

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 202**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/28** (2006.01)

**D21C 5/02** (2006.01)

**D21H 21/28** (2006.01)

**D21H 21/36** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012 PCT/EP2012/003582**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13026578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012 E 12758770 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 2748373**

54 Título: **Método para aumentar las ventajas de auxiliares de resistencia en la producción de papel y cartón**

30 Prioridad:

**25.08.2011 EP 11006948**

**24.02.2012 EP 12001249**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.11.2024**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.**  
**(100.0%)**

**Mühlentalstrasse 38**  
**8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**KRAPSCH, LUDWIG;**  
**MC GREGOR, CHRISTOPHER JOHN y**  
**DE LA VARENDE, JEAN VICTOR MALLARD**

74 Agente/Representante:

**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

ES 2 988 202 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para aumentar las ventajas de auxiliares de resistencia en la producción de papel y cartón

## 5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un método para fabricar papel, cartón o cartulina de acuerdo con el conjunto de reivindicaciones adjunto.

## ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA ANTERIOR

10 Los polímeros de resistencia (también denominados resinas de resistencia, auxiliares de resistencia, aditivos de resistencia y similares) se utilizan ampliamente en la fabricación de papel. A menudo se distingue entre polímeros de resistencia en seco y polímeros de resistencia en húmedo, aunque los polímeros de resistencia en seco a menudo imparten un cierto grado de resistencia en húmedo al papel, y viceversa. Hoy en día, los tipos más comunes de polímeros sintéticos de resistencia en seco y/o en húmedo se basan en polivinilamina o poliacrilamida. Se usan otras resinas tales como el alcohol polivinílico o retículas, pero generalmente se ven en aplicaciones superficiales del  
15 papel, más que como aditivos de sección húmeda. De manera similar, las resinas acrílicas de estireno han mostrado un rendimiento superior cuando se aplican mediante aplicación superficial en lugar de como aditivos de pasta de papel.

Varios polímeros están disponibles en el mercado como polímeros de resistencia en seco o en húmedo. Se pueden clasificar en las siguientes tres categorías:

20 (i) Los polímeros capaces de formar únicamente enlaces de hidrógeno con fibras de almidón y/o celulosa, tales como determinadas poliacrilamidas, normalmente no proporcionan grados significativos de resistencia en húmedo, pero pueden mejorar la resistencia en seco del papel.

(ii) Los polímeros capaces de formar enlaces iónicos adicionales con fibras de almidón y/o celulosa, tales como polivinilaminas altamente catiónicas, pueden proporcionar resistencia en seco y cierta resistencia en húmedo  
25 permanente al papel.

(iii) Los polímeros capaces de unirse covalentemente a las fibras de celulosa, tales como poliacrilamida glioxilada y poliamido-poliaminas con epíclorhidrina, logran resistencia en seco y resistencia en húmedo temporal o permanente del papel.

30 Los agentes reticulantes proporcionan propiedades de resistencia en húmedo así como de resistencia en seco. Este material forma un enlace covalente con el grupo hidroxilo de la celulosa y se usa ampliamente en aplicaciones donde se tolera y desea la resistencia en húmedo.

La resistencia en húmedo lograda con polímeros funcionalizados con epíclorhidrina es de naturaleza permanente, mientras que la resistencia en húmedo lograda con poliacrilamida glioxilada es de naturaleza temporal, perdiendo eficacia durante la exposición prolongada al agua. Esto permite volver a reducir a pasta el papel desecho o viejo  
35 fácilmente sin ningún tratamiento especial. La resistencia en seco obtenida es a menudo mayor que la alcanzada con otras resinas de resistencia convencionales, alcohol polivinílico, almidones o gomas.

Los polímeros glioxilados típicamente son menos eficaces en sistemas donde hay altos niveles de aniónicos (por ejemplo, residuos aniónicos), tales como composiciones de pasta de fabricación a base de fibras. Aquí la resina forma complejos con materiales tanto solubles como insolubles, reduciendo así la adsorción de la resina sobre las  
40 fibras. Esto se puede superar mediante la adición de promotores catiónicos (por ejemplo, alumbre o cloruro de polialuminio), o mediante un control cuidadoso de la carga usando otros aditivos químicos en la composición de pasta de fabricación, tales como resinas de poliamida o colas catiónicas de resistencia en húmedo (I. Thorn et al., Applications of Wet-End Paper Chemistry, 2.<sup>a</sup> edición, Springer, 2009).

45 Las resinas de resistencia en seco y/o en húmedo no son satisfactorias en todos los aspectos, particularmente porque no siempre muestran un rendimiento óptimo, particularmente en plantas de fabricación de papel que tienen circuitos de agua parcial o totalmente cerrados.

El almidón nativo o modificado químicamente también se utiliza ampliamente en la fabricación de papel. Se ha notificado que para la producción de papeles finos estucados y no estucados sin madera se aplican hasta 40 kg de almidón por tonelada de papel. El papel de embalaje fabricado 100 % con papel recuperado sólo puede producirse  
50 de forma económica y con la calidad requerida añadiendo productos de almidón biosintéticos rentables. Por lo tanto, estos papeles se producen con un consumo medio de almidón de 40 kg t<sup>-1</sup>, principalmente por aplicación superficial. Otros 25 kg t<sup>-1</sup> se aplican como adhesivo en la planta de conversión. Esto significa que típicamente se devuelve una

gran cantidad de almidón al proceso de producción por medio de papeles recuperados, donde convencionalmente casi no se retiene en la hoja de papel. Esta cantidad incontrolada de almidón provoca, por lo tanto, una carga considerable en el circuito de agua blanca (niveles habituales de DQO de 5.000 a 30.000 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>) y, finalmente, también en las aguas residuales (véase H Holik, Handbook of paper and board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1.<sup>a</sup> ed., 2006, capítulo 3.4.3).

El almidón que se libera en la sección húmeda de una máquina de fabricación de papel al reducir a pasta papel viejo o desecho no se fija a la fibra excepto a través de retención natural y habitualmente no contribuye a los parámetros de resistencia.

El documento WO 01/36740 A2 divulga métodos para fabricar papel o cartón. En un método, al menos una composición de enzima celulolítica y al menos una composición de polímero catiónico se introducen en una pasta de fabricación de papel aproximadamente al mismo tiempo para formar una pasta tratada.

El documento EP 0.361.763 A2 divulga una composición para flocular una carga para la fabricación de papel o cartón que comprende partículas de almidón en suspensión acuosa y un agente floculante, por ejemplo, una poliacrilamida.

El documento WO 2005/042843 A1 divulga un proceso de fabricación de papel, en donde se añade un primer agente de resistencia a una suspensión de pasta de papel que contiene pasta y opcionalmente otros aditivos antes de que se forme una banda en la sección húmeda de una máquina de fabricación de papel.

El documento DE 24 33 325 A1 divulga un proceso para la fabricación de papel y cartulina a partir de papel viejo en circuito cerrado.

El documento WO 2006/060784 A2 divulga una tinta de impresión acuosa y una composición de recubrimiento que contiene colorante, uno o más almidones de alto peso molecular y uno o más polímeros o copolímeros acrílicos solubles en agua.

El documento US 2006/289139 A1 divulga un método para mejorar la retención y el drenaje en un proceso de fabricación de papel. El método prevé la adición de un polímero asociativo, almidón o un derivado de almidón y opcionalmente un material silíceo a la suspensión densa de fabricación de papel.

El documento US 2005/155731 A1 divulga un proceso de fabricación de papel, en donde se añade un primer agente de resistencia a una suspensión de pasta de papel que contiene pasta y opcionalmente otros aditivos antes de que se forme una banda en la sección húmeda de una máquina de fabricación de papel.

El documento WO 2009/059888 A1 divulga productos de fibra que comprenden en su cuerpo al menos un 20 % en peso de fibras de celulosa y cantidades adecuadas de un ácido y un auxiliar de retención catiónico para el ácido, que pueden marcarse por medio de un rayo láser.

El documento WO 2006/014426 A1 se refiere a la fabricación de un revestimiento de papel aislante que tiene una reducción o inhibición mejorada del crecimiento de moho y/u hongos.

El documento US 2004/171719 A1 divulga una composición de almidón que se elabora cociendo un almidón y combinando el almidón cocido con un polímero, conteniendo el polímero grupos aniónicos o grupos aniónicos potenciales.

Existe una demanda de un método para fabricar papel, cartón o cartulina que tenga ventajas en comparación con los métodos de la técnica anterior.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un método para fabricar papel, cartón o cartulina que comprende las etapas de

(a) reducir a pasta un material celulósico acuoso que contiene un almidón;

(b) impedir que al menos una porción del almidón se degrade por vía microbiana tratando el material celulósico acuoso que contiene el almidón con uno o más biocidas en al menos 2 puntos de alimentación diferentes, añadiéndose el uno o más biocidas al menos parcialmente al material celulósico en el área de pasta de papel espesa, donde el material celulósico tiene una consistencia de pasta de papel de al menos el 2,0 %, y comprendiendo el uno o más biocidas una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno añadida a una concentración del 0,010 % al 0,080 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> y opcionalmente un biocida orgánico; y

(h) añadir un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo al material celulósico.

Además, la invención se refiere a un método para aumentar la resistencia del papel, cartón o cartulina, preferentemente la resistencia en seco, que comprende las etapas (a), (b) y (h) como se ha descrito anteriormente.

Se ha descubierto que el tratamiento del papel viejo o desecho con una cantidad suficiente de un biocida adecuado, por ejemplo, un programa de biocida oxidante y/o no oxidante, durante o después de la reducción a pasta, puede impedir la degradación microbiológica del almidón contenido en el papel viejo o desecho, disminuyendo así la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico.

Sorprendentemente, con una conductividad eléctrica así relativamente reducida, se puede mejorar sustancialmente el comportamiento de resistencia de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo, tales como los polímeros reactivos con celulosa que portan grupos funcionales aldehído. Por tanto, se ha descubierto sorprendentemente que al reducir la conductividad eléctrica añadiendo cantidades suficientes de biocidas adecuados, el consumo de polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo que se necesitan para conseguir una resistencia en seco deseada del papel, cartón o cartulina, puede reducirse sustancialmente.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra la dependencia del potencial redox (figura 1A), el valor de pH (figura 1B) y la conductividad eléctrica (figura 1C) de la dosis de biocida en un experimento que se llevó a cabo en una fábrica de papel.

La figura 2 muestra un experimento llevado a cabo en una fábrica de papel donde el aumento de la dosis de biocida dio como resultado inmediatamente una disminución sustancial de la conductividad eléctrica de aproximadamente 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a aproximadamente 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en sólo 1 día.

La figura 3 muestra la dependencia del rendimiento de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo dependiendo de la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico. El rendimiento del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se expresa en términos de una proporción de eficiencia que tiene en cuenta el aumento de CMT, la resistencia al estallido, la resistencia a la tracción y la dosis de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El control de la actividad microbiológica en máquinas de fabricación de papel con biocidas tanto oxidantes como no oxidantes está bien documentado. También existe una amplia bibliografía sobre el uso de almidón como polímero de resistencia en seco y/o en húmedo y el uso de polímeros sintéticos de resistencia en seco y/o en húmedo que se pueden usar además del almidón aplicado tanto en la sección húmeda como en la superficie de la hoja de papel o como sustitución total o parcial del almidón.

La invención se refiere al uso de un biocida eficaz, por ejemplo, un programa de control microbiológico oxidante y no oxidante, no sólo para impedir la formación de mucilago como en la fabricación de papel convencional, sino para impedir la degradación del almidón (no iónico/nativo/catiónico/aniónico) presente a partir de la reducción a pasta de papel viejo o desecho; en combinación con el uso de un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, preferentemente de un polímero reactivo con celulosa que porta grupos funcionales aldehído, para mejorar la resistencia del papel, particularmente la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo.

Se ha descubierto que la degradación microbiana del almidón, que se libera, por ejemplo, al reducir a pasta composición de fabricación residual reciclada provoca un aumento sustancial de la conductividad eléctrica, particularmente en circuitos de agua parcial o totalmente cerrados. Además, se ha descubierto que dicha degradación del almidón se puede impedir eficazmente mediante biocidas adecuados en cantidades adecuadas (control de amilasa). Sorprendentemente, la reducción de la conductividad eléctrica así conseguida proporciona un rendimiento de resistencia en seco y/o en húmedo mucho mejor que los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo convencionales tales como poliácridamidas glioxiladas y otros polímeros reactivos con celulosa que portan grupos funcionales aldehído.

La invención se refiere al uso de un biocida, por ejemplo, un biocida oxidante y/o no oxidante, como primera etapa para impedir la degradación del almidón por actividad microbiológica (control de amilasa), y el uso de un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo para mejorar las propiedades de resistencia en seco y/o en húmedo del papel, cartón o cartulina.

Por tanto, el método de acuerdo con la invención presenta un enfoque de dos etapas: 1.) evitar la degradación microbiológica del almidón en flujos de enfoque de máquinas de fabricación de cartón o papel con 2.) adición de polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo que proporcionan un mejor rendimiento debido a la relativamente baja conductividad eléctrica lograda mediante la etapa 1.).

Un primer aspecto de la invención se refiere a un método

- para tratar un material celulósico utilizado para fabricar papel; y/o

- para fabricar un producto de papel; y/o
- para fabricar papel, cartón o cartulina; y/o
- para aumentar la resistencia del papel, cartón o cartulina; preferentemente la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo; y/o

5 – para disminuir el consumo de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo;

comprendiendo el método en cada caso las etapas de

(a) reducir a pasta un material celulósico acuoso que contiene un almidón;

(b) impedir que al menos una porción del almidón se degrade por vía microbiana tratando el material celulósico acuoso que contiene el almidón con uno o más biocidas en al menos 2 puntos de alimentación diferentes,

10 el uno o más biocidas añadidos al menos parcialmente al material celulósico en el área de pasta de papel espesa, donde el material celulósico tiene una consistencia de pasta de papel de al menos el 2,0 %; y comprendiendo el uno o más biocidas una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno añadida a una concentración del 0,010 % al 0,080 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> y opcionalmente un biocida orgánico; y

15 (c) opcionalmente, destintar el material celulósico;

(d) opcionalmente, mezclar el material celulósico;

(e) opcionalmente, blanquear el material celulósico;

(f) opcionalmente, refinar el material celulósico;

(g) opcionalmente, tamizar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta de papel espesa;

20 (h) añadir un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, preferentemente que tiene un peso molecular promedio en peso de como máximo 1.500.000 g/mol, más preferentemente como máximo 1.000.000 g/mol, aún más preferentemente como máximo 500.000 g/mol, al material celulósico.

(i) opcionalmente, tamizar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta de papel diluida, es decir, después de diluir la pasta de papel espesa en una pasta de papel diluida;

25 (j) opcionalmente, formar una hoja húmeda a partir del material celulósico;

(k) opcionalmente, drenar la hoja húmeda; y

(l) opcionalmente, secar la hoja escurrida.

En una realización preferida, el circuito de agua de la planta de fabricación de papel en la que se realiza el método de acuerdo con la invención es un sistema de reciclaje, es decir, un sistema cerrado. En otra realización preferida, el

30 circuito de agua de la planta de fabricación de papel en la que se realiza el método de acuerdo con la invención es un sistema abierto.

Preferentemente, la etapa (b) se realiza al menos parcialmente simultáneamente con la etapa (a) o después de la etapa (a). Preferentemente, la etapa (h) se realiza al menos parcialmente después de la etapa (a). Preferentemente, la etapa (h) se realiza al menos parcialmente después de la etapa (b).

35 A efectos de la memoria descriptiva, el término "almidón no degradado" y la expresión "impedir que al menos una porción del almidón sea degradada por vía microbiana" se refiere a cualquier tipo de almidón que procede preferentemente de papel viejo o desecho y que, en el curso de la reducción a pasta, preferentemente ha mantenido esencialmente su estructura molecular. Esto incluye ligeros grados de degradación, pero en comparación con los procesos convencionales, la estructura del almidón no degradado preferentemente no cambia sustancialmente (en

40 términos de degradación microbiológica) durante los procesos de reducción a pasta y de fabricación de papel.

