acuosa de la composición polimérica aniónica cuando se usa en un proceso de fabricación de papel. Como se usa en la presente memoria, la disolución acuosa de polímero sintético aniónico y polisacárido aniónico pretende abarcar también una dispersión acuosa de los mismos.

La composición polimérica aniónica se puede preparar mucho antes de su uso en un proceso de fabricación de papel, o se puede preparar in situ en la fábrica de papel, de modo que la disolución acuosa de polímero sintético aniónico y la disolución acuosa de polisacárido aniónico se puedan mezclar justo antes de la adición al proceso de fabricación de papel. Si el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico se suministran a la fábrica de papel en forma seca, se pueden mezclar entre sí, preparándose la mezcla seca y diluyendo en el contenido de sólidos deseado con agua, antes de la adición al proceso de fabricación de papel. De manera alternativa, el polisacárido aniónico seco se puede disolver en una disolución acuosa de polímero sintético aniónico, o el polímero sintético aniónico seco se puede disolver en una disolución acuosa de polisacárido aniónico.

Los polímeros sintéticos aniónicos pueden estar seleccionados entre el grupo de polímeros polimerizados a partir de monómeros vinílicos que proporcionan unidades aniónicas, y pueden estar seleccionados entre el grupo de polímeros polimerizados a partir de monómeros vinílicos que proporcionan unidades no iónicas y/o unidades catiónicas. Si hay unidades catiónicas, la carga neta seguirá siendo aniónica.

Los polímeros sintéticos aniónicos pueden estar seleccionados entre el grupo de polímeros polimerizados a partir de monómeros vinílicos que proporcionan unidades aniónicas. El polímero sintético aniónico puede comprender unidades aniónicas que se originan a partir de monómeros vinílicos. Los monómeros vinílicos que proporcionan unidades aniónicas al polímero sintético aniónico pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros que contienen, por ejemplo, una función de ácido carboxílico, una función de ácido sulfónico, una función de ácido fosfónico, sus correspondientes sales solubles o dispersables en agua, y cualquier combinación de los mismos.

Como se usa en la presente memoria, por monómeros vinílicos se entiende monómeros que contienen al menos un doble enlace carbono-carbono, ya sea como parte de la estructura vinílica, alílica, acrílica o cualquier otra.

Los ejemplos específicos de monómeros vinílicos que proporcionan unidades aniónicas al polímero sintético aniónico pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido

5 itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido acrilamido metano sulfónico, ácido acrilamido etano sulfónico, ácido 2-hidroxi-3-acrilamida propano sulfónico, ácido estireno sulfónico y ácido vinil fosfónico, sus correspondientes sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio, solubles o dispersables en agua, y cualesquiera combinaciones de los mismos. Los monómeros vinílicos pueden estar seleccionados entre el grupo de ácido acrílico, sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio solubles o dispersables en agua, y cualesquiera combinaciones de los mismos.

10 El polímero sintético aniónico puede comprender unidades no iónicas que se originan a partir de monómeros vinílicos. Los monómeros vinílicos que pueden proporcionar unidades no iónicas al polímero sintético aniónico pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en monómeros basados en acrilamida tales como (met)acrilamida, dialquilaminoalquil (met)acrilamidas, por ejemplo dialquilaminopropil (met)acrilamidas, monómeros basados en acrilamida derivados de forma hidrófoba, tales como N-terc-butilacrilamida (TBAm), N-octadecilacrilamida (ODAm), N-difenilmetilacrilamida (DPMAm) o N-isopropilacrilamida (NIPAM); monómeros basados en acrilato tales como (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alcoxiálquilo, (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo (met)acrilato de dimetilaminoetilo; N-vinilcarbamidas tales como N-vinilformamida; estireno; acrilonitrilo; acetato de vinilo; N-vinilpirrolidona; N-vinil-2-caprolactama; anhídrido maleico; viniléteres tales como 2-hidroxibutilviniléter; y
15 cualesquiera combinaciones de los mismos. Especialmente, los monómeros vinílicos que proporcionan unidades no iónicas al polímero sintético aniónico pueden estar seleccionados entre monómeros basados en acrilamida.

20 El polímero sintético aniónico de la composición polimérica puede comprender bajas cantidades de unidades catiónicas, siempre que la carga neta de dicho polímero sintético permanezca aniónica. Dichos polímeros sintéticos aniónicos se pueden obtener por medio de polimerización de una mezcla de monómeros que comprende monómeros aniónicos, monómeros catiónicos o zwitteriónicos y, opcionalmente, monómeros no iónicos, presentes en cantidades que proporcionen naturaleza aniónica neta al polímero obtenido (a pH 8).

25 Los monómeros vinílicos que proporcionan unidades catiónicas pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), acrilato de dietilaminoetilo (DEAEA), metacrilato de dietilaminoetilo (DEAEM) y sus formas de amonio cuaternario preparados con sulfato de dimetilo o cloruro de metilo, poli(acrilamidas modificadas por reacción de Mannich, clorhidrato de dialilciclohexilamina (DACHA HCl), cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), vinilpiridina, vinilimidazol, alilamina (ALA) y cualquier combinación de los mismos.

30 El polímero sintético aniónico de la composición polimérica puede ser un homopolímero de al menos un monómero aniónico, que se puede obtener, por ejemplo, polimerizando monómeros aniónicos, preferentemente uno o más de los monómeros vinílicos enumerados anteriormente que proporcionan unidades aniónicas al polímero sintético aniónico, o polimerizando monómeros de (met)acrilamida para obtener poli(met)acrilamida seguido de hidrólisis ácida o alcalina completa de poli(met)acrilamida.

35 El polímero sintético aniónico puede ser un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio solubles o dispersables en agua, y cualquier combinación de los mismos.

El polímero sintético aniónico de la composición polimérica es poli(acrilamida aniónica (APAM), puede ser preferentemente un copolímero de al menos un monómero aniónico y (met)acrilamida, o poli(met)acrilamida parcialmente hidrolizada. Más preferentemente, el polímero sintético aniónico es poli(ácido acrílico-co-acrilamida).

40 El polímero sintético aniónico puede consistir esencialmente en poli(acrilamida aniónica).

El polímero sintético aniónico se puede preparar mediante polimerización en disolución, polimerización de gel, polimerización en emulsión o polimerización en dispersión. El polímero sintético aniónico puede estar en forma de disolución, polvo seco, emulsión o dispersión.

45 El peso molecular promedio expresado en peso del polímero sintético aniónico puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 10 MDa, de forma preferida de aproximadamente 50000 Da a aproximadamente 5 MDa, de forma más preferida de aproximadamente 50000 Da a aproximadamente 1 MDa. Se piensa que los polímeros sintéticos aniónicos que tienen un peso molecular en estos intervalos proporcionan una mayor mejora de la resistencia, al tiempo que evitan la floculación excesiva cuando se añaden a la pasta de papel acuosa.

50 La elección de un polímero sintético aniónico particular depende de la materia prima, el material de relleno, la calidad de agua, calidad de papel y similares.

Preferentemente, el polímero sintético aniónico es hidrófilo y soluble en agua.

55 Otros componentes, tales como agentes de transferencia de cadena, agentes quelantes, tensioactivos y sales inorgánicas, también pueden estar presentes y se pueden usar cuando se prepara el polímero sintético aniónico, como se conoce bien por parte del experto en la materia.