En una realización preferida, el método de acuerdo con la invención comprende la etapa adicional de añadir almidón al material celulósico. Por tanto, en esta realización, el almidón que se procesa de acuerdo con la invención se origina preferentemente de dos fuentes: la primera fuente es el material de partida, por ejemplo, papel viejo, que ya contiene almidón, y la segunda fuente es el almidón que se añade adicionalmente al material celulósico. El almidón

45 añadido adicionalmente puede ser cualquier tipo de almidón, es decir, nativo, aniónico, catiónico, no iónico y similares. Puede añadirse al material celulósico en el área de pasta de papel espesa o en el área de pasta de papel diluida. Cuando se añade en el área de pasta de papel espesa, se añade preferentemente en la tina de máquina, más preferentemente en la salida de la tina de máquina. Como alternativa o adicionalmente, el almidón se puede

añadir en la prensa de encolado. En una realización preferida, el almidón se pulveriza, por ejemplo, en forma de solución acuosa, entre las capas de un papel, cartón o cartulina multicapa.

Las etapas básicas de la fabricación de papel son conocidos por el experto en la materia. A este respecto se puede hacer referencia, por ejemplo, a C.J. Biermann, Handbook of Pulping and Papermaking, Academic Press; 2 edición (1996); JP Casey, Pulp and Paper, Wiley-Interscience; 3 edición (1983); y E. Sjöström et al., Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking (Serie Springer en Wood Science), Springer; 1 edición (1999).

La materia prima del papel es la fibra. Para los fines de la memoria descriptiva, se debe considerar "reducción a pasta" como el proceso de separar las fibras, adecuadas para la fabricación de papel, del material celulósico tal como el papel recuperado (viejo).

10 La fabricación de papel moderna típicamente implica siete operaciones básicas: 1) pretratamiento de fibras; 2) mezcla de fibras; 3) limpieza y tamizado de composición de pasta de fabricación; 4) distribución y dosificación de suspensión densa; 5) formación de la banda y eliminación de agua por medios mecánicos; 6) compactación de la banda y eliminación de agua mediante calor; y 7) acabado de hojas, mediante calandrado, encolado, recubrimiento, satinado o conversión del papel.

15 En la práctica, existen numerosas variantes de métodos para fabricar papel, cartón o cartulina. Sin embargo, todas estas variantes tienen en común que el método global se puede dividir en las siguientes secciones, a las que se hará referencia a continuación para definir realizaciones preferidas del método de acuerdo con la invención:

(I) medidas que tienen lugar antes de la reducción a pasta;

(II) medidas asociadas con la reducción a pasta;

20 (III) medidas que tienen lugar después de la reducción a pasta pero aún fuera de la máquina de fabricación de papel;

(IV) medidas que tienen lugar en el interior de la máquina de fabricación de papel; y

(V) medidas que tienen lugar después de la máquina de fabricación de papel.

25 Típicamente, las secciones (I) a (II) se ocupan del procesamiento de una pasta de papel espesa de material celulósico, mientras que durante la sección (III) el material celulósico se convierte de una pasta de papel espesa a una pasta de papel diluida mediante dilución con agua, y la sección (IV) se ocupa, por tanto, del procesamiento de una pasta de papel diluida de material celulósico. Todas las áreas en las que tienen lugar medidas antes de la dilución, preferentemente durante la etapa (III), se denominan preferentemente "área de pasta de papel espesa", mientras que el resto se denomina preferentemente "área de pasta de papel diluida".

30 En una realización preferida de la invención, el agua utilizada para la reducción a pasta del material celulósico que contiene el almidón se pone en contacto con al menos una parte del biocida, opcionalmente proporcionado como composición acuosa, en la sección (I) del método para la fabricación de papel, es decir, antes de la reducción a pasta.

35 En otra realización preferida de la invención, el material celulósico que contiene el almidón se pone en contacto con al menos una parte del biocida, proporcionado opcionalmente como composición acuosa, en la sección (II) del método para la fabricación de papel, es decir, en el curso de la reducción a pasta. La sección (II) abarca la etapa (a) del método de acuerdo con la invención, mientras que el suministro del material celulósico que contiene el almidón al dispositivo de reducción a pasta (hidropasteador) y su retirada del mismo habitualmente no se consideran pertenecientes a la etapa de reducción a pasta per se, pero también están abarcados al menos parcialmente por la  
40 sección (II).

En todavía otra realización preferida de la invención, el material celulósico que contiene el almidón se pone en contacto con al menos una parte del biocida, proporcionado opcionalmente como composición acuosa, en la sección (III) del método para la fabricación de papel, es decir, después de la reducción a pasta pero aún fuera de la máquina de fabricación de papel. Preferentemente, el biocida se añade al material celulósico que contiene el almidón en el  
45 área de pasta de papel espesa.

Preferentemente, la reducción a pasta es la primer etapa en la fabricación de papel donde el material celulósico se pone en contacto con cantidades sustanciales de agua generando así una suspensión densa acuosa, es decir, una suspensión acuosa de fibras celulósicas, también denominada pasta. Dicha pasta forma un material fibroso intermedio para la fabricación de papel o cartón.

50 El sitio de reducción a pasta se denomina hidropasteador, es decir, un recipiente de reacción usado para la fabricación de una dispersión o suspensión acuosa del material celulósico. Algunas veces, un hidropasteador también se denomina hidrapulper o hidropulper.

En caso de que se utilice papel recuperado (viejo) como material de partida para el proceso de fabricación de papel, típicamente se introduce directamente papel recuperado (viejo) en el hidropasteador. El papel viejo también se puede mezclar con una cantidad de material virgen para mejorar la calidad del material celulósico.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "material celulósico" se refiere a cualquier material que comprenda celulosa, incluido el papel recuperado (viejo). Además, el término "material celulósico" se refiere a todos los productos intermedios y finales durante el proceso de fabricación de papel, que se originan a partir de papel recuperado (viejo), tales como dispersiones o suspensiones de material celulósico, material celulósico reducido a pasta, material celulósico destintado, mezclado material celulósico, material celulósico blanqueado, material celulósico refinado, material celulósico tamizado y el papel, cartón o cartulina final. Por lo tanto, el término "material celulósico" abarca pasta, suspensión espesa, lodo, pasta de papel y similares.

El almidón contenido en el material celulósico no necesariamente se origina a partir del material de partida de celulosa (material reciclado y similares). También es posible que la cantidad total de material de partida de celulosa sea material virgen que no contenga almidón y que el almidón contenido en el material celulósico se origine de otra fuente, preferentemente de una unidad de recirculación que suministre al hidropasteador agua reciclada desde la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel.

En una realización preferida, el material celulósico que contiene el almidón se origina a partir de papel viejo o desecho, pero puede mezclarse, por ejemplo, con material virgen ( $\Rightarrow$  pasta reciclada y pasta mezclada, respectivamente).

En una realización preferida, el contenido de almidón del material celulósico que contiene el almidón, es decir, el papel viejo o papel desecho que se emplea como material de partida, es al menos el 0,1 % en peso, más preferentemente al menos el 0,25 % en peso, o al menos el 0,1 % en peso, o al menos el 0,25 % en peso, o al menos el 0,5 % en peso, o al menos el 0,75 % en peso, o al menos el 1,0 % en peso, o al menos el 1,5 % en peso, o al menos el 2,0 % en peso, o al menos el 3,0 % en peso, o al menos el 5,0 % en peso, o al menos el 7,5 % en peso, o al menos el 10 % en peso, o al menos el 15 % en peso, basándose en el peso de material celulósico seco.

En otra realización preferida, el almidón se añade al material celulósico, por ejemplo, al material virgen, en el curso de la fabricación de papel, preferentemente en el área de pasta de papel espesa. Preferentemente, una porción del almidón recién añadido se fija a las fibras celulósicas antes de que se forme la banda y se drene el agua. Debido a la recirculación de al menos una porción del agua drenada de la pasta, otra porción del almidón regresa al comienzo del proceso general. Por tanto, el almidón no se origina necesariamente del papel viejo, sino que, como alternativa o adicionalmente, también puede originarse del propio método.

De acuerdo con la invención, el material celulósico contiene un almidón. Para los fines de la memoria descriptiva, el término "almidón" se refiere a cualquier almidón modificado o no modificado típicamente empleado en la fabricación de papel. El almidón es un carbohidrato polisacárido que consiste en una gran cantidad de unidades de glucosa unidas entre sí mediante enlaces glucosídicos. Todas las plantas verdes producen almidón como almacén de energía. El almidón está compuesto por dos tipos de moléculas: la amilosa lineal y helicoidal y la amilopectina ramificada. Dependiendo del origen, el almidón nativo habitualmente contiene entre un 20 y un 25 % de amilosa y entre un 75 y un 80 % de amilopectina. Mediante el tratamiento físico, enzimático o químico del almidón nativo, se puede preparar una variedad de almidones modificados, incluidos almidones no iónicos, aniónicos y catiónicos.

Preferentemente, el almidón contenido en el material celulósico tiene un contenido de amilosa dentro del intervalo del 0,1 % en peso al 95 % en peso.

En una realización preferida de la invención, el almidón contenido en el material celulósico es amilosa sustancialmente pura, es decir, tiene un contenido de amilosa de aproximadamente el 100 % en peso. En otra realización preferida de la invención, el almidón contenido en el material celulósico es amilopectina sustancialmente pura, es decir, tiene un contenido de amilopectina de aproximadamente el 100 % en peso. En otra realización preferida más, el contenido de amilosa está dentro del intervalo del  $22,5 \pm 20$  % en peso, mientras que el contenido de amilopectina está preferentemente dentro del intervalo del  $77,5 \pm 20$  % en peso.

En una realización preferida, el almidón es no iónico, preferentemente almidón nativo. En otra realización preferida, el almidón es aniónico. Todavía en otra realización preferida, el almidón es catiónico. En otra realización preferida más, el almidón contiene ambas cargas, tanto aniónica como catiónica, mientras que el contenido relativo puede estar equilibrado, dominado por cargas aniónicas o dominado por cargas catiónicas.

En una realización preferida, el almidón que está contenido en el material celulósico, preferentemente antes de la reducción a pasta, tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

En una realización preferida, la proporción en peso relativa del almidón y el material celulósico (contenido sólido) está dentro del intervalo de  $1:(20 \pm 17,5)$  o  $1:(50 \pm 40)$  o  $1:(100 \pm 90)$  o  $1:(200 \pm 90)$  o  $1:(400 \pm 200)$  o  $1:(600 \pm 200)$  o  $1:(800 \pm 200)$ .

Un experto en la materia sabe que el material celulósico puede contener componentes adicionales además de la

celulosa, tales como productos químicos usados para la etapa de reducción a pasta química y semiquímica, colorantes, agentes blanqueadores, cargas, etc.

5 A menos que se indique expresamente lo contrario, los porcentajes basados en el material celulósico se considerarán basados en la composición global que contiene el material celulósico y el almidón (contenido de sólidos).

A menos que se indique explícitamente lo contrario, para los fines de la memoria descriptiva, el término "proceso de fabricación de papel" o "método para la fabricación de papel" se refiere a la fabricación de papel así como a la fabricación de cartón y cartulina.

10 Para los fines de la memoria descriptiva, el material de partida celulósico para la fabricación de papel, cartón y/o cartulina, que se origina a partir de papel recuperado (viejo), se denomina "material reciclado", mientras que el material de partida fresco se denomina "material virgen". También es posible que se utilice una mezcla de material virgen y material reciclado como material de partida para el proceso de fabricación de papel, que en el presente documento se denomina "material de mezcla". Además, también es posible que el material de partida celulósico esté "desecho" o "desecho estucado" (material de rebaje) que, para los fines de la memoria descriptiva, estará abarcado por el término "material reciclado".

Para los fines de la memoria descriptiva, la pasta que se origina a partir de material virgen, material reciclado o material de mezcla se denomina "pasta virgen", "pasta reciclada" y "pasta de mezcla", respectivamente.

20 Típicamente, se añade agua durante la etapa de reducción a pasta mecánica al material celulósico, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla, para producir la pasta celulósica respectiva, es decir, pasta virgen, reciclada o de mezcla. La pasta respectiva es habitualmente una dispersión acuosa fibrosa o una suspensión acuosa fibrosa del material celulósico.

El proceso de reducción a pasta mecánica se realiza típicamente exponiendo el material celulósico a una fuerza mecánica, más específicamente a una fuerza de cizallamiento.

25 De acuerdo con la invención, el biocida está presente durante la etapa de reducción a pasta y/o se añade posteriormente, preferentemente poco después. Los microorganismos procedentes del papel viejo también desempeñan un papel en la degradación del almidón contenido en el papel viejo, particularmente cuando el papel viejo se almacena durante días o meses y se somete a actividad de microorganismos durante este tiempo de almacenamiento. El tratamiento del papel viejo con biocida durante la reducción a pasta no puede revertir los efectos causados por la actividad de los microorganismos sobre el almidón durante el almacenamiento del papel viejo. Sin embargo, las condiciones de crecimiento de los microorganismos mejoran significativamente durante la reducción a pasta, cuando el papel entra en contacto con el agua del proceso, y los inventores han descubierto que es ventajoso añadir el biocida en esta fase del proceso. Dado que la degradación provocada por los microorganismos habitualmente tarda más de unos pocos minutos, los inventores han descubierto que también puede ser suficiente añadir el biocida poco después de la reducción a pasta.

35 Para este fin, el material celulósico que contiene el almidón, es decir, el material virgen, reciclado o de mezcla, se pone en contacto con biocida. Si el biocida se añade poco después de la etapa de reducción a pasta, preferentemente se añade al material celulósico de 1 a 60 minutos después de que se haya terminado la etapa de reducción a pasta.

40 Con el fin de tratar el material celulósico que contiene el almidón con biocida de acuerdo con la invención, es evidente para un experto en la materia que al menos una parte de la cantidad total (afluencia total) de biocida se añade al material celulósico que contiene el almidón en cualquier momento durante la etapa de reducción a pasta (a), es decir, después de que haya comenzado la reducción a pasta, o poco después de que se haya completado la reducción a pasta. El biocida se puede añadir de forma continua o discontinua.

45 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "continuamente" significa que la cantidad (afluencia) del biocida para la dosis específica se añade al material celulósico que contiene el almidón sin interrupción.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "discontinuas" significa en el presente documento que la adición del biocida al material celulósico que contiene el almidón se realiza por medio de pulsos de una duración predeterminada que se interrumpen por períodos durante los cuales no se añade biocida en este punto de alimentación.

50 Un experto en la materia es consciente de que los procesos de fabricación de papel como tales son típicamente procesos continuos. Por tanto, cualquier "cantidad" o "dosis" de biocida, polímero de resistencia en seco y/o en húmedo y aditivo adicional, respectivamente, que se va a añadir al material celulósico se refiere a una "afluencia" respectiva de dicho biocida, polímero de resistencia en seco y/o en húmedo y aditivo adicional, respectivamente, para lograr una concentración local predeterminada deseada del mismo en la corriente del material celulósico. Dicha

55 afluencia puede ser continua o discontinua. Por consiguiente, cuando la "cantidad" o "dosis" de biocida, polímero de resistencia en seco y/o en húmedo y aditivo adicional, respectivamente, se divide en porciones que se añaden al

material celulósico en diferentes ubicaciones y/o durante diferentes etapas del proceso, cada porción se refiere a una afluencia parcial de dicho biocida, polímero de resistencia en seco y/o en húmedo y aditivo adicional, respectivamente, para lograr una concentración local predeterminada deseada del mismo, es decir, aguas abajo con respecto a su punto de alimentación.

- 5 Típicamente, se añade agua al material celulósico, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla, antes y/o durante la etapa de reducción a pasta. Al menos una parte de la cantidad total (afluencia total) del biocida se puede disolver, dispersar o suspender en dicha agua usada para volver a reducir a pasta el material celulósico que contiene el almidón, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla.

- 10 En esta realización, el biocida y el agua usada para la reducción a pasta pueden ya ponerse en contacto entre sí antes de que se inicie la reducción a pasta.

- 15 En una realización preferida de acuerdo con la invención, el biocida está en contacto con el agua usada para la reducción a pasta al menos 10 minutos antes de que comience la reducción a pasta, o al menos 30 minutos, o al menos 60 minutos, o al menos 120 minutos, o al menos 150 minutos, o al menos 180 minutos, o al menos 210 minutos, o al menos 240 minutos, o al menos 300 minutos, o al menos 360 minutos, o al menos 420 minutos, o al menos 480 minutos.

Típicamente, la etapa de reducción a pasta (a) puede durar desde varios minutos hasta varias horas. En otra realización preferida, al menos una parte de la cantidad total (afluencia total) del biocida se añade al material celulósico durante el período de reducción a pasta.