El polímero sintético aniónico está presente en la composición polimérica aniónica en una cantidad de un 20-70 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica. basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica. Las composiciones poliméricas acuosas que tienen el contenido de polímero sintético aniónico dentro de estos intervalos resultan fáciles de bombear y diluir sin equipo especial y costoso, y las composiciones poliméricas aniónicas en forma de polvo seco resultan fáciles de preparar y diluir, proporcionando disoluciones con contenidos razonables de sólidos y viscosidades manejables. Además, las composiciones poliméricas que tienen un contenido de polímero sintético aniónico dentro de estos intervalos tienen una amplia ventana de operación y se pueden lograr propiedades mejoradas de resistencia de papel en un amplio intervalo de peso de aditivo catiónico, especialmente el aditivo catiónico de fuerza reactiva, para la composición polimérica aniónica. Además, las composiciones poliméricas que tienen un contenido de polímero sintético dentro de estos intervalos se pueden suministrar al cliente a un coste de envío razonable.

La composición polimérica aniónica tiene una relación en peso (seco/seco) de dicho polímero sintético aniónico (APAM) con respecto a dicho polisacárido aniónico (CMC) dentro del intervalo de 1:10-10:1.

Los beneficios anteriores también se pueden obtener mediante composiciones poliméricas aniónicas que tienen una relación en peso (seco/seco) de dicho polímero sintético aniónico (por ejemplo, APAM) con respecto a dicho polisacárido aniónico (por ejemplo, CMC) dentro del intervalo de 1:20 - 20:1, preferentemente 1:10 - 10:1, tal como 1:10 - 5:1, 1:10 - 2:1, 1:10 - 1:5, 1:10 - 1:2 o 1:5 - 1:1. Estas relaciones en peso pueden proporcionar un control eficaz de la viscosidad de la composición polimérica aniónica en forma de una disolución acuosa. Las proporciones en peso que proporcionan más polímero sintético aniónico a la composición pueden ser más eficaces para proporcionar composiciones acuosas con viscosidades más bajas. Las proporciones en peso que proporcionan más polisacárido aniónico a la composición pueden ser más eficaces a la hora de proporcionar una mejora de resistencia.

Como se usa en la presente memoria, por polisacárido aniónico se entiende un polisacárido de un solo tipo o una combinación de diferentes polisacáridos. El polisacárido aniónico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en polisacáridos aniónicos basados en celulosa, polisacáridos aniónicos basados en alginato, polisacáridos aniónicos basados en guar, polisacáridos aniónicos basados en almidón y cualquier combinación de los mismos. El polisacárido aniónico puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en polisacáridos aniónicos basados en celulosa, polisacáridos aniónicos basados en almidón y cualquier combinación de los mismos.

El polisacárido aniónico está presente en la composición polimérica en una cantidad de un 20 a un 70 % en peso.

Por ejemplo, las composiciones poliméricas acuosas que tienen un contenido de polisacárido dentro de estos intervalos resultan fáciles de bombear y diluir sin un equipo especial y costoso. Además, las composiciones poliméricas que tienen el contenido de polisacárido aniónico dentro de estos intervalos se pueden suministrar al cliente a un coste de envío razonable.

El peso molecular promedio expresado en peso del polisacárido aniónico (por ejemplo, CMC) puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 50000 Da a aproximadamente 1000000 Da.

La pasta papelera de celulosa se puede unir fuertemente con polisacáridos basados en celulosa a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals debido a sus similitudes estructurales. Esta interacción fuerte favorece el desarrollo de resistencia del papel. De este modo, los polisacáridos aniónicos basados en celulosa son más beneficiosos que muchos otros.

Los polisacáridos aniónicos basados en celulosa pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en celulosas oxidadas, celulosas fosforiladas, éteres de celulosa aniónicos y cualquier combinación de los mismos. De manera apropiada, el polisacárido aniónico basado en celulosa comprende uno o más éteres de celulosa aniónicos, especialmente una o más celulosas carboximetiladas.

Los éteres de celulosa aniónicos pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC); carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC); carboximetilmetilcelulosa (CMMC); y cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo particularmente preferido de éteres de celulosa aniónicos es carboximetilcelulosa (CMC).

Los ejemplos de polisacáridos aniónicos basados en guar pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en carboximetilhidroxipropil guar (CMHPG), carboximetil guar (CMG) y cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos de polisacáridos aniónicos basados en almidón pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en almidón oxidado, almidón fosforilado, almidón carboximetilado y cualquier combinación de los mismos.

El polisacárido aniónico puede contener grupos hidroxilo y/o carboxilo. Estos grupos son capaces de interactuar con aditivos catiónicos de resistencia reactiva, tales como grupos azetidinio PAE, mejorando de este modo aún más el grado de reticulación del aditivo de resistencia reactiva, lo que da como resultado propiedades superiores de resistencia del papel tanto en seco como en húmedo.

El polisacárido aniónico puede ser un polisacárido aniónico basado en celulosa que consiste esencialmente en CMC. Esta realización tiene la ventaja de una alta compatibilidad con las fibras celulósicas debido a las similitudes

estructurales y la interacción deseada con los aditivos catiónicos de resistencia reactiva, tales como los grupos azetidinio PAE, debido a la presencia de grupos hidroxilo y carboxilo.

El polisacárido aniónico puede tener una viscosidad Brookfield de al menos 1,5 mPas, medida a partir de una disolución acuosa de polisacárido que tiene un contenido de sólidos de un 0,1 % en peso, usando un viscosímetro Brookfield LVT a 22 °C, husillo 00, 60 rpm. La viscosidad Brookfield de la disolución acuosa de polisacárido aniónico es proporcional al peso molecular del polisacárido. Un polisacárido que tenga una viscosidad Brookfield en los intervalos definidos posee un peso molecular ventajoso para la fijación de la composición en los productos finales de papel. La fijación de polímero es una función directa del peso molecular del polímero y un mayor peso molecular se traduce en una mayor eficiencia de fijación. Si el polisacárido tiene una viscosidad demasiado baja, lo que indica un peso molecular muy bajo, puede haber una fijación de polímero insuficiente y, por consiguiente, un rendimiento de resistencia deficiente, especialmente cuando la composición polimérica aniónica se añade a la pasta de papel acuosa. Normalmente, el polisacárido aniónico, especialmente CMC, puede tener un peso molecular promedio expresado en peso dentro del intervalo de 50000 - 1000000 Da.

La composición polimérica aniónica puede comprender además materiales tales como enzimas, micropartículas de sílice y/o bentonita, o cualquier combinación de los mismos. Dichos compuestos pueden mejorar aún más las propiedades de resistencia, retención y drenaje.

La composición polimérica puede ser una composición polimérica acuosa que tenga una viscosidad Brookfield de 50000 mPas como máximo, tal como 40000 mPas como máximo o 10000 mPas como máximo. Los intervalos de viscosidad pueden ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 - 50000 mPas, aproximadamente 2 - 40000 mPas, o 5 - 10 000 mPas, medido usando un viscosímetro Brookfield LVT a 22 °C. Debido a que el intervalo de viscosidad es tan amplio, es necesario seleccionar el husillo y la velocidad de forma apropiada, lo que podría hacer una persona experta que conozca la maquinaria. Por ejemplo, el husillo N°. 4, 60 rpm, es bueno cuando se mide la viscosidad de la composición polimérica dentro del intervalo de 1000 - 10000 mPas. Para medir composiciones poliméricas que tengan viscosidades más altas, hasta 50000 mPas, se puede usar el mismo husillo pero a menor velocidad. La viscosidad Brookfield de la composición polimérica acuosa es proporcional al contenido de sólidos de dicha composición. La composición polimérica acuosa tiene una viscosidad de disolución más baja que la disolución acuosa de polisacárido aniónico constituyente por separado con el mismo contenido de sólidos.

En general, la composición polimérica aniónica tiene una carga neta aniónica, medida por medio de valoración de carga Mutek a pH 8. Preferentemente, la composición polimérica aniónica tiene una densidad de carga aniónica de aproximadamente 1,0 - 7,0 meq/g (seco), más preferentemente 1,0 - 5,0 meq/g (seco), a pH 8. Esto también se puede divulgar como una densidad de carga de aproximadamente -1,0 a -7,0 meq/g (seco) o de -1,0 a -5,0 meq/g (seco). Las composiciones poliméricas aniónicas que tienen una densidad de carga dentro de este intervalo pueden tener interacciones mejoradas con las cargas catiónicas presentes en el proceso de fabricación de papel, tal como con los aditivos catiónicos, mejorando así aún más su fijación a las fibras y las propiedades de resistencia del papel.

El polisacárido aniónico puede tener una densidad de carga aniónica de aproximadamente 1 - 10 meq/g, tal como de 1 - 7,5 meq/g, 1 - 7 meq/g, preferentemente 1 - 5 meq/g, tal como 1,5 - 5 meq/g, medido por medio de valoración de carga de Mutek a pH 8. Esto también se puede divulgar como una densidad de carga de aproximadamente -1 a -10 meq/g, tal como de -1 a -7,5 meq/g, de -1 a -7 meq/g, de -1 a -5 meq/g, o de -1,5 a -5 meq/g.

El polímero sintético aniónico puede tener una densidad de carga aniónica de 0,1 - 10 meq/g, tal como 0,1 - 7 meq/g, 0,1 - 5 meq/g, 1 - 7 meq/g o 1-5 meq/g, medido por medio de valoración de carga de Mutek a pH 8. Esto también se puede divulgar como una densidad de carga de aproximadamente -0,1 a -10 meq/g, tal como de -0,1 a -7 meq/g, de -0,1 a -5 meq/g, o de -1 a -7 meq/g, o de -1 a -5 meq/g.

Preferentemente, se utiliza CMC que tiene una viscosidad Brookfield y/o una densidad de carga aniónica mencionadas anteriormente como polisacárido aniónico. Cuando se usa junto con el aditivo catiónico de resistencia reactiva, proporciona adicionalmente un rendimiento de resistencia y una ventana de operación óptimos en términos de relación en peso de aditivo catiónico de resistencia reactiva con respecto a composición polimérica aniónica.

Cabe señalar que la presente composición polimérica proporciona una mayor resistencia de papel cuando se usa en la fabricación de papel. Además, la presente composición polimérica puede actuar para promover un aditivo catiónico, tal como un aditivo catiónico de resistencia reactiva, también proporcionado al proceso de fabricación de papel, para mejorar y aumentar aún más el rendimiento del aditivo catiónico. De este modo, se pueden proporcionar mejoras adicionales tales como un drenaje mejorado y/o un mayor aumento de la resistencia de papel.

Se sabe que los aditivos de resistencia aniónicos tales como CMC o poliácridamida aniónica de bajo peso molecular conducen a menudo a una disminución de la tasa de drenaje. Esto puede aumentar la demanda de secado de la banda de fibras, precisando, por ejemplo, de un aumento en el consumo de vapor en la sección de secado. Dado que la disponibilidad de vapor puede ser limitada en la instalación de producción de papel, la demanda de secado de la banda de fibras constituye a menudo una etapa limitante de la tasa con respecto a las tasas de productividad.

Cuando la composición polimérica aniónica se usa en combinación con un aditivo catiónico, es posible aliviar o superar el conocido efecto de disminución de drenaje de los aditivos de resistencia aniónicos, a veces incluso pueden resultar

posibles mejoras en cuanto a drenaje.

5 En la presente memoria también se proporciona un sistema de aditivos de resistencia que comprende la presente composición polimérica aniónica, es decir, la mezcla de polímero sintético aniónico y polisacárido aniónico. El sistema de aditivos de resistencia comprende también al menos un aditivo catiónico. El presente sistema es un conjunto de partes, que se puede proporcionar a un proceso de fabricación de papel. Por tanto, el presente sistema de aditivos de resistencia se puede usar en la fabricación de un producto de papel.

La composición polimérica del sistema de aditivos de resistencia puede tener cualquiera de las propiedades ya divulgadas para la composición polimérica.

10 El al menos un aditivo catiónico puede estar seleccionado entre alumbre, poli(cloruro de aluminio), polivinilamina (PVAM), polietilenimina (PEI), homopolímero o copolímero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), poliamina, polímero catiónico en disolución basado en poliacrilamida, almidón catiónico y aditivos catiónicos de resistencia reactiva, tales como resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliacrilamida glioxalada, resinas de urea y formaldehído, resinas de melamina y formaldehído y cualquier combinación de los mismos.

Preferentemente, al menos uno de los aditivos catiónicos utilizados es reactivo.

15 El sistema de aditivos de resistencia puede comprender la presente composición polimérica y un aditivo catiónico, tal como un aditivo catiónico de resistencia reactiva. El sistema de aditivos de resistencia puede comprender la presente composición polimérica y un aditivo catiónico, que no sea un aditivo catiónico de resistencia reactiva, preferentemente seleccionado entre alumbre, poli(cloruro de aluminio), polivinilamina (PVAM), polietilenimina (PEI), homopolímero o copolímero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), poliamina, polímero catiónico en disolución basado en poliacrilamida, almidón catiónico y cualquier combinación de los mismos. El sistema de aditivos de resistencia puede comprender la presente composición polimérica, un aditivo catiónico de resistencia reactiva y un aditivo catiónico, que no sea un aditivo catiónico de resistencia reactiva, seleccionado entre alumbre, poli(cloruro de aluminio), polivinilamina (PVAM), polietilenimina (PEI), homopolímero o copolímero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), poliamina, polímero en disolución basado en poliacrilamida catiónica, almidón catiónico y cualquier combinación de los mismos. Es decir, el aditivo catiónico puede estar seleccionado entre al menos uno de aditivo catiónico de resistencia reactiva y/o al menos un aditivo catiónico que no sea un aditivo catiónico de resistencia reactiva.

El aditivo catiónico puede ser un aditivo catiónico soluble en agua, por ejemplo, el aditivo catiónico de resistencia reactiva puede ser un aditivo catiónico de resistencia reactiva soluble en agua.

30 El al menos un aditivo catiónico puede estar seleccionado entre aditivos catiónicos de resistencia reactiva. Los aditivos catiónicos de resistencia reactiva pueden estar seleccionados entre grupo de resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliacrilamida glioxalada, resinas de urea y formaldehído y resinas de melamina y formaldehído, y cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, el aditivo catiónico de resistencia reactiva comprende o es poliamidoamina-epiclorhidrina.

35 El aditivo catiónico de resistencia reactiva del sistema de aditivos de resistencia puede tener una densidad de carga catiónica dentro del intervalo de 0,1 - 10 meq/g, preferentemente 0,3 - 5 meq/g, medida a pH 7.

La relación de carga de carga catiónica total y la carga aniónica total del al menos un aditivo catiónico y la composición polimérica aniónica en el sistema de aditivos de resistencia puede estar dentro del intervalo de 60:1 - 1:60, tal como 30:1 - 1:30 o 15:1 - 1:15.