- 20 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "período de reducción a pasta" se define como el tiempo total que se realiza la etapa de reducción a pasta.

- 25 Por ejemplo, en caso de que la etapa de reducción a pasta dure un tiempo total de 1 hora (período de reducción a pasta), el biocida se puede añadir de forma discontinua o continua al hidropasteador en cualquier punto temporal o durante cualquier intervalo de tiempo, por ejemplo, hasta 120 minutos después de que ha comenzado la etapa de reducción a pasta. En la etapa (b) del método de acuerdo con la invención, el material celulósico que contiene el almidón se trata con uno o más biocidas, que se añaden al menos parcialmente al material celulósico en el área de pasta de papel espesa, donde el material celulósico tiene una consistencia de pasta de papel de al menos el 2,0 %, impidiendo así la degradación microbiana de al menos una porción del almidón. En una realización preferida, la etapa (b) se realiza al menos parcialmente simultáneamente con la etapa (a) del método de acuerdo con la invención, es decir, el tratamiento con biocida se realiza durante la reducción a pasta. En otra realización preferida, la etapa (b) se realiza después de que se haya completado la etapa (a). Un experto en la materia reconoce que cualquier superposición temporal total o parcial de las etapas (a) y (b) es posible y está de acuerdo con la invención.

- 35 En una realización preferida, la cantidad total (afluencia total) de biocida se añade al material celulósico durante la etapa de reducción a pasta (a) de forma discontinua o continua; es decir, se añade el 100 % en peso de la cantidad total (afluencia total) del biocida al material celulósico, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla, durante la etapa de reducción a pasta (a).

- 40 En otro método preferido, se pueden añadir partes adicionales de biocida en cualquier momento, preferentemente hasta 480 minutos después de que haya comenzado la etapa de reducción a pasta (a) en cualquier lugar adecuado con el fin de impedir la degradación del almidón. Esta realización incluye la adición de partes adicionales del biocida durante la etapa de reducción a pasta (a) o preferentemente hasta 60 minutos después de que se haya completado la reducción a pasta. En una realización preferida, al menos una parte de la cantidad total (afluencia total) del biocida se añade al material celulósico que contiene el almidón en cualquier momento preferentemente hasta 60 minutos después de que se haya completado la etapa de reducción a pasta (a).

- 45 De acuerdo con la invención, se añaden uno o más biocidas al material celulósico en al menos 2 puntos de alimentación diferentes, más preferentemente al menos 3 puntos de alimentación diferentes, y aún más preferentemente al menos 4 puntos de alimentación diferentes en la planta de fabricación de papel, donde se pueden añadir biocidas o combinaciones de biocidas idénticos o diferentes en los distintos puntos de alimentación.

De acuerdo con el método de la invención, la etapa (b) sirve para evitar la degradación del almidón, que está contenido en el material celulósico, erradicando los microorganismos que de otro modo son capaces de degradar el almidón (control de amilasa).

- 50 En una realización preferida, el uno o más biocidas se añaden de forma discontinua al material celulósico en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo. El uno o más biocidas se añaden preferentemente mediante tasas de alimentación pulsadas, es decir, picos en la concentración local del biocida en el material celulósico que alcanzan la concentración local crítica que es necesaria para erradicar los microorganismos, impidiendo así eficazmente que se degrade el almidón. En otras palabras, el material celulósico que pasa por el o los puntos de alimentación de biocida se enriquece localmente de manera transitoria con biocida en intervalos predeterminados (intervalos de biocida) que son interrumpidos por intervalos durante los cuales no se añade biocida

localmente (intervalos pasivos). Preferentemente, un intervalo de biocida dura típicamente al menos aproximadamente 2 minutos, pero también puede durar, por ejemplo, hasta aproximadamente 120 minutos. Preferentemente, el biocida se añade al material celulósico en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo durante 24 h por medio de al menos 4, 8, 12, 16, 20, 30, 40, 50, 60, 70 o más intervalos de biocida que están separados entre sí por un número respectivo de intervalos pasivos, en donde durante cada intervalo de biocida se alcanza la concentración local deseada y predeterminada del biocida en el material celulósico.

En otra realización preferida, el uno o más biocidas se añaden continuamente al material celulósico en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo.

Preferentemente, el biocida se añade al material celulósico en al menos dos puntos de alimentación que están ubicados uno aguas abajo del otro. Por ejemplo, se añade biocida en un primer punto de alimentación y en un segundo punto de alimentación que está ubicado aguas abajo con respecto al primer punto de alimentación. Dependiendo de la semivida y la distribución del biocida en el material celulósico, el material celulósico que pasa por el segundo punto de alimentación puede contener ya localmente biocida que se le ha añadido aguas arriba en el primer punto de alimentación. Por tanto, la cantidad de biocida añadida localmente en el segundo punto de alimentación puede ser menor que la cantidad añadida localmente en el primer punto de alimentación para alcanzar la misma concentración local deseada y predeterminada del biocida en el material celulósico que es necesaria para erradicar los microorganismos impidiendo así eficazmente la degradación del almidón.

Preferentemente, en la sección (I) y/o (II) se añade biocida, más preferentemente un biocida oxidante de dos componentes; y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV) de la planta de fabricación de papel; más preferentemente en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (IV) de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, en donde la sección (I) incluye medidas que tienen lugar antes de la reducción a pasta; la sección (II) incluye medidas asociadas con la reducción a pasta; la sección (III) incluye medidas que tiene lugar después de la reducción a pasta pero aún fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye medidas que tienen lugar en el interior de la máquina de fabricación de papel.

Preferentemente se añade al menos una parte del biocida durante la etapa de reducción a pasta (a) o poco después. Siempre que el biocida que se añadió inicialmente durante la etapa de reducción a pasta (a) no se elimine o consuma por completo en las etapas posteriores, el biocida también está presente en las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y (g), si las hubiera, que siguen a la etapa de reducción a pasta (a).

En una realización preferida, al menos una parte del resto de la cantidad total (afluencia total) del biocida se añade al material celulósico durante cualquiera de las etapas (c), (d), (e), (f) y/o (g). Por ejemplo, se puede añadir de forma continua o discontinua el 50 % en peso de la cantidad total (afluencia total) del biocida, antes y/o durante la etapa de reducción a pasta (a) y el 50 % en peso restante de la cantidad total (afluencia total) del biocida se puede añadir de forma continua o discontinua, antes, durante y/o después de las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y/o (g).

Siempre que el biocida que se añadió durante la etapa (b) y opcionalmente en las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y (g), si las hubiera, que siguen a la etapa de reducción a pasta (a), no se elimina completamente en las etapas posteriores, dicho biocida también está presente en la máquina de fabricación de papel.

En el proceso de reducción a pasta se puede encontrar una gran variedad de microorganismos. Cada tipo de pasta tiene sus propias características microbianas. En general, los microorganismos observados en la fabricación de papel son especies de bacterias, levaduras y hongos; Existen algas y protozoos, pero rara vez causan problemas. Los problemas causados por microorganismos pueden ser muy diferentes. Los problemas más conocidos son la formación de mucílago y la corrosión.

A los contaminantes habituales de la pasta pertenecen especies de los siguientes géneros de bacterias: *Achromobacter*, *Actinomyces*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Beggiatoa*, *Crenothrix*, *Desulphovibrio*, *Flavobacterium*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Pseudomonas*, *Sphaerotilus* y *Thiobacillus*. Las especies de *Alcaligenes*, *Bacillus* y *Flavobacterium*, así como las especies de levadura *Monilia*, causan mucílago rosado. El mucílago rojo o marrón es causado por bacterias que forman hidróxido férrico, concretamente especies de *Crenothrix*, *Gallionella* y *Leptothrix*. Las especies de *Thiobacillus* y *Beggiatoa* son bacterias de la corrosión porque oxidan los sulfuros a ácido sulfúrico. Las especies de *Desulphovibrio* también son bacterias corrosivas por la razón opuesta. Las especies de este último género reducen el sulfato a sulfuro de hidrógeno, que interactúa con el metal y provoca corrosión. Los sulfuros metálicos también son negros, lo que es otro efecto no deseado de las bacterias reductoras de sulfato.

Entre los hongos, las especies de los siguientes géneros se encuentran con mayor frecuencia en los sistemas de pasta: *Aspergillus*, *Basidiomyces*, *Cephalosporium*, *Cladosporium*, *Endomyces*, *Endomyopsis*, *Mucor*, *Penicillium* y *Trichoderma*. La mancha azul en la madera es causada por *Cephalosporium* y *Cladosporium*.

Finalmente, se pueden aislar a partir de la pasta especies de los siguientes géneros de levaduras: *Monilia*, *Pullularia*, *Rhodotorula* y *Saccharomyces*. Para más detalles se hace referencia a H.W. Rossmore, Handbook of Biocide and Preservative Use, Chapter Paper and Pulp, Chapman & Hall, 1995.

Las especies más predominantes que expresan la amilasa y causan así la degradación del almidón incluyen *Actinomycetes*, *Aerobacter*, *Bacillus*, *Beggiatoa*, *Desulphovibrio*, *Flavobacterium*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus*; *Aspergillus*, *Basidiomycetes*, *Cephalosporium*, *Endomyces*, *Endomycopsis*, *Mucor*, *Penicillium*; *Pullularia* y *Saccharomyces*. Por tanto, el fin de añadir biocida de acuerdo con la invención sirve esencialmente para erradicar uno o más de los microorganismos mencionados anteriormente y las dosis de biocida se adaptan preferentemente en consecuencia.

El biocida puede ser gaseoso, sólido o líquido; orgánico o inorgánico; oxidante o no oxidante. El biocida se puede emplear en sustancia o en dilución con un disolvente adecuado, preferentemente agua, en solución o dispersión, suspensión o emulsión.

El biocida comprende un biocida de dos componentes o un biocida de múltiples componentes.

Preferentemente, el biocida tiene una semivida comparativamente corta, es decir, se descompone comparativamente rápido, perdiendo así su acción biocida. Cuando se emplea una combinación de dos o más biocidas, la semivida de al menos un biocida dentro de dicha combinación es preferentemente comparativamente corta. Preferentemente, en las condiciones del método de acuerdo con la invención (temperatura, pH y similares), la semivida del biocida no es más de 24 h, o no más de 18 h, o no más de 12 h, más preferentemente no más de 10 h, todavía más preferentemente no más de 8 h, aún más preferentemente no más de 6 h, de la manera más preferente no más de 4 h y en particular no más de 2 h. La semivida de un biocida dado puede determinarse fácilmente mediante experimentación rutinaria, preferentemente en las condiciones generales del método de acuerdo con la invención.

Se ha descubierto sorprendentemente que los biocidas que tienen una semivida comparativamente corta son eficaces para prevenir la degradación del almidón al erradicar los microorganismos, que de otro modo descompondrían el almidón, pero no causan problemas en el sistema de aguas residuales, que típicamente también depende de microorganismos que no deben ser erradicados por el biocida. Además, se ha descubierto sorprendentemente que pueden emplearse biocidas que tienen una semivida comparativamente corta a concentraciones comparativamente altas sin causar problemas sustanciales con respecto al tratamiento de aguas residuales.

En los EE. UU., los biocidas que se emplearán en la producción de papel y cartón para su uso en contacto con alimentos deben estar en la lista aprobada por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los EE. UU. (FDA).

De acuerdo con la invención, el biocida comprende un biocida oxidante de dos componentes donde el primer componente es una sal de amonio inorgánica; el segundo componente es una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro. Son biocidas oxidantes especialmente preferidos las combinaciones  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NaOCl}$ .

Ejemplos de sales de amonio incluyen bromuro de amonio, carbonato de amonio, cloruro de amonio, fluoruro de amonio, hidróxido de amonio, yoduro de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio y sulfamato de amonio. Los compuestos nitrogenados preferidos son bromuro de amonio y cloruro de amonio.

Los oxidantes preferidos incluyen cloro, sales de hipoclorito de alcalinos y alcalinotérreos, ácido hipocloroso, isocianuratos clorados, bromo, sales de hipobromito de alcalinos y alcalinotérreos, ácido hipobromoso, cloruro de bromo, hidantoínas halogenadas, ozono y compuestos peroxi tales como sales de perborato de alcalinos y alcalinotérreos, y sales de percarbonato de alcalinos y alcalinotérreos, sales de persulfato de alcalinos y alcalinotérreos, peróxido de hidrógeno, ácido percarboxílico y ácido peracético. Las fuentes de halógeno particularmente preferidas incluyen productos de reacción de una base y un halógeno, tales como ácido hipocloroso y sus sales. Las sales preferidas de ácido hipocloroso incluyen  $\text{LiOCl}$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KOCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OCl})_2$ , que se proporcionan preferentemente en solución acuosa. Las sales inorgánicas de amoníaco preferidas incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Las sales orgánicas de amoníaco preferidas incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  y  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$ . La amina puede ser una amina primaria o secundaria o la porción amina de una amida; por ejemplo urea, o derivados alquílicos de la misma tales como N-N'-dimetilurea o N'-N'-dimetilurea. La combinación de  $\text{NH}_4\text{Br}$  y  $\text{NaOCl}$  es particularmente preferida y conocida, por ejemplo, de los documentos US 7.008.545, EP-A 517.102, EP 785.908, EP 1.293.482 y EP 1.734.009. Preferentemente, la proporción molar relativa de dicho primer componente y dicho segundo componente está dentro del intervalo de 100:1 a 1:100, más preferentemente de 50:1 a 1:50, todavía más preferentemente de 1:20 a 20:1, aún más preferentemente de 1:10 a 10:1, de la manera más preferente de 1:5 a 5:1 y en particular de 1:2 a 2:1.

En comparación con los oxidantes fuertes, los biocidas de este tipo, es decir, las combinaciones de sales de amonio con ácido hipocloroso o sus sales, tienen ventajas particulares.

Durante varios años, se han usado oxidantes fuertes para controlar las poblaciones microbianas en la industria

papelera. Mantener un nivel eficaz de oxidante no siempre es fácil ni económicamente viable porque las corrientes del proceso de papel presentan una "demanda" alta y variable del oxidante. Esta demanda es causada por la presencia de materiales orgánicos tales como fibra, almidón y otros materiales orgánicos coloidales o particulados en el proceso. Estos materiales orgánicos reaccionan con el oxidante y lo consumen, lo que lo hace mucho menos eficaz para controlar las poblaciones microbianas. Para lograr un oxidante residual eficaz en sistemas de alta demanda, tales como las máquinas de fabricación de papel, el oxidante debe sobrealimentarse para superar la demanda del sistema. La sobrealimentación de oxidantes fuertes no sólo genera mayores costes de tratamiento, sino que también puede causar muchos efectos secundarios adversos en el sistema de fabricación de papel. Estos efectos secundarios incluyen un mayor consumo de tintes y otros costosos aditivos de sección húmeda (por ejemplo, Abrillantadores ópticos y agentes de encolado), mayores velocidades de corrosión y una duración del fieltro reducida. Algunos oxidantes también contribuyen en gran medida a la cantidad de compuestos orgánicos halogenados (AOX) producidos en el proceso de fabricación del papel. Además, los residuos excesivos de determinados oxidantes pueden ser adecuados para controlar las poblaciones microbianas en el fluido a granel, pero son ineficaces para controlar la biopelícula debido a la penetración limitada en la matriz de biopelícula.

A diferencia de los oxidantes fuertes, los biocidas producidos mezclando sales de amonio, tales como una solución de bromuro de amonio, con por ejemplo, hipoclorito de sodio y el agua fresca de fábrica en condiciones de reacción específicas pueden describirse como oxidantes débiles. El biocida se produce in situ y se dosifica inmediatamente al sistema de papel. La dosis requerida depende de varios factores, incluido el uso de agua fresca, el reciclaje de agua y la presencia de agentes reductores. Por tanto, los biocidas de este tipo tienen una semivida relativamente corta y, por lo tanto, no se acumulan, lo que podría causar problemas relacionados con el tratamiento de aguas residuales. Además, no son demasiado agresivos, es decir, no oxidan los demás constituyentes del material celulósico, sino que son comparativamente selectivos para los microorganismos.

Los biocidas oxidantes de uno o dos componentes de este tipo se pueden emplear solos, o preferentemente, particularmente cuando el material de partida comprende pasta reciclada, en combinación con biocidas no oxidantes.