40 La relación en peso (seco/seco) de aditivo catiónico, especialmente el aditivo catiónico de resistencia reactiva, y la composición polimérica del sistema de aditivos de resistencia puede estar dentro del intervalo de 1:100 - 100:1, tal como 1:50 - 50:1, o 1:20 - 20:1.

En la presente memoria también se proporciona un método de preparación de la presente composición polimérica que comprende las etapas de:

(a) proporcionar un polímero sintético aniónico;

45 (b) proporcionar un polisacárido aniónico;

(c) mezclar dicho polímero sintético aniónico y dicho polisacárido aniónico para dar lugar a una mezcla. La mezcla puede ser una mezcla seca o líquida. Preferentemente, se proporciona una mezcla homogénea y, si es líquida, también se puede denominar disolución acuosa homogénea.

50 En la presente memoria también se proporciona un método de preparación de un sistema de aditivos de resistencia que comprende las etapas de:

(i) proporcionar la presente composición polimérica;

(ii) proporcionar un aditivo catiónico de resistencia reactiva; y

(iii) mezclar opcionalmente la composición polimérica con el aditivo catiónico de resistencia reactiva,

para proporcionar dicho sistema de aditivos de resistencia, que se puede usar para fabricar productos de papel.

Si el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico se suministran en forma seca, se pueden mezclar respectivamente con agua para proporcionar disoluciones acuosas, por ejemplo, justo antes de la adición al proceso de fabricación de papel. Alternativamente, si el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico se suministran en forma seca, se pueden mezclar y a continuación suministrar con agua para proporcionar una disolución acuosa, por ejemplo, justo antes de la adición al proceso de fabricación de papel.

En la fabricación de papel, la pasta papelera se procesa hasta obtener un producto de papel terminado.

"Pasta papelera" hace referencia normalmente a un material celulósico fibroso. La pasta papelera también puede hacer referencia a fibras celulósicas, fibras poliméricas no celulósicas o cualquier combinación de las mismas. Las fibras celulósicas apropiadas para la producción de pastas papeleras son todas las calidades convencionales, por ejemplo, pasta papelera mecánica, pasta papelera química blanqueada y sin blanquear, pasta papelera reciclada y pastas papeleras obtenidas a partir de todas las plantas anuales. La pasta papelera mecánica incluye, por ejemplo, pasta papelera de madera triturada, pasta papelera termomecánica (TMP), pasta papelera químico termoquímica (CTMP), pasta papelera mecánica de peróxido alcalino (APMP), pasta papelera de madera triturada producida por trituración presurizada, pasta papelera semiquímica, pasta papelera química de alto rendimiento y pasta papelera mecánica de refinador (RMP). Ejemplos de pastas papeleras químicas apropiadas son pastas papeleras de sulfato, sulfito y sosa. Las pastas papeleras químicas sin blanquear, que también se denominan pasta papelera kraft sin blanquear, se pueden usar de forma particular. Además de las fibras celulósicas, o en lugar de ellas, la pasta papelera puede comprender fibras poliméricas no celulósicas, tales como fibras de polietileno, polipropileno o poliéster, por ejemplo, en forma de fibras de monocomponente o bicomponente.

"Materias primas de pasta papelera" hace referencia a una mezcla de pasta papelera y agua. Las materias primas de pasta papelera también se pueden denominar suspensión de pasta papelera en la presente memoria. Las materias primas de pasta papelera se preparan en la práctica usando agua, que se puede reciclar de forma parcial o completa a partir de la máquina de papel. Puede ser agua blanca, tratada o sin tratar, o una mezcla de dichas calidades de agua. Las materias primas de pasta papelera pueden contener sustancias de interferencia, tales como materiales de relleno. El contenido de material de relleno del papel puede ser de hasta aproximadamente un 40 % en peso. Materiales de relleno apropiados son, por ejemplo, arcilla, caolín, tiza natural y precipitada, dióxido de titanio, talco, sulfato de calcio, sulfato de bario, alúmina, blanco satinado o mezclas de los materiales de relleno mencionados.

Como se usa en la presente memoria, se entiende que el término "papel" o la expresión "producto de papel" incluyen un material laminar que contiene fibras de papel, que también puede contener otros materiales, y se pretende que en la presente memoria abarque todos los tipos de bandas de fibras, ya sea papel, cartoncillo, cartón, tisú, toallitas, etc. Las fibras de papel apropiadas incluyen fibras naturales y sintéticas, por ejemplo, fibras celulósicas, fibras de madera de todas las variedades utilizadas en la fabricación de papel, otras fibras vegetales, tales como fibras de algodón, fibras procedentes de papel reciclado; y fibras sintéticas, tales como fibras de rayón, nailon, fibra de vidrio o poliolefina. El cartoncillo es un papel más grueso, pesado y menos flexible que el papel convencional.

Como se usa en la presente memoria, se entiende que la expresión "banda de papel" y el término "banda" incluyen materiales de hoja de papel de conformación y conformados, papeles y materiales de papel que contienen fibras de papel. El producto de papel puede ser un material de papel revestido, laminado o de composite. El producto de papel puede estar blanqueado o sin blanquear.

En la presente memoria también se proporciona un método para fabricar un producto de papel que, por ejemplo, tiene una resistencia mejorada, preferentemente una resistencia mejorada en húmedo y/o en seco. El método comprende las etapas de proporcionar unas materias primas de pasta papelera acuosa, drenar las materias primas de pasta papelera acuosa para formar una banda de fibras húmeda y secar la banda de fibras húmedas para obtener el producto de papel. El método comprende además la adición de:

al menos un aditivo catiónico y un polímero sintético aniónico y un polisacárido aniónico, preferentemente como la presente composición polimérica aniónica, es decir, se suministran en forma de la presente composición polimérica aniónica, a las materias primas de pasta papelera acuosa o sobre la banda húmeda; o

el presente sistema de aditivos de resistencia a las materias primas de pasta papelera acuosa o sobre la banda húmeda. En el presente método, la adición de polímero sintético aniónico y polisacárido aniónico se puede llevar a cabo en forma de componentes por separado, pero preferentemente en forma de la presente composición polimérica aniónica.

El presente método de fabricación de un producto de papel engloba también la fabricación de productos de papel de multicapa. En algunas realizaciones, el método de fabricación de papel puede comprender además la etapa de combinar bandas de fibras húmedas formadas por separado y/o laminar las bandas de fibras secas formadas por separado.

Como el presente sistema de aditivos de resistencia comprende dicha composición polimérica aniónica y dicho aditivo catiónico, también se puede usar en el presente método de fabricación.

Las materias primas de pasta papelera acuosa pueden comprender fibras recicladas y/o vírgenes.

5 Una resistencia mejorada del producto de papel puede permitir la reducción de la dosificación de aditivo, la disminución de gramaje del producto de papel que se produce y/o el aumento del contenido de material de relleno y el mantenimiento de la resistencia deseada del papel. De ese modo es posible influir en la rentabilidad de la fabricación de papel.

10 En el presente método de fabricación, el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico se pueden suministrar a las materias primas de pasta papelera acuosa o sobre la banda húmeda en forma de componentes por separado, o en forma de mezcla de acuerdo con la presente composición polimérica aniónica.

15 La composición polimérica aniónica se puede preparar mucho antes de su uso en un proceso de fabricación de papel, o se puede preparar en el proceso de fabricación de papel, en el que el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico se mezclan antes de la adición al proceso de fabricación de papel. La composición polimérica aniónica contiene preferentemente agua, pero se puede preparar con la adición de agua adicional antes de la adición al proceso de fabricación de papel.