Ejemplos de biocidas no oxidantes incluyen, pero sin limitarse a, compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (ADBAC), polihexametilenbiguanida (biguanida), 1,2-bencisotiazol-3(2H)-ona (BIT), bronopol (BNPD), bis(triclorometil)sulfona, diyodometil-p-tolilsulfona, bronopol/compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (BNPD/ADBAC), bronopol/cloruro de didecil-dimetilamonio (BNPD/DDAC), bronopol/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (BNPD/Iso), NABAM/dimetilditio-carbamato de sodio, dimetilditio-carbamato-N,N-ditio-carbamato de sodio (NABAM), metilditio-carbamato de sodio, dimetilditio-carbamato de sodio, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2,2-dibromo-2-cianoacetamida (DBNPA), DBNPA/bronopol/Iso (DBNPA/BNPD/Iso), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (DCOIT), cloruro de didecildimetilamonio (DDAC), cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquildimetilbencilamonio (DDAC/ADBAC), monoclorhidrato de dodecilguanidina/compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (DGH/ADBAC), monoclorhidrato de dodecilguanidina/ditiocianato de metileno (DGH/MBT), gluteraldehído (Glut), gluteraldehído/compuestos de amonio cuaternario/cloruros de bencilcoco-alquildimetilo (Glut/coco), gluteraldehído/cloruro de didecildimetil-amonio (Glut/DDAC), gluteraldehído/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Glut/Iso), gluteraldehído/ditiocianato de metileno (Glut/MBT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Iso), ditiocianato de metileno (MBT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), metamina oxirano (metamina oxirano), bromuro de sodio (NaBr), nitrometilindintrimetanol, 2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (OIT), bis(triclorometil)sulfona/compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (sulfona/ADBAC), simcloseno, terbutilazina, dazomet (tiona), sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (2:1) (THPS) y p-[(diyodometil)sulfonil]tolueno (tolilsulfona), y mezclas de los mismos.

Un experto en la materia sabe que se puede emplear un único biocida o un único biocida de componentes múltiples o una combinación de diferentes biocidas.

En una realización particularmente preferida de la invención, preferentemente cuando el material de partida comprende pasta reciclada, el biocida es un sistema biocida, que comprende un primer biocida compuesto por una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, y otro biocida, preferentemente seleccionado de entre biocidas no oxidantes y/u orgánicos, preferentemente biocidas orgánicos no oxidantes. Para los fines de la memoria descriptiva, a menos que se indique expresamente lo contrario, el uno o más biocidas a los que se hace referencia en la etapa (b) pueden abarcar dicho biocida adicional, si está presente.

En una realización preferida, el biocida no oxidante comprende bronopol (BNPD) y al menos un compuesto de isotiazolona (Iso) seleccionado de entre el grupo que consiste en 1,2-bencisotiazol-3(2H)-ona (BIT), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (DCOIT), metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (OIT); y/o una sulfona seleccionada de entre bis(triclorometil)sulfona y diyodometil-p-tolilsulfona. Se prefiere particularmente la combinación bronopol/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (BNPD/Iso). En otra realización preferida, el biocida no oxidante comprende compuestos que portan iones de amonio cuaternario en combinación con bronopol (BNPD) o en combinación con una sulfona seleccionada de entre

bis(triclorometil)sulfona y diiodometil-p-tolilsulfona. El sistema biocida, que comprende preferentemente un biocida oxidante y un biocida no oxidante, se prefiere particularmente cuando el tiempo de residencia del biocida en la masa espesa es comparativamente largo, es decir, el tiempo desde el punto temporal en que se añade el biocida al material celulósico hasta el momento en que el material celulósico entra en la máquina de fabricación de papel. En una realización preferida, el sistema biocida anterior que comprende un primer y otro biocida se emplea cuando dicho tiempo de residencia es al menos 1 h, o al menos 2 h, o al menos 4 h, o al menos 6 h, o al menos 8 h, o al menos 10 h.

Dicho sistema biocida es particularmente preferido cuando el material de partida comprende pasta reciclada. Sin embargo, cuando el material de partida consiste esencialmente en pasta virgen, preferentemente se omite la adición de un biocida adicional.

Cuando se emplea dicha combinación de biocidas, al menos una porción del primer biocida se añade preferentemente al agua de dilución del hidropasteador, mientras que el biocida adicional se añade preferentemente a la salida del hidropasteador y/o a la entrada de la clarificación de fibras.

También se puede añadir un biocida adicional de uno o dos componentes (biocida adicional) que difiere en naturaleza del biocida de la etapa (b) (primer biocida) al material celulósico que contiene el almidón (no degradado) antes, durante o después de la etapas de proceso (c) a (g) y/o después de que el material celulósico haya sido suministrado a la máquina de fabricación de papel.

En una realización preferida, al menos una parte del resto de la cantidad total (afluencia total) del biocida (primer biocida) y/u otro biocida (biocida adicional) se añade al material celulósico después de cualquiera de las etapas (c), (d), (e), (f) y/o (g), es decir, en la máquina de fabricación de papel. Por ejemplo, el 50 % en peso de la cantidad total (afluencia total) del primer biocida se puede añadir de forma discontinua o continua antes de y/o durante la etapa de reducción a pasta (a) y/o después de las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y/o (g), y el 50 % en peso restante de la cantidad total (afluencia total) del primer biocida se puede añadir de forma discontinua o continua, en la máquina de fabricación de papel.

En una realización preferida, se añade biocida adicional (es decir, otra porción del primer biocida y/o un biocida adicional que difiere en naturaleza del primer biocida) al material celulósico que contiene el almidón (no degradado) en la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel, preferentemente en la sección de la tela. En una realización preferida, dicho biocida adicional se añade en la tina de máquina o en la tina de mezcla, o en la caja de regulación, o en la parte constante de la máquina de fabricación de papel. En una realización preferida, al menos una porción de dicho biocida adicional se añade a una o más corrientes de agua de la planta de fabricación de papel seleccionadas de entre el grupo que consiste en agua de dilución del hidropasteador, agua blanca (tal como agua blanca 1 y/o agua blanca 2), agua de rociado clarificada, filtrado claro y entrada de clarificación. Es particularmente preferido añadir al menos una porción de dicho biocida adicional al agua de dilución del hidropasteador.

La dosis del uno o más biocidas depende de su eficacia antimicrobiana. De acuerdo con la invención, el biocida se dosifica en una cantidad suficiente para impedir una degradación sustancial del almidón contenido en el material celulósico. Las dosis adecuadas para un biocida dado pueden determinarse mediante experimentación rutinaria o comparando el número de microorganismos antes y después de la adición del biocida (teniendo en cuenta que los biocidas típicamente necesitan algo de tiempo para erradicar los microorganismos).

La adición de biocidas durante el proceso de fabricación del papel se conoce desde hace muchos años. La presencia de microorganismos en el proceso de fabricación de pasta y papel es inevitable y, por tanto, se toman medidas para controlar su crecimiento y número. Sería poco realista intentar destruir todos los microorganismos. En cambio, el objetivo típicamente es controlar o suprimir la multiplicación de microorganismos y, por tanto, limitar sus actividades metabólicas.

En los métodos convencionales para fabricar papel, cartón o cartulina, la acumulación de mucílago es uno de los indicadores más importantes de que se debe limitar el crecimiento microbiano y las actividades microbianas. En los métodos convencionales para fabricar papel, cartón o cartulina, el biocida típicamente se añade con el fin convencional de evitar la formación de mucílago, corrosión y/o roturas en las secciones húmedas, controlar los depósitos en las secciones húmedas o para controlar el olor, pero no con el fin de evitar la degradación microbiana del almidón, que está contenido en el material celulósico, erradicando los microorganismos que de otro modo serían capaces de degradar el almidón con la intención de (re) fijar este almidón posteriormente con polímeros como se describe a continuación.

Los fines convencionales anteriores requieren cantidades comparativamente bajas de biocidas para mantener controladas por vía antimicrobiana sólo secciones relativamente pequeñas de la planta de fabricación de papel en general. Por el contrario, para evitar la degradación de almidón de acuerdo con la invención, es decir, la erradicación parcial o total de los microorganismos que son capaces de degradar el almidón (control de amilasa), típicamente se requieren cantidades/concentraciones sustancialmente mayores de biocida. Como se muestra además en la sección experimental, la cantidad de biocida que se emplea de acuerdo con la invención para evitar la degradación de almidón es al menos 2 veces, preferentemente al menos 3 veces mayor que la cantidad de biocida empleada

convencionalmente en procesos de fabricación de papel para fines convencional. Además, la distribución del biocida que se logra preferentemente dosificando el biocida en diversos puntos de alimentación ubicados en diversas secciones de la planta de fabricación de papel en el método de acuerdo con la invención para evitar la degradación de almidón en cualquier lugar no es convencional. Por ejemplo, de acuerdo con las especificaciones del producto de las composiciones acuosas de bromuro de amonio actualmente comercializadas como precursores de agentes de control microbiológico para la fabricación de papel, la dosis recomendada varía simplemente de 150 a 600 g/t de fibra seca con un contenido activo del 35 %, lo que corresponde a una dosis máxima de sólo 210 g de bromuro de amonio por tonelada de fibra seca. Sin embargo, mediante un tratamiento biocida convencional de este tipo, es decir, con 210 g/t de fibra seca y sin adición de biocida adicional en ubicaciones adicionales, el almidón que está contenido en el resto de la planta de fabricación de papel todavía se degrada sustancialmente.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (b) implica la reducción del contenido de microorganismos que están contenidos en el material celulósico y que son capaces de degradar almidón, tratando el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado.

En otra realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (b) implica evitar, impedir, suprimir o reducir parcial o totalmente la degradación de almidón por microorganismos que están contenidos en el material celulósico y que son capaces de degradar almidón, tratando el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado.

En otra realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (b) implica la preservación parcial o total del almidón contra la degradación por microorganismos que están contenidos en el material celulósico y que son capaces de degradar el almidón, tratando el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado.

La degradación del almidón contenido en el material celulósico se puede supervisar midiendo diversos parámetros, por ejemplo, valor de pH, conductividad eléctrica, contenido de ATP (trifosfato de adenosina), potencial redox y extinción. La actividad microbiológica debe reducirse significativamente en todo el sistema, en comparación con los tratamientos biocidas convencionales. Por tanto, la eficacia de un biocida dado en una cantidad dada con respecto a su efecto en la prevención de la degradación del almidón puede investigarse mediante experimentación rutinaria, es decir, supervisando el valor del pH, la conductividad eléctrica, el contenido de ATP, el potencial redox y/o la extinción (prueba de yodo) y comparando la situación sin tratamiento con biocida con la situación con tratamiento con biocida después de un período de equilibrado suficiente (típicamente al menos 3 días, preferentemente 1 semana o 1 mes).

Un experto en la materia es perfectamente consciente de que las plantas de fabricación de papel comprenden un circuito de agua al que se añade más o menos agua fresca (sistema abierto y sistema cerrado, respectivamente). El material celulósico se pone en contacto con el agua de proceso en o antes de la etapa de reducción a pasta (a), se diluye aún más mediante la adición de agua de proceso cuando la pasta de papel espesa se convierte en pasta de papel diluida, y se separa del agua de proceso en la máquina de fabricación de papel donde tiene lugar la formación de hojas. El agua de proceso se devuelve (recicla) a través del circuito de agua para reducir el consumo de agua fresca. Los parámetros del agua de proceso en el circuito de agua típicamente están equilibrados, estando influenciado el equilibrio por el tamaño del sistema, la cantidad añadida de agua fresca, las propiedades del material de partida, la naturaleza y cantidad de aditivos, y similares.

En una realización preferida de la invención se recicla al menos parcialmente el agua de proceso de una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, en la que se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente, al menos el 5 % en volumen o al menos el 10 % en volumen o al menos el 25 % en volumen o al menos el 50 % en volumen o al menos el 75 % en volumen o al menos el 90 % en volumen del agua de proceso se recicla, es decir, el agua fresca añadida supone preferentemente como máximo el 95 % en volumen o como máximo el 90 % en volumen o como máximo el 75 % en volumen o como máximo el 50 % en volumen o como máximo el 25 % en volumen o como máximo el 10 % en volumen.

Al cambiar las condiciones del proceso de acuerdo con la invención, por ejemplo, mediante la adición de mayores cantidades de biocida en diversas ubicaciones, algunos parámetros cambian espontáneamente localmente y alcanzan un equilibrio en todo el sistema en horas o días, por ejemplo, potencial redox, nivel de ATP y potencial de reducción de oxígeno (ORP), mientras que otros parámetros típicamente necesitan más tiempo para equilibrarse, por ejemplo, valor de pH y conductividad eléctrica.

Típicamente, la degradación no deseada del almidón conduce a una disminución del valor de pH del material celulósico acuoso. Por tanto, la prevención eficaz de la degradación de almidón mediante la erradicación de microorganismos debido al tratamiento con biocida puede supervisarse midiendo el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención, el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico se ha incrementado en al menos 0,2 unidades de pH, o en al menos 0,4 unidades de pH, o en al menos 0,6 unidades de pH, o en al menos 0,8 unidades de pH, o en al menos 1,0 unidades de pH, o al menos 1,2 unidades de pH, o al menos 1,4 unidades de

pH, o al menos 1,6 unidades de pH, o al menos 1,8 unidades de pH, o al menos 2,0 unidades de pH, o al menos 2,2 unidades de pH, o en al menos 2,4 unidades de pH, en comparación con el valor de pH que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que comenzara la adición de cantidades de biocida superiores a las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando así una disminución del valor de pH. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención, el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico medido en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel se ha reducido en no más de 2,4 unidades de pH, o en no más de 2,2 unidades de pH, o en no más de 2,0 unidades de pH, o en no más de 1,8 unidades de pH, o en no más de 1,6 unidades de pH, o en no más de 1,4 unidades de pH, o en no más de 1,2 unidades de pH, o en no más de 1,0 unidades de pH, o en no más de 0,8 unidades de pH, o en no más de 0,6 unidades de pH, o en no más de 0,4 unidades de pH, o en no más de 0,2 unidades de pH, en comparación con el valor de pH de una composición que contiene el material de partida (pasta virgen y pasta reciclada, respectivamente) así como todos los aditivos que se han añadido al material celulósico en las concentraciones correspondientes hasta que llega a la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel.

Típicamente, la degradación no deseada del almidón también conduce a un aumento de la conductividad eléctrica del material celulósico acuoso. Por tanto, la prevención eficaz de la degradación del almidón mediante la erradicación de microorganismos debido al tratamiento con biocidas puede supervisarse midiendo la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención, el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico se ha reducido en al menos un 5 %, o en al menos un 10 %, o en al menos un 15 %, o en al menos un 20 %, o en al menos un 25 %, o en al menos un 30 %, o en al menos un 35 %, o en al menos un 40 %, o en al menos un 45 %, o en al menos un 50 %, o en al menos un 55 %, o en al menos un 60 %, o en al menos un 65 %, o al menos un 70 %, o en al menos un 75 %, o en al menos un 80 %, en comparación con la conductividad eléctrica que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de cantidades mayores de biocida que las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando de ese modo un aumento de la conductividad eléctrica. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención, el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico medida en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel se ha incrementado en como máximo un 80 %, o en como máximo un 75 %, o en como máximo un 70 %, o en como máximo un 65 %, o en como máximo un 60 %, o en como máximo un 55 %, o en como máximo un 50 %, o en como máximo un 45 %, o en como máximo un 40 %, o en como máximo un 35 %, o en como máximo un 30 %, o en como máximo un 25 %, o en como máximo un 20 %, o en como máximo un 15 %, o en como máximo un 10 %, o en como máximo un 5 %, en comparación con la conductividad eléctrica de una composición que contiene el material de partida (pasta virgen y pasta reciclada, respectivamente) así como todos los aditivos que se hayan añadido al material celulósico en las concentraciones correspondientes hasta que llega a la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel.

Preferentemente, el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que, preferentemente después de 1 mes de tratamiento, más preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico es como máximo 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 6500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 6000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 5500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 4500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 3500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o como máximo 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Preferentemente, el método de acuerdo con la invención incluye la medición continua o discontinua de al menos un parámetro seleccionado de entre el grupo que consiste en potencial redox, nivel de ATP, potencial de reducción de oxígeno (ORP), valor de pH y conductividad eléctrica del material celulósico, preferentemente conductividad eléctrica, y la regulación de la dosis de biocida en vista del valor medido para dicho al menos un parámetro con el fin de mejorar el rendimiento de resistencia y mantener un rendimiento de resistencia mejorado, respectivamente.

Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención, el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la dosis de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, que se añade al material celulósico en la etapa

(h) para lograr una resistencia en seco y/o resistencia en húmedo predeterminada del papel, se puede disminuir en al menos un 5 %, o en al menos un 10 %, o en al menos un 15 %, o en al menos un 20 %, o en al menos un 25 %, o en al menos un 30 %, o en al menos un 35 %, o en al menos un 40 %, o en al menos un 45 %, o al menos un 50 %, o en al menos un 55 %, o en al menos un 60 %, o en al menos un 65 %, o en al menos un 70 %, o en al menos un 75 %, o en al menos un 80 %, en comparación con la dosis del mismo polímero de resistencia en seco y/o en húmedo que se añadió en condiciones por lo demás idénticas inmediatamente antes de añadir el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de cantidades mayores de biocida que las empleadas convencionalmente, con el fin de lograr la misma resistencia en seco y/o resistencia en húmedo predeterminada del papel, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando así un aumento de la conductividad eléctrica y requiriendo así dosis más altas de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo para lograr la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo predeterminadas deseadas del papel.

Típicamente, la degradación de almidón no deseada también conduce a una disminución de la extinción cuando se somete el material celulósico acuoso a una prueba de yodo. Por tanto, la prevención eficaz de la degradación de almidón mediante la erradicación de microorganismos debido al tratamiento con biocidas se puede supervisar midiendo la extinción del almidón que está contenido en la fase acuosa del material celulósico por medio de la prueba de yodo. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se añaden de manera continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que después de 8 horas, preferentemente después de 2 días, más preferentemente después de 3 días de tratamiento, más preferentemente después de 1 semana de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la extinción del almidón contenido en la fase acuosa del material celulósico se ha incrementado en al menos un 5 %, o en al menos un 10 %, o en al menos un 15 %, o en al menos un 20 %, o en al menos un 25 %, o en al menos un 30 %, o en al menos un 35 %, o en al menos un 40 %, o en al menos un 45 %, o en al menos un 50 %, o en al menos un 55 %, o en al menos un 60 %, o en al menos un 65 %, o en al menos un 70 %, o en al menos un 75 %, o en al menos un 80 %, en comparación con la extinción que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel, inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando así una disminución de la extinción. En una realización preferida se supervisa la extinción de almidón nativo. Esto se puede hacer a una longitud de onda particular (para más detalles, se hace referencia a la sección experimental). De acuerdo con la invención, el aumento del contenido de almidón puede ser mayor. Por ejemplo, dependiendo de la composición del material de partida, el contenido de almidón al principio, es decir, cuando comienza el tratamiento con biocida, puede ser aproximadamente cero.

En una realización preferida, el almidón que está contenido en el material celulósico, preferentemente después de que se haya completado la etapa de reducción a pasta, tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

En una realización preferida, el uno o más biocidas se dosifican en una cantidad tal que después de 60 minutos el contenido de microorganismos (MO) en [ufc/ml] en el material celulósico que contiene el almidón sea como máximo  $1,0 \times 10^7$ , o como máximo  $5,0 \times 10^6$ , o como máximo  $1,0 \times 10^6$ , o como máximo  $7,5 \times 10^5$ , o como máximo  $5,0 \times 10^5$ , o como máximo  $2,5 \times 10^5$ , o como máximo  $1,0 \times 10^5$ , o como máximo  $7,5 \times 10^4$ , o como máximo  $5,0 \times 10^4$ , o como máximo  $2,5 \times 10^4$ , o como máximo  $1,0 \times 10^4$ , o como máximo  $7,5 \times 10^3$ , o como máximo  $5,0 \times 10^3$ , o como máximo  $4,0 \times 10^3$ , o como máximo  $3,0 \times 10^3$ , o como máximo  $2,0 \times 10^3$ , o como máximo  $1,0 \times 10^3$ . En otra realización preferida, el biocida se dosifica en una cantidad tal que después de 60 minutos el contenido de microorganismos (MO) en [ufc/ml] en el material celulósico que contiene el almidón sea como máximo  $9,0 \times 10^2$ , o como máximo  $8,0 \times 10^2$ , o como máximo  $7,0 \times 10^2$ , o como máximo  $6,0 \times 10^2$ , o como máximo  $5,0 \times 10^2$ , o como máximo  $4,0 \times 10^2$ , o como máximo  $3,0 \times 10^2$ , o como máximo  $2,0 \times 10^2$ , o como máximo  $1,0 \times 10^2$ , o como máximo  $9,0 \times 10^1$ , o como máximo  $8,0 \times 10^1$ , o como máximo  $7,0 \times 10^1$ , o como máximo  $6,0 \times 10^1$ , o como máximo  $5,0 \times 10^1$ , o como máximo  $4,0 \times 10^1$ , o como máximo  $3,0 \times 10^1$ , o como máximo  $2,0 \times 10^1$ , o como máximo  $1,0 \times 10^1$ .

Preferentemente, el potencial redox del material celulósico aumenta mediante la adición del biocida a un valor dentro del rango de -500 mV a +500 mV, o de -150 mV a +500 mV, o de -450 mV a +450 mV, o de -100 mV a +450 mV, o de -50 mV a +400 mV, o de -25 mV a +350 mV, o de 0 mV a +300 mV. Por ejemplo, antes de que se añada el biocida, el potencial redox del material celulósico puede ser -400 mV y después de la adición del biocida se aumenta hasta un valor de, por ejemplo, -100 mV a +200 mV.

Un valor positivo del potencial redox indica un sistema oxidante, mientras que un potencial redox negativo indica un sistema reductor. El experto en la materia conoce métodos adecuados para medir el potencial redox. A este respecto se puede hacer referencia, por ejemplo, a H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006.

Preferentemente, el nivel de ATP (trifosfato de adenosina) del material celulósico, expresado en URL (unidades relativas de luz), disminuye mediante la adición de biocida a un valor dentro del intervalo de 500 a 400.000 URL, o de 600 a 350.000 URL, o de 750 a 300.000 URL, o de 1.000 a 200.000 URL, o de 5.000 a 100.000 URL. Por ejemplo, antes de añadir el biocida, el nivel de ATP puede superar las 400.000 URL y después de la adición del biocida se reduce a un valor de, por ejemplo, 5.000 a 100.000 URL. En una realización preferida, el nivel de ATP

(trifosfato de adenosina) del material celulósico, expresado en URL (unidades relativas de luz), disminuye mediante la adición de biocida a un valor dentro del intervalo de 5.000 a 500.000 URL, más preferentemente de 5.000 a 25.000 URL.

5 La detección de ATP usando bioluminiscencia proporciona otro método para determinar el nivel de contaminación microbiana. El experto en la materia conoce métodos adecuados para la detección de ATP usando bioluminiscencia.

En una realización preferida, el uno o más biocidas se dosifican al material celulósico a una tasa de alimentación relacionada con el papel finalmente producido de al menos 5 g/tonelada métrica (=5 ppm), preferentemente dentro del intervalo de 10 g/tonelada métrica a 5000 g/tonelada métrica, más preferentemente de 20 g/tonelada métrica a 4000 g/tonelada métrica, todavía más preferentemente de 50 g/tonelada métrica a 3000 g/tonelada métrica, aún más preferentemente de 100 g/tonelada métrica a 2500 g/tonelada métrica, de la manera más preferente de 200 g/tonelada métrica a 2250 g/tonelada métrica, y en particular de 250 g/tonelada métrica a 2000 g/tonelada métrica, basándose en el papel finalmente producido.

15 En una realización preferida, particularmente cuando el biocida es orgánico y no oxidante, por ejemplo, bronopol/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (BNPD/Iso), el biocida se dosifica al material celulósico a una tasa de alimentación relacionada con la papel finalmente producido de 25 a 2.500 g/tonelada de papel, más preferentemente de 50 a 2.000 g/tonelada de papel, todavía más preferentemente de 75 a 1.500 g/tonelada de papel, aún más preferentemente de 100 a 1.250 g/tonelada de papel, incluso más preferentemente de 125 a 1.000 g/tonelada de papel, de la manera más preferente de 150 a 900 g/tonelada de papel y en particular de 175 a 850 g/tonelada de papel, basándose en el papel finalmente producido.

20 En una realización preferida, el uno o más biocidas comprenden un sistema de dos componentes que comprende una sal de amonio inorgánica y una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, en donde la proporción molar de la sal de amonio inorgánica respecto al ácido hipocloroso o una sal del mismo está dentro del intervalo de 2:1 a 1:2. En estas circunstancias, preferentemente cuando el material de partida del proceso de acuerdo con la invención comprende pasta reciclada, dicho sistema de dos componentes se dosifica preferentemente al material celulósico a una tasa de alimentación relacionada con el papel finalmente producido de al menos 175 g/tonelada métrica, o al menos 200 g/tonelada métrica, o al menos 250 g/tonelada métrica, o al menos 300 g/tonelada métrica; o al menos 350 g/tonelada métrica, o al menos 400 g/tonelada métrica, o al menos 450 g/tonelada métrica, al menos 500 g/tonelada métrica, o al menos 550 g/tonelada métrica; más preferentemente al menos 600 g/tonelada métrica, o al menos 650 g/tonelada métrica, o al menos 700 g/tonelada métrica, o al menos 750 g/tonelada métrica, o al menos 800 g/tonelada métrica, o al menos 850 g/tonelada métrica, o al menos 900 g/tonelada métrica, o al menos 950 g/tonelada métrica, o al menos 1000 g/tonelada métrica; o al menos 1100 g/tonelada métrica, o al menos 1200 g/tonelada métrica, o al menos 1300 g/tonelada métrica, o al menos 1400 g/tonelada métrica, o al menos 1500 g/tonelada métrica; o al menos 1750 g/tonelada métrica, o al menos 2000 g/tonelada métrica; en cada caso basándose en el peso de la sal de amonio inorgánica y en relación con el papel finalmente producido. En estas circunstancias, preferentemente cuando el material de partida del proceso de acuerdo con la invención no comprende pasta reciclada, es decir, consiste esencialmente en pasta virgen, dicho sistema de dos componentes se dosifica preferentemente al material celulósico a una tasa de alimentación relacionada con el papel finalmente producido de al menos 50 g/tonelada métrica, o al menos 100 g/tonelada métrica, o al menos 150 g/tonelada métrica, o al menos 200 g/tonelada métrica, o al menos 250 g/tonelada métrica, o al menos 300 g/tonelada métrica, o al menos 350 g/tonelada métrica, o al menos 400 g/tonelada métrica, o al menos 450 g/tonelada métrica, o al menos 500 g/tonelada métrica, o al menos 550 g/tonelada métrica, o al menos 600 g/tonelada métrica, o al menos 650 g/tonelada métrica; o al menos 700 g/tonelada métrica, o al menos 750 g/tonelada métrica, o al menos 800 g/tonelada métrica, o al menos 850 g/tonelada métrica, o al menos 900 g/tonelada métrica; o al menos 950 g/tonelada métrica, o al menos 1000 g/tonelada métrica; en cada caso basándose en el peso de la sal de amonio inorgánica y en relación con el papel finalmente producido.

El uno o más biocidas comprenden un sistema de dos componentes que comprende una sal de amonio y una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, dosificado al material celulósico a una concentración de sustancia activa que es equivalente al cloro elemental a una concentración dentro del intervalo del 0,010 al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido, más preferentemente del 0,015 al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,020 al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido, aún más preferentemente del 0,030 al 0,080 %, de la manera más preferente del 0,040 al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido, y en particular del 0,050 al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido.

Las concentraciones anteriores del biocida se expresan como concentraciones equivalentes de cloro elemental. El experto en la materia conoce la determinación de la concentración de un biocida (basándose en la sustancia activa) que es equivalente a una concentración particular de cloro elemental.

60 Las realizaciones particularmente preferidas A<sup>1</sup> a A<sup>6</sup> relativas al biocida añadido en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención (primer biocida) y al biocida orgánico adicional (biocida adicional) se resumen en la tabla 1

a continuación:

Tabla 1:

|                         | A <sup>1</sup>                                                                   | A <sup>2</sup>                                                                                       | A <sup>3</sup>                                                                                       | A <sup>4</sup>                                                                        | A <sup>5</sup>                                                                 | A <sup>6</sup>                                                                                       |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Primer biocida          |                                                                                  |                                                                                                      |                                                                                                      |                                                                                       |                                                                                |                                                                                                      |
| - naturaleza            | oxidante, dos componentes                                                        | oxidante, dos componentes                                                                            | oxidante, dos componentes                                                                            | oxidante, dos componentes                                                             | oxidante, dos componentes                                                      | oxidante, dos componentes                                                                            |
| - punto de alimentación | en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV) | en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV)                     | en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (III) y/o (IV)                                    | en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (III) y/o (IV)                     | en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (III) y/o (IV)              | en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (IV); pero preferentemente no en la sección (III) |
| Biocida adicional       |                                                                                  |                                                                                                      |                                                                                                      |                                                                                       |                                                                                |                                                                                                      |
| - naturaleza            | orgánico, no oxidante                                                            | orgánico, no oxidante                                                                                | orgánico, no oxidante                                                                                | orgánico, no oxidante                                                                 | orgánico, no oxidante                                                          | orgánico, no oxidante                                                                                |
| - punto de alimentación | en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV) | en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (III); pero preferentemente no en la sección (IV) | en la sección (I) y/o (II); así como en la sección (IV); pero preferentemente no en la sección (III) | en la sección (I) y/o (II); pero preferentemente ni en la sección (III) ni en la (IV) | en la sección (II); pero preferentemente ni en la sección (I) ni (III) ni (IV) | en la sección (II); pero preferentemente ni en la sección (I) ni (III) ni (IV)                       |

5 en donde las secciones (I) a (IV) se refieren a las secciones de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, en donde la sección (I) incluye medidas que tienen lugar antes de la reducción a pasta; la sección (II) incluye medidas asociadas a la reducción a pasta; la sección (III) incluye medidas que tienen lugar después de la reducción a pasta pero aún fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye medidas que tienen lugar en el interior de la máquina de fabricación de papel.

10 Los puntos de alimentación más preferidos del primer biocida, que preferentemente es oxidante, están ubicados en la sección (II), (III) y/o (IV) de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del primer biocida está ubicado en la sección (I), preferentemente está ubicado en el agua de dilución del hidropasteador de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del primer biocida está ubicado en la sección (II), preferentemente está ubicado en el hidropasteador, preferentemente en la salida del hidropasteador, o en el agua de dilución después del hidropasteador de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del primer biocida está ubicado en la sección (III), está ubicado preferentemente en el agua blanca, por ejemplo, en el agua blanca 2, antes de la clarificación o en la entrada de clarificación de una planta de fabricación de papel. En realizaciones preferidas, está ubicada en el filtrado claro, el agua de rociado y/o el tanque de agua de retorno de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del primer biocida está ubicado en la sección (IV), preferentemente está ubicado en el agua blanca, por ejemplo, en el agua blanca 1, preferentemente antes de la bomba de ventilador, la clasificación de pasta de papel diluida y/o el hidropasteador de una planta de fabricación de papel.

25 Los puntos de alimentación más preferidos del biocida adicional, que preferentemente es orgánico no oxidante, están ubicados en la sección (II), (III) y/o (IV) de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del biocida adicional está ubicado en la sección (I), está ubicado preferentemente en el agua de dilución del hidropasteador de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del biocida adicional está ubicado en la sección (II), está ubicado preferentemente en el hidropasteador, preferentemente en la salida del hidropasteador de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del biocida adicional está ubicado en la sección (III), está ubicado preferentemente antes del almacenamiento de pasta de papel espesa, antes de la tina de mezcla, antes de la tina de máquina, antes de la clasificación de pasta de papel espesa,

en los espesadores de papel desecho, en los hidropasteadores de papel desecho, en el agua de dilución después del hidropasteador, antes de la clarificación o en la entrada de clarificación de una planta de fabricación de papel. Cuando el punto de alimentación del biocida adicional está ubicado en la sección (IV), está ubicado preferentemente en el agua de rociado para la sección de prensa o en el agua de rociado para la sección de la tela de una planta de fabricación de papel.