En el proceso de fabricación de papel, se puede añadir un aditivo catiónico, preferentemente un aditivo catiónico de resistencia reactiva, a las materias primas de pasta papelera acuosa antes de la adición de la presente composición polimérica.

20 En el proceso de fabricación de papel, el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, se puede añadir a las materias primas de pasta papelera acuosa de forma simultánea o después de la adición de la presente composición polimérica. Alternativamente, en el proceso de fabricación de papel, el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, se puede añadir a las materias primas de pasta papelera acuosa de forma simultánea o después de la adición del polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico, cuando estos se añaden al proceso por separado y no en forma de mezcla según la presente composición. Dichos aditivos catiónicos o aditivos
25 catiónicos de resistencia reactiva pueden estar seleccionados entre las mismas opciones divulgadas anteriormente, por ejemplo, poliamidoamina-epiclorhidrina.

La presente composición polimérica sola, así como junto con el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva y cualquier otro aditivo, se puede añadir al proceso de fabricación de papel en cualquier momento del proceso en el que dichos aditivos catiónicos, por ejemplo, normalmente se añaden resinas catiónicas de resistencia reactiva. La composición polimérica y el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, que
30 también se puede denominar sistema de aditivos de resistencia actual, se pueden añadir en cualquier momento antes, durante y/o después de la formación del papel. Por ejemplo, la composición de la composición polimérica y el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, se pueden añadir antes o después del refinado de la pasta papelera, en la bomba de ventilador, en la caja de cabecera, o mediante pulverización o por otros medios de aplicación de los materiales sobre la banda húmeda. Normalmente, la composición polimérica se añade a la bomba de ventilador o a la caja de la máquina en forma de disolución acuosa.

La composición polimérica se puede añadir a la banda húmeda por medio de pulverización, impresión, revestimiento, acolchado, aplicación de espuma, alimentación de fluido por rodillos y/o impregnación. De manera ventajosa, cuando se aplica sobre la banda húmeda, la adición de la composición polimérica se lleva a cabo por medio de pulverización.

40 La composición polimérica se puede añadir antes o simultáneamente con un aditivo catiónico de resistencia reactiva en el proceso de fabricación de papel. El aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de fuerza reactiva, se puede añadir en la misma etapa que la composición polimérica o en una etapa posterior del proceso de fabricación de papel.

La composición polimérica y el aditivo catiónico, es decir, los componentes del sistema de aditivos de resistencia, se pueden premezclar y la mezcla se puede añadir posteriormente a la pasta papelera acuosa o se puede aplicar sobre
45 la banda de fibras húmeda.

Alternativamente, la composición polimérica y el aditivo catiónico, es decir, los componentes del sistema de aditivos de resistencia, se pueden añadir por separado a la pasta papelera acuosa y/o se pueden aplicar sobre la banda de fibras húmeda. Por ejemplo, uno de los componentes del sistema de aditivos de resistencia se puede añadir a la pasta papelera acuosa y el otro componente a la banda de fibras húmeda. En una realización a modo de ejemplo, el sistema
50 de aditivos de resistencia que incluye la composición polimérica aniónica y el aditivo catiónico, tal como el aditivo de catiónico resistencia reactiva, los diferentes componentes se pueden combinar primero y a continuación se pueden aplicar a una banda o a fibras en una etapa del proceso de fabricación de papel. En otra realización, los componentes, es decir, la composición polimérica aniónica, y el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, se pueden aplicar secuencialmente en el orden primero la composición polimérica, a continuación en segundo lugar el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, en la misma etapa del proceso de fabricación de papel. En otra realización, los componentes se pueden aplicar por separado pero de forma simultánea, en la misma etapa del proceso de fabricación de papel. Después de aplicar los componentes a la banda, la banda o las fibras se
55

secan y se calientan para eliminar el contenido de humedad de la banda por debajo de un 20 %, con el fin de lograr la interacción deseada entre los aditivos (composición polimérica aniónica y aditivo catiónico, tal como el reactivo catiónico de resistencia reactiva).

- 5 El aditivo catiónico de resistencia reactiva normalmente se suministra en forma líquida, por lo que si un sistema de aditivos de resistencia va a comprender una mezcla de polímero sintético aniónico, el polisacárido aniónico y el aditivo catiónico de resistencia reactiva, se pueden preparar en forma líquida tal como una disolución acuosa.

- 10 En la presente memoria, también se proporciona un método de fabricación de papel para mejorar la resistencia del papel producido, que comprende añadir el presente sistema de aditivos de resistencia a las materias primas de pasta papelería en el extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel y formar papel a partir de las materias primas acuosas. Alternativamente, el presente sistema de aditivos de resistencia se puede añadir a la banda de fibras húmeda del proceso de fabricación de papel.

- 15 Por ejemplo, en el presente proceso, el polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico se pueden añadir por separado, o la composición polimérica aniónica que contiene estos materiales en forma de mezcla, se puede añadir antes y/o simultáneamente con el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva. El polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico, en forma de componentes por separado, o en forma de composición polimérica aniónica, y el aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de resistencia reactiva, se pueden añadir por separado a las materias primas de pasta papelería acuosa o sobre la banda de fibras húmeda. El aditivo catiónico, tal como el aditivo catiónico de fuerza reactiva, se puede añadir después del polímero sintético aniónico y el polisacárido aniónico, en forma de componentes separados, o en forma de composición polimérica aniónica.

- 20 Se puede proporcionar un producto de papel que comprenda la presente composición polimérica o el presente sistema de aditivos. Dicho producto de papel puede estar seleccionado entre toallitas, pañuelos y cartones, incluyendo los materiales de embalaje, por ejemplo, pañuelos faciales, toallitas de mano, cartones de embalaje, revestimientos, acanalados, cartón plegable (FBB), aglomerado con revestimiento blanco (WLC), cartón de sulfato sólido blanqueado (SBS), cartón de sulfato sólido sin blanquear (SUS) o cartón para envasado de líquidos (LPB), etc.

- 25 Como se ha indicado anteriormente, la presente composición polimérica se puede usar para proporcionar propiedades de resistencia mejoradas a los productos de papel. La presente composición polimérica se puede usar con aditivos catiónicos o el presente sistema de aditivos de resistencia se puede usar para mejorar la fijación de aditivos catiónicos, especialmente los aditivos catiónicos de resistencia reactiva, a las fibras, proporcionando así una mejora del efecto del aditivo catiónico, tal como el drenaje, o un mayor aumento de las propiedades de resistencia de los productos de papel.

Ejemplos

Materiales

- 35 Se prepararon muestras de poliácridamida aniónica polimerizada en disolución APAM 1-4 por medio de copolimerización de acrilamida y ácido acrílico, con una densidad de carga aniónica de 3,4 meq/g (seco) (APAM 1); 0,7 meq/g (seco) (APAM 2); 1,5 meq/g (seco) (APAM 3); 4,3 meq/g (seco) (APAM 4), a pH 8.

El polisacárido aniónico fue CMC, que era un producto comercial con una densidad de carga aniónica de 2,9 meq/g (seco). Las viscosidades de disolución de ambos productos se resumen en la Tabla 1.

- 40 Las viscosidades Brookfield se determinaron proporcionando el % en peso deseado con agua desionizada y midiendo la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield LVT DV-II con un husillo LVT N°. 4 a 0,3-60 rpm a pH 7, 22°C. Se varió el intervalo de rpm del husillo para obtener el intervalo de torque óptimo especificado por Brookfield.