En una realización preferida, la consistencia de pasta de papel del material celulósico en la etapa de reducción a pasta (a) está dentro del intervalo del 3,0 al 6,0 %, o del 3,3 al 5,5 %, o del 3,6 al 5,1 %, o del 3,9 al 4,8 %, o del 4,2 al 4,6 %. En otra realización preferida, la consistencia de pasta de papel del material celulósico en la etapa de reducción a pasta (a) está dentro del intervalo del 10 al 25 %, o del 12 al 23 %, o del 13 al 22 %, o del 14 al 21 %, o del 15 al 20 %. El experto en la materia conoce métodos adecuados para medir la consistencia de pasta de papel de materiales celulósicos. A este respecto se puede hacer referencia, por ejemplo, a M.H. Waller Measurement and Control of Paper Stock Consistency, Instrumentation Systems &, 1983; H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006.

La etapa de reducción a pasta (a) se puede realizar en condiciones ambientales.

En una realización preferida, la etapa de reducción a pasta (a) se realiza a temperatura elevada. Preferentemente, la etapa de reducción a pasta (a) se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C a 90 °C, más preferentemente de 20 °C a 50 °C.

En una realización preferida, la etapa de reducción a pasta (a) se realiza a un valor de pH de 5 a 13, o de 5 a 12, o de 6 a 11, o de 6 a 10, o de 7 a 9. El valor de pH deseado se puede ajustar mediante la adición de ácidos y bases, respectivamente.

En una realización preferida de acuerdo con la invención, la etapa de reducción a pasta (a) se realiza en presencia de uno o más biocidas y auxiliares adicionales. Dichos auxiliares adicionales pueden comprender, pero sin limitarse a, materiales inorgánicos, tales como talco u otros aditivos.

Típicamente, el material celulósico reducido a pasta que contiene el almidón (no degradado), es decir, pasta virgen, reciclada o de mezcla, puede someterse a etapas de proceso adicionales, todas ellas abarcadas por la sección (III) del método para la fabricación de papel, cartón o cartulina, que siguen a la etapa de reducción a pasta (a) de la sección (II). Estas etapas pueden comprender, pero no se limitan a

(c) destintar el material celulósico; y/o

(d) mezclar el material celulósico; y/o

(e) blanquear el material celulósico; y/o

(f) refinar el material celulósico; y/o

(g) tamizar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta de papel espesa; y/o

(h) añadir un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo al material celulósico;

(i) tamizar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta de papel diluida, es decir, después de diluir la pasta de papel espesa a una pasta de papel diluida.

A este respecto, cabe destacar que las etapas (c) a (g) e (i) mencionadas anteriormente son únicamente opcionales, lo que significa que una cualquiera, dos, tres o cuatro de las etapas (c) a (g) y (i) pueden omitirse. También es posible que las seis etapas (c) a (g) e (i) se omitan durante el proceso de fabricación de papel. De acuerdo con la etapa (b) de la invención, el tratamiento del material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas es obligatorio y puede realizarse durante la etapa de reducción a pasta (a) y/o después de la etapa de reducción a pasta (a). Siempre que la etapa (b), el tratamiento del material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas, se realice al menos parcialmente después de la etapa de reducción a pasta (a), puede realizarse antes de la etapa (c) o en cualquier momento durante las etapas (c) a (g) mencionadas anteriormente. Preferentemente, sin embargo, la etapa (b) se realiza antes de que el material celulósico que contiene el almidón se diluya desde una pasta de papel espesa (que se procesa en el área de pasta de papel espesa) a una pasta de papel diluida (que se procesa adicionalmente en el área de pasta de papel diluida), es decir, antes de la etapa (i).

El experto en la materia conoce los dispositivos que son adecuados para las etapas posteriores a la etapa de reducción a pasta (a). Por ejemplo, el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) se puede bombear desde el hidropasteador a una tina de almacenamiento, una tina de mezcla y/o una tina de máquina antes de suministrarlo a la máquina de fabricación de papel (es decir, a la denominada "parte constante" de la máquina de fabricación de papel).

La secuencia temporal de las etapas (c) a (g) se puede elegir libremente, lo que significa que la secuencia temporal

de las etapas (c) a (g) no sigue necesariamente el orden alfabético indicado. Preferentemente, sin embargo, el orden es alfabético.

Se pueden incorporar etapas de proceso adicionales tales como almacenar el material celulósico en tanques de almacenamiento o etapas de lavado y/o tamizado adicionales después de cualquiera de las etapas de proceso (a) a (g).

En una realización preferida, la secuencia temporal de las etapas de proceso se selecciona de entre el grupo que consiste en (a) → (g); (a)→(c)→(g); (a)→(d)→(g); (a)→(e)→(g); (a)→(f)→(g); (a)→(c)→(d)→(g); (a)→(c)→(e)→(g); (a)→(c)→(f)→(g); (a)→(d)→(e)→(g); (a)→(d)→(f)→(g); (a)→(e)→(f)→(g); (a)→(c)→(d)→(e)→(g); (a)→(c)→(d)→(f)→(g); (a)→(c)→(e)→(f)→(g); (a)→(d)→(e)→(f)→(g); y (a)→(c)→(d)→(e)→(f)→(g);

en donde, para los fines de la memoria descriptiva, el símbolo "→" significa "seguida de"; y se pueden incorporar etapas de proceso adicionales tales como almacenar el material celulósico en tanques de almacenamiento o etapas de lavado y/o tamizado adicionales después de cualquiera de las etapas de proceso (a) a (g). La etapa (b), el tratamiento del material celulósico que contiene el almidón con el biocida, también puede incorporarse después de cualquiera de las etapas de proceso (a) a (g).

Un experto en la materia es consciente de que después de cada una de las etapas de proceso (a) a (g), la mezcla que comprende el material celulósico y el biocida puede suministrarse a tanques de almacenamiento, antes de volver a introducirse en etapas de proceso adicionales del proceso de fabricación del papel.

También es evidente para un experto en la materia que al menos una parte del resto de la cantidad total (afluencia total) del biocida se puede añadir al material celulósico, cuando se almacena en tanques de almacenamiento después de cualquiera de las etapas de proceso (a), (c), (d), (e), (f) y (g).

En general, la etapa de reducción a pasta (a) se realiza antes de que el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entre en la máquina de fabricación de papel. En una realización preferida, al menos una parte del biocida se añade al agua usada para la reducción a pasta antes o durante la etapa de reducción a pasta al material celulósico, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla. Dicha adición tiene lugar preferentemente al menos 5 minutos, o al menos 10 minutos, o al menos 20 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 40 minutos antes de que el material celulósico se suministre a la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel, por ejemplo, a través de la caja de flujo.

En una realización preferida, dicha adición tiene lugar preferentemente como máximo 360 minutos, o como máximo 300 minutos, o como máximo 240 minutos, o como máximo 180 minutos, o como máximo 120 minutos, o como máximo 60 minutos antes de que se suministre el material celulósico a la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel, por ejemplo, a través de la caja de flujo.

Preferentemente, el período de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el biocida está dentro del intervalo de 10 minutos a 3 días.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el período de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el biocida es de al menos 10 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 60 minutos, o al menos 80 minutos, o al menos 120 minutos.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el período de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el biocida está preferentemente dentro del intervalo de  $12 \pm 10$  horas, o  $24 \pm 10$  horas, o  $48 \pm 12$  horas, o  $72 \pm 12$ .

La duración de la etapa de reducción a pasta (a) no es crítica para la invención. Después de la etapa de reducción a pasta, la pasta de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de destintado (c), en donde la pasta virgen, la pasta reciclada o la pasta de mezcla se destinta, preferentemente en presencia del biocida.

Después de la etapa de reducción a pasta, la pasta de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de mezcla (d). La mezcla (d), también conocida como preparación de pasta de papel, se realiza normalmente en una denominada tina de mezcla, es decir, un recipiente de reacción en donde se añaden aditivos tales como colorantes, cargas (por ejemplo, talco o arcilla) y agentes de encolado (por ejemplo, colofonia, cera, almidón adicional, pegamento) se añaden al material celulósico reducido a pasta, preferentemente a pasta virgen, pasta reciclada o pasta de mezcla, preferentemente en presencia del biocida. Preferentemente se añaden cargas para mejorar las propiedades de impresión, suavidad, brillo y opacidad. Los agentes de encolado típicamente mejoran la resistencia al agua y la capacidad de impresión del papel, cartón y/o cartulina final. El encolado también puede realizarse en la máquina de fabricación de papel, mediante aplicación superficial sobre la hoja.

Después de la etapa de reducción a pasta, la pasta de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de blanqueo (e). Típicamente, el blanqueo (e) se realiza para blanquear el material celulósico reducido a pasta, preferentemente en presencia del biocida. En dicho proceso de blanqueo, típicamente se añaden blanqueadores químicos tales como peróxido de hidrógeno, bisulfito de sodio o hidrosulfito de sodio al material celulósico reducido a

pasta para eliminar el color.

Después de la etapa de reducción a pasta, la pasta de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de refinado (f). El refinado (f) se realiza preferentemente en un denominado pila holandesa o refinador de pasta fibrilando las fibras del material celulósico, preferentemente en presencia del biocida. El fin es preferentemente cepillar y levantar fibrillas de las superficies de las fibras para una mejor unión entre sí durante la formación de la hoja, lo que da como resultado un papel más resistente. Las pilas holandesas de pasta (por ejemplo, la pila holandesa Hollander, la pila holandesa Jones-Bertram, etc.) procesan lotes de pasta, mientras que los refinadores (por ejemplo, el refinador Chaffin, el refinador Jordan, los refinadores de disco simple o doble, etc.) procesan la pasta continuamente.

Después de la etapa de reducción a pasta, la pasta de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de tamizado (g). El tamizado (g) se aplica preferentemente para eliminar material fibroso y no fibroso indeseable del material celulósico, preferentemente en presencia del biocida, preferentemente mediante el uso de tamices giratorios y limpiadores centrífugos.

Antes de que el material celulósico entre en la máquina de fabricación de papel, el material celulósico que está presente como una "pasta de papel espesa" se diluye con agua para "diluir la pasta de papel". Después de la dilución, la pasta de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa adicional de tamizado y/o limpieza (i).

Después, típicamente cerca del final del proceso de fabricación de papel, el material celulósico se suministra a una máquina de fabricación de papel, donde típicamente entra en la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel.

Aquí es donde comienza la sección (IV) del método general para la fabricación de papel, cartón o cartulina.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "máquina de fabricación de papel" se refiere preferentemente a cualquier dispositivo o componente del mismo que sirva básicamente para la formación de hojas a partir de una suspensión acuosa del material celulósico. Por ejemplo, el hidropasteador no debe considerarse un componente de la máquina de fabricación de papel.

Típicamente, una máquina de fabricación de papel tiene una sección húmeda que comprende una sección de la tela y una sección de prensas, y una sección seca que comprende una primera sección de secado, una prensa encoladora, una segunda sección de secado, una calandria y bobinas "jumbo".

La primera sección de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel es típicamente la sección de la tela, donde el material celulósico se suministra a través de una caja de flujo a la sección de la tela y se distribuye uniformemente sobre toda la anchura de la máquina de fabricación de papel y una cantidad significativa de agua se drena de la dispersión acuosa o suspensión acuosa del material celulósico. La sección de la tela, también llamada sección de formación, puede comprender una capa o múltiples capas, donde múltiples preferentemente significa 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 capas. Posteriormente, el material celulósico entra preferentemente en la sección de prensas de la máquina de fabricación de papel donde se exprime el agua restante del material celulósico, lo que forma una banda de material celulósico, que a continuación, a su vez, se suministra preferentemente a la sección seca de la máquina de fabricación de papel.

La llamada sección seca de la máquina de fabricación de papel comprende preferentemente una primera sección de secado, opcionalmente una prensa encoladora, una segunda sección de secado, una calandria y bobinas "jumbo". La primera y la segunda sección de secado comprenden preferentemente varios cilindros de secado calentados con vapor, donde los tejidos sintéticos para secadora pueden transportar la banda de material celulósico alrededor de los cilindros hasta que la banda de material celulósico tenga un contenido de agua de aproximadamente el 4 al 12 %. Se puede añadir una solución acuosa de almidón a la superficie de la banda del material celulósico para mejorar la superficie con fines de impresión o para propiedades de resistencia. Preferentemente, la banda de material celulósico se suministra a continuación a la calandria, donde se alisa y se pule. Posteriormente, el material celulósico típicamente se enrolla en la denominada sección de bobina "jumbo".

En una realización preferida, el método de acuerdo con la invención se realiza en una planta de fabricación de papel que puede considerarse que tiene un suministro de agua abierto y, por tanto, un circuito de agua abierto. Las plantas de fabricación de papel de este tipo se caracterizan típicamente por una planta de efluentes, es decir, por una corriente de efluentes mediante la cual se extrae continuamente una composición acuosa del sistema.

En otra realización preferida, el método de acuerdo con la invención se realiza en una planta de fabricación de papel que puede considerarse que tiene un circuito cerrado de reciclaje de agua. Las plantas de fabricación de papel de este tipo se caracterizan típicamente por no tener ninguna planta de efluentes, es decir, no hay ninguna corriente de efluentes mediante la cual se extraiga continuamente una composición acuosa del sistema, mientras que el papel, por supuesto, contiene algo de humedad residual. Todas las plantas de fabricación de papel (sistemas cerrados y abiertos) típicamente permiten la evaporación de agua (gaseosa), mientras que los sistemas cerrados no permiten corrientes de efluentes líquidos. Sorprendentemente se ha descubierto que el método de acuerdo con la invención

es particularmente ventajoso en dicho circuito cerrado de reciclaje de agua. Sin el método de acuerdo con la invención, el almidón en la fase líquida se concentraría de una etapa de reciclaje a otra y finalmente terminaría en una composición pastosa altamente viscosa que no sería útil para ninguna fabricación de papel. Sin embargo, mediante el método de acuerdo con la invención, el almidón se fija, preferentemente se vuelve a fijar a las fibras, evitando así cualquier efecto de concentración de una etapa de reciclaje a otra.

En una realización preferida, al menos el 50 % en peso del biocida, que está presente durante la etapa (b), todavía está presente cuando el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entra en la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel. En caso de que la pérdida de biocida durante el proceso de fabricación de papel sea demasiado alta, se pueden añadir partes adicionales del biocida durante cualquiera de las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y/o (g).

En otra realización preferida, como máximo el 50 % en peso del biocida, que está presente durante la etapa (b), todavía está presente cuando el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entra en la máquina de fabricación de papel.

De acuerdo con la invención, la etapa (h) comprende añadir un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo al material celulósico. El experto en la materia conoce los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo. A este respecto, se puede hacer referencia, por ejemplo, a C.J. Biermann, Handbook of Pulp and Papermaking, Academic Press; 2 edición (1996); JP Casey, Pulp and Paper, Wiley-Interscience; 3 edición (1983); H Holik, Handbook of paper and board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1.<sup>a</sup> ed., 2006; e I. Thorn et al., Applications of Wet-End Paper Chemistry, 2.<sup>a</sup> edición, Springer, 2009.

Para los fines de la memoria descriptiva, los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo deben considerarse polímeros empleados típicamente para mejorar la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo del papel, cartón o cartulina.

El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se puede añadir al material celulósico que contiene el almidón en cualquier etapa de la fabricación del papel en el área de pasta de papel espesa, o en cualquier etapa de la fabricación de papel en el área de pasta de papel diluida. Es evidente para un experto en la materia que al menos una parte de la cantidad total (afluencia total) del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se puede añadir al material celulósico, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla durante o después de la etapa de reducción a pasta (a).

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "área de pasta de papel espesa" se refiere a cualquier fase de la fabricación de papel donde el material celulósico está presente como "pasta de papel espesa". De manera análoga, el término "área de pasta de papel diluida" se refiere a cualquier fase de la fabricación de papel donde el material celulósico está presente como pasta de papel diluida. Típicamente, la pasta de papel espesa se procesa en cualquiera de las etapas de procesos convencionales para la fabricación de papel o cartón que tienen lugar antes de la etapa (i). Los términos "pasta de papel espesa" y "pasta de papel diluida" son conocidos por el experto en la materia. Típicamente, en la máquina de fabricación de papel, la pasta de papel espesa se diluye antes de la etapa (i), dando lugar así a una pasta de papel diluida. Para los fines de la memoria descriptiva, "pasta de papel espesa" preferentemente tiene un contenido de sólidos (= consistencia de pasta de papel) de al menos el 2,0 % en peso, preferentemente al menos el 2,1 % en peso, más preferentemente al menos el 2,2 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 2,3 % en peso, aún más preferentemente al menos el 2,4 % en peso y de la manera más preferente al menos el 2,5 % en peso. Por tanto, para los fines de la memoria descriptiva, el material celulósico que tiene el contenido de sólidos anterior debe considerarse preferentemente como una pasta de papel espesa, mientras que el material celulósico que tiene un contenido de sólidos inferior debe considerarse como una pasta de papel diluida.

En una realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade al material celulósico que contiene el almidón (no degradado) durante cualquiera de las etapas, (a), (c), (d), (e), (f) o (g), es decir, antes de que el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) se diluya hasta obtener una "pasta de papel diluida" y antes de que el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entre en la máquina de fabricación de papel.

En una realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade al material celulósico que contiene el almidón después de que se haya añadido el biocida. También es posible que el biocida y el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añadan simultáneamente al material celulósico que contiene el almidón. Además, es posible que se añada una primera parte del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo al material celulósico que contiene el almidón antes de que se añada una primera parte de biocida y posteriormente se añada una segunda parte de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, o viceversa.

En una realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade al material celulósico que contiene el almidón después de que se haya completado la etapa de reducción a pasta.

Es evidente para un experto en la materia que la cantidad (afluencia) de polímero de resistencia en seco y/o en

húmedo se puede añadir de forma continua (ininterrumpidamente) o discontinua (interrumpidamente) con respecto a un punto de alimentación. Además, la cantidad total (afluencia total) de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se puede dividir en al menos dos partes, de las cuales al menos una parte se añade de forma continua o discontinua al material celulósico que contiene el almidón durante o después de la etapa de reducción a pasta (a) y la otra parte se añade de forma continua o discontinua en otro lugar, es decir, en uno o más puntos de alimentación.

En una realización preferida, la cantidad total (afluencia total) de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade al material celulósico después de la etapa de reducción a pasta (a) de forma continua o discontinua, es decir, el 100 % en peso de la cantidad total (afluencia total) del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade preferentemente al material celulósico, es decir, al material virgen, reciclado o de mezcla después de la etapa de reducción a pasta (a).

En una realización preferida, al menos una parte de la cantidad total (afluencia total) del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade al material celulósico después de cualquiera de las etapas (c), (d), (e), (f) y/o (g). Por ejemplo, se puede añadir de forma continua o discontinua el 50 % en peso de la cantidad total (afluencia total) del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, durante cualquiera de las etapas (a), (c), (d), (e), (f) y/o (g) y el 50 % en peso restante de la cantidad total (afluencia total) del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se puede añadir de forma continua o discontinua, en cualquier otra etapa de procesamiento, por ejemplo, dentro del área de pasta de papel espesa o del área de pasta de papel diluida.

El punto óptimo para añadir un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo puede diferir de una planta de fabricación de papel a otra.

En una realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade a la pasta de papel espesa, antes de que se haya llevado a cabo el último refinado. En otra realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade a la pasta de papel espesa, después de que se haya llevado a cabo el último refinado. Una buena mezcla puede ser esencial para obtener el mejor rendimiento. Por lo tanto, se prefiere la adición a una tina bien agitada o al tramo descendente de la caja de nivel de pasta de papel espesa.

En una realización preferida, se añade un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo diluido a una tubería, donde se logra una mezcla óptima mediante un sistema de inyección multipunto.

Las realizaciones particularmente preferidas B<sup>1</sup> a B<sup>4</sup> relativas a los puntos de alimentación preferidos del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención se resumen en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2:

|                                               | B <sup>1</sup>                        | B <sup>2</sup>                               | B <sup>3</sup>                               | B <sup>4</sup>                               | B <sup>5</sup>                              | B <sup>6</sup>                              | B <sup>7</sup>                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Polímero de resistencia en seco y/o en húmedo |                                       |                                              |                                              |                                              |                                             |                                             |                                             |
| - punto de alimentación                       | en las secciones (II), (III) y/o (IV) | (III) y/o (IV), pero preferentemente no (II) | (II) y/o (III), pero preferentemente no (IV) | (II) y/o (IV), pero preferentemente no (III) | (II), pero preferentemente ni (III) ni (IV) | (III), pero preferentemente ni (II) ni (IV) | (IV), pero preferentemente ni (II) ni (III) |

en donde las secciones (II) a (IV) se refieren a las secciones de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, en donde la sección (II) incluye medidas asociadas con la reducción a pasta; la sección (III) incluye medidas que tienen lugar después de la reducción a pasta pero aún fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye medidas que tienen lugar en el interior de la máquina de fabricación de papel.

Las realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención se refieren a combinaciones de cualquiera de las realizaciones A<sup>1</sup> a A<sup>6</sup> como se resume en la Tabla 1 con cualquiera de las realizaciones B<sup>1</sup> a B<sup>7</sup> como se resume en la Tabla 2; particularmente A<sup>1</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>3</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>5</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>6</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>7</sup>; A<sup>2</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>2</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>3</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>4</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>5</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>6</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>7</sup>; A<sup>3</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>3</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>4</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>5</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>6</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>7</sup>; A<sup>4</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>2</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>4</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>5</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>6</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>7</sup>; A<sup>5</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>2</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>3</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>5</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>6</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>7</sup>; A<sup>6</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>2</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>3</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>4</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>5</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>6</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>7</sup>.

El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añade preferentemente a la pasta de papel espesa, es decir, en el área de pasta de papel espesa de la planta de fabricación de papel. En una realización preferida, el punto de alimentación del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está ubicado en o después de la tina que está

- ubicada después del hidropasteador, y/o en o antes de la bomba de ventilador de la planta de fabricación de papel. Preferentemente, el punto de alimentación del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está ubicado en o después de la tina de mezcla, antes de la tina de máquina y/o antes de la bomba de ventilador de la planta de fabricación de papel. Preferentemente, el punto de alimentación del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está ubicado en la tina de máquina y/o antes de la bomba de ventilador de la planta de fabricación de papel.
- 5 Preferentemente, el punto de alimentación del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está ubicado en la salida de la tina de máquina y/o antes de la bomba de ventilador de la planta de fabricación de papel. Preferentemente, el punto de alimentación del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está ubicado en la caja de regulación y/o antes de la bomba de ventilador de la planta de fabricación de papel.
- 10 La dosis óptima de un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo varía de una aplicación a otra, de una planta de fabricación de papel a otra y de una clase a otro. Las dosis preferidas están en el intervalo del 0,2 al 0,5 % en peso, basándose en el contenido activo, aunque dosis tan bajas como el 0,05 % en peso han tenido éxito. Este es particularmente el caso cuando se emplea un promotor catiónico. Los promotores catiónicos preferidos son los llamados "recolectores de basura aniónica", seleccionados preferentemente de entre el grupo que consiste en poliaminas, poliDADMAC, policloruro de aluminio, clorhidrato de aluminio y alumbre.
- 15 La dosis exacta típicamente depende del equilibrio de carga en la sección húmeda. Medir la carga ayuda a lograr la dosis óptima.
- En una realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se dosifica al material celulósico que contiene el almidón a una concentración de al menos 50 g/tonelada métrica, o al menos 100 g/tonelada métrica, o al menos 200 g/tonelada métrica, o al menos 500 g/tonelada métrica, o al menos 750 g/tonelada métrica, o al menos 1.000 g/tonelada métrica, o al menos 1.250 g/tonelada métrica, o al menos 1.500 g/tonelada métrica, o al menos 2.000 g/tonelada métrica, o al menos 3.000 g/tonelada métrica, o al menos 4.000 g/tonelada métrica, en donde las toneladas métricas se basan preferentemente en la composición general que contiene el material celulósico, y los gramos se basan preferentemente en el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo como tal (contenido activo).
- 20 Más preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se dosifica al material celulósico a una concentración de 100 a 5.000 g/tonelada métrica, o de 200 a 4.500 g/tonelada métrica, o de 250 a 4.000 g/tonelada métrica, o de 300 a 3.500 g/tonelada métrica, en donde las toneladas métricas se basan preferentemente en la composición general que contiene el material celulósico, y los gramos se basan preferentemente en el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, respectivamente, como tal (contenido activo).
- 25 En una realización particularmente preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se dosifica al material celulósico a una concentración de 500 a 10.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 9.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 8.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 7.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 6.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 5.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 4.500 g/tonelada métrica, o de 500 a 4.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 3.750 g/tonelada métrica, o de 500 a 3.500 g/tonelada métrica, o de 500 a 3.250 g/tonelada métrica, o de 500 a 3.000 g/tonelada métrica, o de 500 a 2.500 g/tonelada métrica, o de 500 a 2.000 g/tonelada métrica, en donde las toneladas métricas se basan preferentemente en la composición general que contiene el material celulósico, y los gramos se basan preferentemente en el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, respectivamente, como tal (contenido activo, en seco).
- 30 Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo pertenece a cualquiera de las tres categorías siguientes:
- 35 i) polímeros capaces de formar únicamente enlaces de hidrógeno con fibras de almidón y/o celulosa, tales como determinadas poliacrilamidas,
- (ii) polímeros capaces de formar adicionalmente enlaces iónicos con fibras de almidón y/o celulosa, tales como polivinilaminas altamente catiónicas,
- 45 (iii) polímeros capaces de unirse covalentemente a las fibras de celulosa, tales como poliacrilamida glioxilada y poliamido-poliaminas con epíclorhidrina.

El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo puede ser no iónico, catiónico, aniónico o anfótero.

- Para los fines de la memoria descriptiva, el término "polímero catiónico" se refiere preferentemente a polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, preferentemente polímeros solubles en agua, que tienen una carga neta positiva. Los polímeros catiónicos pueden ser ramificados o no ramificados, reticulados o no reticulados, injertados o no injertados.
- 50

- Para los fines de la memoria descriptiva, el término "polímero aniónico" se refiere preferentemente a polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, preferentemente polímeros solubles en agua, que tienen una carga neta negativa. Los polímeros aniónicos pueden ser ramificados o no ramificados, reticulados o no reticulados, injertados o no injertados.
- 55

Un experto en la materia conoce el significado de los términos "polímero ramificado", "polímero no ramificado",

"polímero reticulado" y "polímero de injerto". Las definiciones de estos términos se pueden encontrar preferentemente en A. D. Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311.

5 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "hinchable en agua" se refiere preferentemente al aumento de volumen de partículas de polímero asociado con la absorción de agua (véase DH Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II, Part I: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure & Applied Chemistry 1972, 31, 579-638). El comportamiento de hinchamiento de los polímeros se puede medir a diferentes temperaturas y valores de pH en agua. Los pesos hinchados de los polímeros se determinan a intervalos, después de eliminar el agua superficial, hasta que se alcanza el equilibrio de hinchamiento. El porcentaje de hinchamiento se calcula preferentemente mediante la siguiente ecuación: % de hinchamiento =  $100 \times [(W_t - W_0)/W_0]$ , donde  $W_0$  es el peso inicial y  $W_t$  el peso final del gel a tiempo  $t$  (véase IM El-Sherbiny et al. Preparation, characterization, swelling and in vitro drug release behaviour of poly[N-acryloylglycine-chitosan] interpolymeric pH and thermally-responsive hydrogels. European Polymer Journal 2005, 41, 2584-2591).

15 Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención pueden presentar preferentemente un % de hinchamiento de al menos el 2,5 %, o al menos el 5,0 %, o al menos el 7,5 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos al menos el 20 % medido en agua desmineralizada a 20 °C y pH 7,4 en tampón fosfato después de que se alcanza el equilibrio de hinchamiento.

20 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "polímero" se refiere preferentemente a un material compuesto por macromoléculas que contienen >10 unidades monoméricas (véase GP Moss et al. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure. Pure & Applied Chemistry 1995, 67, 1307-1375).

Cada uno de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo puede consistir en un único tipo de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo o puede estar contenido en una composición que comprende diferentes polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo.

25 Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo pueden ser homopolímeros, que contienen preferentemente unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas, como único componente monomérico. Además, los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo también pueden ser copolímeros, es decir, bipolímeros, terpolímeros, cuaterpolímeros, etc., que comprenden, por ejemplo, diferentes unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas; o unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas así como no iónicas.

30 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "homopolímero" se refiere preferentemente a un polímero derivado de una especie de monómero y el término "copolímero" se refiere preferentemente a un polímero derivado de más de una especie de monómero. Los copolímeros que se obtienen por copolimerización de dos especies monoméricas se denominan bipolímeros, los obtenidos a partir de tres monómeros, terpolímeros, los obtenidos a partir de cuatro monómeros, cuaterpolímeros, etc. (véase AD Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311).

35 En caso de que el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo sea un copolímero, es preferentemente un copolímero aleatorio, un copolímero estadístico, un copolímero en bloque, un copolímero periódico o un copolímero alterno, más preferentemente un copolímero aleatorio. En una realización particularmente preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es un copolímero siendo uno de los comonómeros acrilamida o vinilamina y vinilamida, respectivamente. Por tanto, preferentemente el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención se basa preferentemente en poli(acrilamida) o polivinilamina que a su vez puede obtenerse hidrolizando total o parcialmente polivinilamida.

40 Un experto en la materia conoce el significado de los términos "copolímero aleatorio", "copolímero estadístico", "copolímero periódico", "copolímero en bloque" y "copolímero alterno". Las definiciones de estos términos se pueden encontrar preferentemente en A. D. Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "ionidad" se referirá a la carga neta de un polímero así como a su contenido cuantitativo, preferentemente molar, de unidades monoméricas iónicas basándose en el contenido total de unidades monoméricas, preferentemente expresado % en moles.

50 Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo comprende unidades monoméricas que se derivan de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales. Por lo tanto, en una realización preferida la cadena principal del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es una cadena de carbono que no está interrumpida por heteroátomos, tales como nitrógeno u oxígeno.

55 Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, independientemente uno del otro, se deriva de monómeros etilénicamente insaturados que son preferentemente polimerizables por radicales.

Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es un polímero iónico, más preferentemente un

5 polímero catiónico, aniónico o anfótero. Preferentemente, la ionicidad del polímero iónico de resistencia en seco y/o en húmedo es como máximo el 95 % en moles, o como máximo el 90 % en moles, o como máximo el 85 % en moles, o como máximo el 80 % en moles, o como máximo el 85 % en moles, o como máximo el 80 % en moles, o como máximo el 75 % en moles, o como máximo el 70 % en moles, o como máximo el 65 % en moles, o como máximo el 60 % en moles, o como máximo el 55 % en moles, o como máximo el 50 % en moles, o como máximo el 45 % en moles, o como máximo el 40 % en moles, o como máximo el 35 % en moles, o como máximo el 30 % en moles, o como máximo el 25 % en moles, o como máximo el 20 % en moles, o como máximo el 15 % en moles, o como máximo el 10 % en moles, o como máximo el 5 % en moles, con respecto a la cantidad total de unidades monoméricas. Si el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención es anfótero, es  
10 decir, comprende unidades monoméricas aniónicas y catiónicas, las ionicidades preferidas se refieren preferentemente al contenido total de unidades monoméricas iónicas, incluidas unidades monoméricas aniónicas y catiónicas.