Se utilizó un aditivo comercial catiónico de resistencia reactiva, que era una resina PAE de fuerza húmeda comercial, que tenía una densidad de carga catiónica de aproximadamente 2,0 meq/g (seco) a pH 7.

Tabla 1. Viscosidades de disolución de CMC y APAM a temperatura ambiente (22 °C).

Descripción	Composición	Viscosidad a rpm bajas (mPas)	Viscosidad a rpm medias (mPas)	Viscosidad a rpm altas (mPas)
CMC 1	6,4 % en peso de CMC en agua	13500 (a 12 rpm)	10000 (a 30 rpm)	7800 rpm (a 60 rpm)
CMC 2	8,5 % en peso de CMC en agua	138000 (a 1,5 rpm)	100000 (a 3 rpm)	75000 (a 6 rpm)
CMC 3	10,0 % en peso de	748000 (a 0,3 rpm)	491000 (a 0,6 rpm)	290000 (a 1,5 rpm)

Descripción	Composición	Viscosidad a rpm bajas (mPas)	Viscosidad a rpm medias (mPas)	Viscosidad a rpm altas (mPas)
	CMC en agua			
Poliacrilamida aniónica 1 (APAM 1)	20 % en peso de APAM en agua	7700 (a 12 rpm)	7800 (a 30 rpm)	7800 (a 60 rpm)
Poliacrilamida aniónica 2 (APAM 2)	20 % en peso de APAM en agua	4700 (a 12 rpm)	4900 (a 30 rpm)	4900 (a 60 rpm)
Poliacrilamida aniónica 3 (APAM 3)	20 % en peso de APAM en agua	8770 (a 12 rpm)	8850 (a 30 rpm)	8850 (a 60 rpm)
Poliacrilamida aniónica 4 (APAM 4)	20 % en peso de APAM en agua	7500 (a 12 rpm)	7520 (a 30 rpm)	7520 (a 60 rpm)

Composición polimérica por mezcla de APAM y CMC

- 5 En primer lugar se prepararon disoluciones de CMC disolviendo CMC seco en agua desionizada. A continuación, se introdujo la disolución de APAM en la disolución de CMC. Posteriormente, se agitó la mezcla con un mezclador de cabecera para garantizar una disolución homogénea. Se proporcionaron 15 mezclas, de las cuales 5 se sometieron a ensayo posteriormente en la fabricación de papel.

Las viscosidades Brookfield se determinaron usando un viscosímetro Brookfield LVT DV-II con un husillo LVT N°4 a 12-60 rpm a pH 7, 22 °C. Se varió el intervalo de rpm del husillo para obtener el intervalo de torque óptimo especificado por Brookfield.

- 10 Tabla 2. Propiedades de las composiciones poliméricas aniónicas

MEZCLA	Composición (peso de la disolución polimérica)	Viscosidad (mPas)			Contenido de sólidos de la composición polimérica (% en peso)	Cantidad de APAM (% en peso basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica)	Relación de peso de APAM con respecto a CMC (seco/seco)	Densidad de carga de la composición (meq/g (seco))
		a 12 rpm	a 30 rpm	a 60 rpm				
1	54 g de CMC 1 + 46 g de APAM 1	1500	1600	1600	12,7	73	1:0,4	-3,2
2	59 g de CMC 2 + 41 g de APAM 1	3500	3200	3000	13,2	62	1:0,6	-3,1
3	67 g de CMC 3 + 33 g de APAM 1	6400	5700	5200	13,3	50	1:1	-3,1
4	75 g de CMC 3 + 25 g de APAM 1	10800	9100	8000	12,5	40	1:1,5	-3,0
5	32 g de CMC 2 + 68 g de APAM 1	3060	2940	2820	16,3	83	1:0,2	-3,2
6	92 g de CMC 2 + 8 g de APAM 1	28600	NA	NA	9,4	17	1:5	-2,9

MEZCLA	Composición (peso de la disolución polimérica)	Viscosidad (mPas)			Contenido de sólidos de la composición polimérica (% en peso)	Cantidad de APAM (% en peso basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica)	Relación de peso de APAM con respecto a CMC (seco/seco)	Densidad de carga de la composición (meq/g (seco))
7	48 g de CMC 2 + 52 g de APAM 2	11900	9920	8450	14,4	71	1:0,4	-1,3
8	59 g de CMC 2 + 41 g de APAM 2	18200	13400	10000	13,3	63	1:0,6	-1,5
9	70 g de CMC 2 + 30 g de APAM 2	17000	12700	NA	11,9	50	1:1	-1,7
10	48 g de CMC 2 + 52 g de APAM 3	11900	9950	8580	14,4	71	1:0,4	-1,9
11	59 g de CMC 2 + 41 g de APAM 3	20400	16200	NA	13,3	63	1:0,6	-2,0
12	70 g de CMC 2 + 30 g de APAM 3	21500	15400	NA	11,9	50	1:1	-2,2
13	48 g de CMC 2 + 52 g de APAM 4	2610	2320	2120	14,4	71	1:0,4	-3,9
14	59 g de CMC 2 + 41 g de APAM 4	3160	2640	2300	13,3	63	1:0,6	-3,7
15	70 g de CMC 2 + 30 g de APAM 4	2700	2390	2150	11,9	50	1:1	-3,6

Preparación de hojas de ensayo (pañuelos)

Preparación de suspensión de pasta papelera de laboratorio

- 5 Se prepararon hojas de ensayo usando una mezcla de pasta papelera (2,5% en peso) de madera dura virgen blanqueada y madera blanda virgen blanqueada. El valor de Canadian Standard Freeness de la mezcla fue de 450 ml. Las diluciones de pasta papelera durante la preparación de las hojas de ensayo se llevaron a cabo usando un agua especialmente formulada para simular el agua blanca del molino de fabricación de papel. Este agua formulada contenía 150 ppm de sulfato de sodio, 35 ppm de cloruro de calcio y 200 ppm de alcalinidad (ajustada por medio de bicarbonato sódico). El pH final se ajustó a 7,8 usando ácido clorhídrico diluido e hidróxido sódico.

- 10 Preparación de hojas de ensayo

- 15 En primer lugar, la suspensión de pasta papelera se diluyó primero a un 0,4 % en peso. A continuación, se añadieron 25 libras/tonelada (11,3 kg/t) de PAE a la suspensión de pasta papelera con agitación, seguido de una composición polimérica aniónica en diversas dosificaciones. Después de dos minutos de mezcla adicional, se formaron cuatro hojas de papel de 3 g utilizando un molde de hojas de ensayo Nobel & Woods convencional (8"x8" (20,3 cm x 20,3 cm)), para alcanzar un peso de base de 52 libras (23,6 kg)/3470 pies² (322,3 m²). Las hojas de ensayo se prensaron entre fieltros en el punto de contacto de una prensa de rodillos neumática a aproximadamente 15 psig (103,4 kPa) y se secaron en un dispositivo de secado rotatorio a 110 °C. A continuación, las hojas de ensayo se sometieron a curado adicional en un horno de convección a 110 °C durante 5 minutos más. Finalmente, esas hojas de ensayo se acondicionaron en una sala de control TAPPI convencional durante la noche antes del ensayo.

Preparación de hojas de ensayo (cartón)

Preparación de suspensión de pasta papelera de laboratorio

Se obtuvo la pasta papelera de recipiente corrugado viejo de posrefinado (OCC) a partir de la caja de máquina de un molino de fabricación de cartoncillo. La pasta papelera OCC estaba exenta de cualquier tratamiento químico terminal húmedo y tenía una consistencia de aproximadamente un 3,5 %. Para simular la química del agua de la caja de

5 cabecera de la máquina de papel, en primer lugar se diluyó la pasta OCC hasta una consistencia de un 0,8 % con agua del grifo. Posteriormente, se añadió NaCl a la suspensión de pasta papelera diluida para aumentar su conductividad hasta 4,1 mS/cm. Por último, se usaron disoluciones diluidas de H₂SO₄/NaOH para ajustar el pH de la suspensión de pasta papelera a aproximadamente 6,5.

10 Preparación de hojas de ensayo

En primer lugar, se añadieron disoluciones químicas a la suspensión de pasta papelera diluida con agitación de cabecera. La secuencia de adición química es la siguiente: polímero catiónico, promotor aniónico, floculante aniónico (en caso de ser necesario). A continuación, las suspensiones de pasta papelera tratada se añadieron al dispositivo de

15 conformación de hoja dinámica (DSF) (TECHPAP France, tipo - FDA) para producir hojas de 110 gsm. DSF se configuró para producir hojas con una relación MD/CD de aproximadamente 2,7. A continuación, las hojas formadas se prensaron con papel secante a 20 psi (0,14 MPa) usando una prensa de rodillos neumática y posteriormente se secaron en un dispositivo de secado rotatorio a 110 °C. Por último, las hojas de papel secas se curaron en un horno (horno convencional de aire forzado) a 105 °C durante 5 minutos y se acondicionaron en la sala de control TAPPI convencional durante la noche.

20 Mediciones de resistencia

Ensayo inicial de resistencia a la tracción en húmedo

El método de ensayo inicial de resistencia a la tracción en húmedo se utiliza para determinar la resistencia a la tracción en húmedo del papel o cartoncillo que ha estado en contacto con agua durante 2 segundos. Se colocó una muestra de ensayo de papel de 1 pulgada (2,54 cm) de anchura en la máquina de ensayo de tracción y se humedecieron

25 ambos lados con agua desionizada con un pincel. Después de un tiempo de contacto de 2 segundos, se estiró la muestra de ensayo como se explica en el método de ensayo 494 (2001) de TAPPI 6.8-6.10. La resistencia a la tracción en húmedo inicial es útil en la evaluación de las características de rendimiento del producto de pañuelo, toallita de papel y otros papeles sujetos a estrés durante el procesado o uso mientras se humedecen de forma instantánea. Este método hace referencia al documento US 4.233.411, y se modificó como se ha descrito con anterioridad.

30 STFI y ensayo de resistencia a la rotura

Resistencia a la compresión de tramo corto (STFI): se llevó a cabo el ensayo STFI dispositivo de ensayo de resistencia a compresión L&W y se usó para determinar la resistencia a la compresión para la aplicación de cartoncillo. En primer lugar se cortó una muestra de ensayo en la dirección transversal del papel y posteriormente se colocó en dos pinzas de sujeción enfrentadas hasta que se produjo el fallo por compresión. Se midió la fuerza máxima que provoca el fallo

35 y se presentó en lb fuerza/in o kN/m. Cuanto mayor sea el valor, mayor es la resistencia a la compresión del cartoncillo. Este ensayo sigue el Método de Ensayo TAPPI 826 pm-92: short span compressive strength of container board.

Rotura: La resistencia a la rotura se usa ampliamente como medida de la resistencia a la rotura del papel. En el presente estudio, se midió la resistencia a la rotura como la presión hidrostática en libras por pulgada cuadrada (psi) o kilo Pascales (kPa) requerida para producir la rotura de material cuando se aumenta la presión a una tasa constante controlada a través de un diafragma de caucho (Método de Ensayo TAPPI 403). Se tomaron mediciones utilizando un

40 Dispositivo de Ensayo de Rotura TMI Modelo 13-60-00-0001, y se presentó el valor promedio. Una medición elevada de rotura indica un papel más resistente.

Tabla 3. Resistencia inicial a la tracción en húmedo de la hoja de ensayo (libras/pulgada) (N/m)

	0 lb/tonelada (0 kg/ton)	4 lb/tonelada (1,8 kg/ton)	8 lb/tonelada (3,6 kg/ton)
APAM 1	6,4 (1120)	8,4 (1470)	7,1 (1242,5)
CMC	6,4 (1120)	8,9 (1557,5)	9,4 (1645)
Mezcla 1	6,4 (1120)	8,6 (1505)	9,6 (1680)
Mezcla 2	6,4 (1120)	9,0 (1575)	10,2 (1785)

	0 lb/tonelada (0 kg/ton)	4 lb/tonelada (1,8 kg/ton)	8 lb/tonelada (3,6 kg/ton)
Mezcla 3	6,4 (1120)	9,2 (1610)	9,4 (1645)
Mezcla 4	6,4 (1120)	9,2 (1610)	9,9 (1732,5)

Tabla 4. Hoja de ensayo (cartoncillo) STFI y resistencia a la rotura

Polímero aniónico (10 lb/ton) (4,53 kg/ton)	STFI (libras/pulgada) (N/m)	Aumento de STFI	Rotura (psi) (MPa)	Aumento de la rotura
Ninguno (control)	7,8 (1365)	N/A	37,0 (0,26)	N/A
Mezcla 3	9,5 (1662,5)	21 %	44,6 (0,31)	21 %
Mezcla 6	9,2 (1610)	17 %	45,5 (0,31)	23 %
APAM 1	9,0 (1575)	15 %	42,4 (0,29)	15 %
CMC	9,0 (1575)	15 %	44,5 (0,31)	20 %

Resultados y discusión

- 5 Los productos de CMC de peso molecular medio a alto son utilizados principalmente por los productores de toallitas de papel para mejorar el rendimiento de PAE. Una vez disueltos en agua, esos productos de CMC conducen a una alta viscosidad de la disolución con un bajo contenido de sólidos.

10 Como se muestra en la Tabla 1, una disolución de CMC al 10 % produjo una viscosidad de disolución mayor que 200000 mPas, que es considerablemente más alta que el nivel que puede manejar fácilmente el equipo típico de bombeo industrial. Además, las disoluciones de CMC son pseudoplásticas y su viscosidad aumenta al disminuir la tasa de cizalladura. Por los motivos anteriores, los productos de CMC se envían comúnmente en forma seca y se disuelven en el sitio a bajas concentraciones.

15 La Tabla 2 demuestra que la mezcla de una disolución de CMC con una disolución de APAM puede rebajar significativamente la viscosidad de la disolución de CMC. La disolución de APAM utilizada fue un fluido newtoniano con un contenido de sólidos de un 20 % y una viscosidad de disolución de 7800 mPas. Esta disolución de APAM se mezcló con disoluciones de CMC con una concentración de un 6,4 %, 8,5 % o 10,0 %. La disolución de CMC al 6,4 % (CMC 1) tiene una viscosidad de alrededor de 7800 mPas también a 60 rpm. La mezcla de disoluciones de CMC 1 y APAM 1 a una relación en peso de 54:46 (basada en el peso de la disolución) produjo una disolución estable homogénea con una viscosidad final de solo 1600 mPas a 60 rpm. De igual manera, la mezcla de disolución de CMC al 8,5 % o disolución de CMC al 10,0 % con APAM 1 dio como resultado productos estables con una viscosidad final menor que 10000 mPas, de modo que la disolución se puede transferir utilizando equipos de bombeo convencionales de manera oportuna.

25 La Tabla 3 muestra el efecto de diversas composiciones poliméricas aniónicas sobre la tracción en húmedo inicial del papel. En el presente estudio, la suspensión de pasta papelera se trató en primer lugar con 25 lb/ton (11,34 kg/ton) de resina PAE resistente a la humedad. A continuación, se añadieron a la pasta papelera 4 o 8 lb/ton (1,81 o 3,63 kg/ton) de composición polimérica aniónica para mejorar el rendimiento de PAE. A 4 lb/ton (1,81 kg/ton), CMC aumentó la resistencia a la tracción en húmedo de 6,4 a 8,9 lb/in (de 1120 a 1557,5 N/m), mientras que 4 lb/ton (1,81 kg/ton) de APAM y la mezcla 1 dieron valores inferiores de resistencia a la tracción en húmedo de 8,4 y 8,6 lb/in (1470 y 1505 N/m), respectivamente. Por el contrario, las mezclas 2 a 4 de 4 lb/ton (1,81 kg/ton) generaron todas una mayor resistencia a la tracción en húmedo que la de CMC. A 8 lb/ton (3,63 kg/ton), CMC aumentó aún más la resistencia a la tracción en húmedo hasta 9,4 lb/ton (4,26 kg/ton). Sin embargo, APAM de 8 lb/ton (3,63 kg/ton) disminuyó la resistencia a la tracción en húmedo hasta solo 7,1 lb/in (1242,5 N/m). Por el contrario, todas las mezclas proporcionaron una resistencia a la tracción en húmedo comparable o superior. Un valor de 8 lb/ton (3,63 kg/ton) de la mezcla 2 dio como resultado la mayor resistencia a la tracción en húmedo de 10,2 lb/in (1785 N/m).

La Tabla 4 muestra el efecto de diversas composiciones poliméricas aniónicas sobre la resistencia a la compresión de tramo corto (STFI) y la resistencia a la rotura del papel. En el presente estudio, se usaron 5 lb/ton (2,27 kg/ton) de poliamina y 0,3 lb/ton (0,14 kg/ton) de floculante aniónico HMW para fijar 10 lb/ton (4,53 kg/ton) de composición de polímero aniónico a las fibras de pasta papelera. A partir de los resultados, se puede apreciar que tanto APAM 1 como CMC aumentaron el valor STFI del papel en un 15 %. En comparación, las mezclas 3 y 6 proporcionaron mayores aumentos de STFI de un 21 % y un 17 %, respectivamente. Además, ambas mezclas generaron mayores incrementos de la resistencia a la rotura. APAM 1 y CMC aumentaron la resistencia a la rotura en un 15 % y un 20 %, respectivamente. En comparación, las mezclas 3 y 6 aumentaron la resistencia a la rotura en un 21 % y un 23 %, respectivamente. En resumen, las mezclas de APAM 1 y CMC demostraron beneficios sinérgicos en la mejora de la resistencia del papel.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición polimérica aniónica que comprende un polímero sintético aniónico y un polisacárido aniónico, en la que el polímero sintético aniónico es poliacrilamida aniónica (APAM) y el polisacárido aniónico es carboximetilcelulosa (CMC); en la que
- 5 la cantidad de dicho polímero sintético aniónico es un 20-70 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica;
- en la que la cantidad de dicho contenido de polisacárido aniónico es un 20-70 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica;
- 10 en la que la relación en peso (seco/seco) de dicho polímero sintético aniónico con respecto a dicho polisacárido aniónico es 1:10 - 10:1.
- 2.- La composición polimérica aniónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1, en la que la composición polimérica es una composición polimérica acuosa que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente un 1-50 % en peso, de forma preferida aproximadamente un 5-50 % en peso, de forma más preferida aproximadamente un 10-30 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica; opcionalmente, la composición polimérica
- 15 acuosa tiene una viscosidad Brookfield de 50000 mPas como máximo, preferentemente 40000 mPas como máximo, más preferentemente 10000 mPas como máximo, medida usando un viscosímetro Brookfield LVT a 22 °C;
- o
- la composición polimérica está en forma de un polvo seco que tiene un contenido de humedad de como máximo un 20 % en peso, preferentemente como máximo un 15 % en peso.
- 20 3.- La composición polimérica aniónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende además una cualquiera de enzimas, micropartículas de sílice y bentonita, o cualquier combinación de los mismos.
- 4.- Un sistema de aditivos de resistencia para uso en la fabricación de productos de papel que comprende la composición polimérica aniónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3; y al menos un aditivo catiónico;
- 25 opcionalmente, el al menos un aditivo catiónico está seleccionado entre alumbre, poli(cloruro de aluminio), polivinilamina (PVAM), polietilenimina (PEI), homopolímero o copolímero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), poliamina, polímero catiónico en disolución basado en poliacrilamida, almidón catiónico, aditivos catiónicos de resistencia reactiva y cualquier combinación de los mismos; preferentemente el al menos un aditivo catiónico está seleccionado entre aditivos catiónicos de resistencia reactiva; más preferentemente entre aditivos catiónicos de
- 30 resistencia reactiva seleccionados entre el grupo que consiste en resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, resinas de poliacrilamida glioxalada, resinas de urea y formaldehído, resinas de melamina y formaldehído y cualquier combinación de los mismos; más preferentemente, el aditivo catiónico de resistencia reactiva es poliamidoamina-epiclorhidrina.
- 5.- El sistema de aditivos de resistencia según la reivindicación 4, en el que
- 35 la relación en peso (seco/seco) del(de los) aditivo(s) catiónico(s) y la composición polimérica está dentro del intervalo de 1:100 - 100:1, preferentemente 1:50 - 50:1, más preferentemente 1:20 - 20:1 ; y/o
- la relación de carga de la carga catiónica total y la carga aniónica total del al menos un aditivo catiónico y la composición polimérica aniónica está dentro del intervalo de 60:1 - 1:60, preferentemente 30:1 - 1:30, más preferentemente 15 :1 - 1:15.
- 6.- Un método de preparación de un producto de papel que comprende:
- 40 proporcionar unas materias primas de pasta papelera acuosa, drenar las materias primas de pasta papelera acuosa para formar una banda de fibras húmeda y secar la banda de fibras húmeda para obtener el producto de papel, y
- que comprende además la adición de un polímero sintético aniónico y un polisacárido aniónico, preferentemente en forma de la composición polimérica aniónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, y al menos un aditivo catiónico, a las materias primas de pasta papelera acuosa o sobre la banda húmeda, o
- 45 que comprende además la adición del sistema de aditivos de resistencia según la reivindicación 4 o 5 a las materias primas de pasta papelera acuosa o sobre la banda húmeda;
- opcionalmente, las materias primas de pasta papelera acuosa comprenden fibras recicladas y/o fibras vírgenes.
- 7.- Un producto de papel que comprende una composición polimérica aniónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, o un sistema de aditivos de resistencia según la reivindicación 4 o 5; o que se puede obtener por
- 50 medio del método según la reivindicación 6; preferentemente, dicho producto de papel está seleccionado entre el

grupo que consiste en toallitas, pañuelos y materiales de embalaje.

8.- Uso de una composición polimérica aniónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, para proporcionar propiedades de resistencia mejoradas a los productos de papel.

- 5 9.- Uso de un sistema de aditivos de resistencia según la reivindicación 5 o 6, para mejorar la fijación de aditivos catiónicos a las fibras y proporcionar propiedades de resistencia mejoradas a los productos de papel.