Las ionicidades preferidas, preferentemente cationicidades o anionicidades, del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención se resumen como las realizaciones C<sup>1</sup> a C<sup>8</sup> en la tabla 3 a continuación:

15

Tabla 3:

| [% en moles]                | C <sup>1</sup> | C <sup>2</sup> | C <sup>3</sup> | C <sup>4</sup> | C <sup>5</sup> | C <sup>6</sup> | C <sup>7</sup> | C <sup>8</sup> |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| preferentemente             | 5,0±4,5        | 10±8           | 20±18          | 30±28          | 40±38          | 50±48          | 60±58          | 80±78          |
| más preferentemente         | 5,0±4,0        | 10±7           | 20±16          | 30±25          | 40±34          | 50±43          | 60±52          | 80±70          |
| todavía más preferentemente | 5,0±3,5        | 10±6           | 20±14          | 30±22          | 40±30          | 50±38          | 60±46          | 80±62          |
| aún más preferentemente     | 5,0±3,0        | 10±5           | 20±12          | 30±19          | 40±26          | 50±33          | 60±40          | 80±54          |
| incluso más preferentemente | 5,0±2,5        | 10±4           | 20±10          | 30±16          | 40±22          | 50±28          | 60±34          | 80±46          |
| de la manera más preferente | 5,0±2,0        | 10±3           | 20±8           | 30±13          | 40±18          | 50±23          | 60±28          | 80±38          |
| en particular               | 5,0±1,5        | 10±2           | 20±6           | 30±10          | 40±14          | 50±18          | 60±22          | 80±30          |

Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo tiene un peso molecular promedio en peso de como máximo 1.500.000 g/mol, o como máximo 1.400.000 g/mol, o como máximo 1.300.000 g/mol, o como máximo 1.200.000 g/mol, o como máximo 1.100.000 g/mol, o como máximo 1.000.000 g/mol, o como máximo 900.000 g/mol, o como máximo 800.000 g/mol, o como máximo 700.000 g/mol, o como máximo 600.000 g/mol, o como máximo 500.000 g/mol, o como máximo 400.000 g/mol, o como máximo 300.000 g/mol.  
20

Los pesos moleculares promedio en peso preferidos del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención se resumen como las realizaciones D<sup>1</sup> a D<sup>6</sup> en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4:

| [x 10 <sup>3</sup> g/mol]   | D <sup>1</sup> | D <sup>2</sup> | D <sup>3</sup> | D <sup>4</sup> | D <sup>5</sup> | D <sup>6</sup> |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| preferentemente             | 75±70          | 150±130        | 250±200        | 500±450        | 750±700        | 1000±900       |
| más preferentemente         | 75±65          | 150±120        | 250±180        | 500±400        | 750±600        | 1000±800       |
| todavía más preferentemente | 75±60          | 150±110        | 250±160        | 500±350        | 750±500        | 1000±700       |
| aún más preferentemente     | 75±55          | 150±100        | 250±140        | 500±300        | 750±400        | 1000±600       |
| incluso más preferentemente | 75±50          | 150±90         | 250±120        | 500±250        | 750±300        | 1000±500       |
| de la manera más preferente | 75±45          | 150±80         | 250±100        | 500±200        | 750±200        | 1000±400       |
| en particular               | 75±40          | 150±70         | 250±80         | 500±150        | 750±100        | 1000±300       |

25

Las realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención se refieren a combinaciones de cualquiera de las realizaciones C<sup>1</sup> a C<sup>8</sup> como se resume en la Tabla 3 con cualquiera de las realizaciones D<sup>1</sup> a D<sup>6</sup> como se resume en la Tabla 4; particularmente C<sup>1</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>3</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>4</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>5</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>6</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>7</sup>+D<sup>1</sup>, C<sup>8</sup>+D<sup>1</sup>; C<sup>1</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>4</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>5</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>7</sup>+D<sup>2</sup>, C<sup>8</sup>+D<sup>2</sup>; C<sup>1</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>2</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>3</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>4</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>6</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>7</sup>+D<sup>3</sup>, C<sup>8</sup>+D<sup>3</sup>;

C<sup>1</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>2</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>3</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>4</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>6</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>7</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>8</sup>+D<sup>4</sup>, C<sup>1</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>2</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>3</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>4</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>+D<sup>5</sup>, C<sup>8</sup>+D<sup>5</sup>; C<sup>1</sup>+D<sup>6</sup>, C<sup>2</sup>+D<sup>6</sup>, C<sup>3</sup>+D<sup>6</sup>, C<sup>4</sup>+D<sup>6</sup>, C<sup>5</sup>+D<sup>6</sup>, C<sup>6</sup>+D<sup>6</sup>, C<sup>7</sup>+D<sup>6</sup> y C<sup>8</sup>+D<sup>6</sup>.

Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo han estado disponibles en la industria del papel durante muchos años. Los ejemplos preferidos de polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a, polímeros naturales o polímeros semisintéticos tales como almidón, ya sea en su forma nativa o químicamente modificada, y polímeros sintéticos.

Los polímeros sintéticos preferidos para mejorar la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo del papel incluyen copolímeros de acrilamida. Actualmente se usan mucho las versiones aniónicas y catiónicas de esta química, normalmente combinadas con un promotor catiónico, para ayudar a la adsorción en las fibras del papel. La tecnología de poli(acrilamida) se puede mejorar añadiendo reactividad de aldehído. Las poli(acrilamidas) glioxiladas pueden mejorar la resistencia mediante el uso de grupos aldehído reactivos latentes, que sufren reticulación interpolimérica durante el secado de la hoja de papel a 80-100 °C.

Los polímeros sintéticos preferidos para mejorar la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo del papel también incluyen polímeros de poliamidopoliamina, que además reaccionan con epíclorhidrina, que se han usado con éxito en la industria del papel durante muchos años también como resinas de resistencia en húmedo. Estos aditivos son muy reactivos, especialmente a valores de pH superiores a aproximadamente 5, particularmente superiores a aproximadamente 6, y temperaturas de 30 a 60 °C. La reticulación entre cadenas de polímeros tiene lugar dentro de la hoja de papel tratada, lo que disminuye la solubilidad de la resina y evita que el agua rompa los enlaces de hidrógeno entre fibras. Para los fines de la memoria descriptiva, estos polímeros abarcan y también se denominan polímeros de poliamida-poliamina-epíclorhidrina, polímeros de poliamido-amina-epíclorhidrina y polímeros de poliamino-amina-epíclorhidrina.

La invención se puede usar en combinación con otros componentes poliméricos para mejorar aún más las propiedades de resistencia del producto de papel. Los componentes poliméricos pueden ser polímeros catiónicos, aniónicos, anfóteros, sintéticos no iónicos o naturales, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, almidones catiónicos o almidones anfóteros; polímeros aniónicos, tales como ácido poli(acrílico), copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, y carboximetilcelulosa; polímeros catiónicos, tales como poliamidoaminas reticuladas, cloruros de polidialildimetilamonio, poliaminas lineales o ramificadas, polietileniminas, polivinilaminas total o parcialmente hidrolizadas, copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y acrilamida, copolímeros de cloruro de 2-acrilóiletiltrimetilamonio y acrilamida, guar catiónica y otra goma natural; compuestos poliméricos con funcionalidad aldehído, tales como poli(acrilamidas) glioxaladas, aldehídocelulosas y polisacáridos con funcionalidad aldehído; polímeros anfóteros tales como terpolímeros de acrilamida, ácido acrílico y cloruro de dialildimetilamonio, o acrilamida, ácido acrílico y cloruro de 2-acrilóiletiltrimetilamonio; polímeros sustancialmente no iónicos solubles en agua tales como poli(óxido de etileno) o poli(acrilamida) no iónicos; y látex insolubles en agua tales como acetato de polivinilo o copolímeros de estireno-butadieno.

Para los fines de la memoria descriptiva, "polímero sustancialmente no iónico" son polímeros que tienen una ionicidad de como máximo el 2 % en moles, más preferentemente como máximo el 1 % en moles, es decir, como máximo el 1 % en moles y como máximo el 2 % en moles, respectivamente, de todas las unidades monoméricas portan grupos iónicos.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se selecciona de entre el grupo que consiste en

(i) polímeros reactivos con celulosa no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros capaces de formar reticulaciones interpoliméricas covalentes con celulosa, preferentemente a través de grupos funcionales aldehído y/o grupos funcionales 3-hidroxi-azetidinio del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo; y

(ii) polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros naturales o sintéticos.

Un experto en la materia reconoce que combinaciones de polímeros de las categorías (i) y (ii) anteriores también pueden usarse ventajosamente en el método de acuerdo con la invención.

Preferentemente, los (i) polímeros reactivos con celulosa no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros son productos de reacción

- de homopolímeros o copolímeros iónicos o no iónicos, lineales o ramificados, reticulados o no reticulados, que comprenden unidades monoméricas derivadas de vinilamidas, que opcionalmente están total o parcialmente hidrolizadas; y/o de otros monómeros que forman poliaminas y/o poliamidas tales como polialquileno-poliamina y ácidos dibásicos; y/o de (met)acrilamidas; o de polisacáridos
- con epihalohidrina, preferentemente epíclorhidrina, o con agentes reactivos con celulosa que comprenden al menos un grupo funcional aldehído, preferentemente glioxal.

Cuando el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es el producto de reacción de epihalohidrina con un

polímero, este último es preferentemente una poliamina o una poliaminoamida.

Cuando el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es el producto de reacción de un agente reactivo con celulosa que comprende al menos un grupo funcional aldehído con un polímero, este último es preferentemente una poliacrilamida o un copolímero de acrilamida con uno o más monómeros iónicos, preferentemente catiónicos.

Preferentemente, los agentes reactivos con celulosa que se emplean en la síntesis de polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo reactivos con celulosa de acuerdo con la invención comprenden al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el polímero y al menos un grupo funcional aldehído que permanece sin reaccionar una vez que el agente reactivo con celulosa se ha unido covalentemente al polímero a través del grupo funcional capaz de reaccionar con el polímero. Dichos grupos funcionales aldehído que sin reaccionar hacen al polímero así obtenido reactivo con celulosa. Para los fines de la memoria descriptiva, estos polímeros también se denominan polímeros con funcionalidad aldehído.

En una realización preferida, el grupo funcional capaz de reaccionar con el polímero es también un grupo funcional aldehído. Por lo tanto, preferentemente, los agentes reactivos con celulosa comprenden al menos dos grupos funcionales aldehído y se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, succinaldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, almidón de dialdehído y combinaciones de los mismos.

Los polímeros poliméricos con funcionalidad aldehído comprenden preferentemente poliacrilamidas glioxiladas, polivinilamidas glioxiladas, celulosa rica en aldehído, polisacáridos con funcionalidad aldehído y almidones catiónicos, aniónicos o no iónicos con funcionalidad aldehído. Los materiales de ejemplo incluyen los divulgados en los documentos US 4.035.229; US 4.129.722; US 4.217.425; US 5.085.736; US 5.320.711; US 5.674.362; US 5.723.022; US 6.224.714; US 6.245.874; US 6.274.667; US 6.749.721; US 7.488.403; US 7.589.153; US 7.828.934; US 7.897.013; US2011/0083821, WO 00/43428; WO 00/50462 A1; WO 01/34903 A1.

Los polímeros poliméricos con funcionalidad aldehído pueden tener un peso molecular de aproximadamente 10.000 g/mol o mayor, más específicamente aproximadamente 100.000 g/mol o mayor, y más específicamente aproximadamente 500.000 g/mol o mayor. Como alternativa, los compuestos poliméricos con funcionalidad aldehído pueden tener un peso molecular inferior a aproximadamente 200.000 g/mol, tal como inferior a aproximadamente 60.000 g/mol. Ejemplos adicionales de polímeros con funcionalidad aldehído de uso en la presente invención incluyen guar dialdehído, aditivos de resistencia en húmedo con funcionalidad aldehído que además comprenden grupos carboxílicos como se divulga en el documento WO 01/83887; inulina dialdehído; y las poliacrilamidas aniónicas y anfóteras modificadas con dialdehído descritas en el documento WO 00/11046; También se pueden usar tensioactivos que contienen aldehídos como los divulgados en el documento US 6.306.249.

Cuando se usan en la presente invención, los polímeros con funcionalidad aldehído tienen preferentemente al menos 5 miliequivalentes (meq) de aldehído por 100 gramos de polímero, más específicamente al menos 10 meq, más específicamente todavía aproximadamente 20 meq o más, y de la forma más específica aproximadamente 25 meq por 100 gramos de polímero o más.

La celulosa rica en aldehídos puede incluir celulosa oxidada con soluciones de peryodato, como se divulga en el documento US 5.703.225, celulosa tratada con enzimas, tal como la celulosa tratada con celulasa divulgada en el documento WO 97/27363 y los productos de celulosa modificada con aldehído divulgados en el documento EP 1.077.286-A1.

En una realización preferida, el polímero polimérico con funcionalidad aldehído es una poliacrilamida glioxilada, tal como una poliacrilamida glioxilada catiónica. Dichos compuestos incluyen poliacrilamidas cloroxiladas descritas en los documentos US 3.556.932 y US 3.556.933. Otro ejemplo de una poliacrilamida glioxilada es una poli(acrilamida-co-cloruro de dialildimetilamonio) glioxilada. A veces puede resultar ventajoso utilizar una mezcla de poliacrilamidas glioxiladas de alto y bajo peso molecular para obtener el efecto deseado.

En una realización particularmente preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo reactivo con celulosa se selecciona de entre poliacrilamida glioxilada (GPAM), polivinilaminas glioxiladas (GPVAm), polímeros de poliamina-epihalohidrina y polímeros de poliamino-poli-amida-epiclorhidrina (PAE).

Las poliacrilamidas glioxiladas (GPAM) se preparan típicamente tratando poliacrilamidas, preferentemente copolímeros iónicos, más preferentemente catiónicos, de acrilamida con comonómeros iónicos tales como cloruro de polidialildimetilamonio o cloruro de 2-acriloiletiltrimetilamonio, con glioxal. El glioxal reacciona con una de sus funcionalidades aldehído en la funcionalidad amida de la acrilamida funcionalizando así el polímero mediante grupos aldehído libres.

Las polivinilaminas funcionalizadas, preferentemente glioxiladas (GPVAm), se pueden preparar haciendo reaccionar una polivinilamina de partida con al menos un dialdehído, en donde la polivinilamina de partida es un polímero formado a partir de N-vinilformamida o N-vinilacetamida cuyo polímero se hidroliza al menos parcialmente para impartir un grado de funcionalidad amino primaria, antes de la reacción con el dialdehído. Los polímeros de

resistencia en seco y/o en húmedo de ejemplo de este tipo incluyen los divulgados en el documento US 2009/0126890.

Las poli(acrilamidas glicoxiladas (GPAM) preferidas de acuerdo con la invención son copolímeros catiónicos glicoxilados, preferentemente copolímeros de (met)acrilamida y comonomeros catiónicos seleccionados de entre cloruro de polidialildimetilamonio y cloruro de 2-acriloloiltrimetilamonio, y preferentemente tienen

a) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $200.000 \pm 150.000$  g/mol, preferentemente  $200.000 \pm 100.000$  g/mol; y una ionicidad de como máximo el 10 % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $3,0 \pm 2,9$  % en moles; o

b) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $200.000 \pm 150.000$  g/mol, preferentemente  $200.000 \pm 100.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $25 \pm 20$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $25 \pm 10$  % moles.

En una realización preferida, un polímero que porta grupos amino se hace reaccionar con epihalohidrina, preferentemente epiclorhidrina, produciendo así otro tipo de polímero que es capaz de formar enlaces covalentes con celulosa. A este respecto, se puede distinguir entre polímeros de poliamina-epihalohidrina, polímeros de poliamida-epihalohidrina y polímeros de poliamina-poli(amida-epihalohidrina), todos los cuales son polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo preferidos de acuerdo con la invención. Los polímeros de poliamina-epihalohidrina y polímeros de poliamino-poli(amida-epihalohidrina) preferidos de acuerdo con la invención incluyen polímeros de poliaminoamida-epihalohidrina, polímeros de poliamidapoli(amina-epihalohidrina), polímeros de poliaminopoli(amida-epihalohidrina), polímeros de aminopoli(amida-epihalohidrina) y polímeros de poliamida-epihalohidrina; polímeros de polialquilenpoliamina-epihalohidrina; polímeros de poliaminourileno-epihalohidrina; polímeros de copoli(amida-poliureno-epiclorhidrina); y polímeros de poliimida-poliarileno-epiclorhidrina. Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo de ejemplo de este tipo incluyen los divulgados en los documentos US 2.926.154; US 3.125.552; US 3.311.594; US 3.332.901; US 3.700.623; US 3.772.076; US 3.833.531; US 3.855.158; US 3.887.510; US 3.992.251; US 4.035.229; US 4.129.528; US 4.147.586; US 4.450.045; US 4.501.862; US 4.515.657; US 4.537.657; US 4.722.964; US 5.082.527; US 5.316.623; US 5.318.669; US 5.502.091; US 5.525.664; US 5.614.597; US 5.633.300; US 5.656.699; US 5.674.358; US 5.904.808; US 5.972.691; US 6.179.962; US 6.355.137; US 6.376.578; US 6.429.253; US 7.175.740; y US 7.291.695.

Los polímeros de poliamino-poli(amida-epiclorhidrina) (PAE) típicamente se preparan mediante un proceso de dos etapas que implica 1.) la reacción de condensación entre una polialquilenpoliamina (habitualmente dietilentriamina) y un ácido dibásico (habitualmente ácido adípico) para formar una poliamida de menor peso molecular que contiene varias funcionalidades de amina secundaria dentro de la cadena principal del polímero; y 2.) el tratamiento de esta poliamida de menor peso molecular con epiclorhidrina, principalmente mediante reacción en los grupos funcionales de amina secundaria, para formar un cloruro de 3-hidroxiazetidinio catiónico reactivo y desarrollar adicionalmente el peso molecular. La formación de subproductos no deseados tales como dicloropropanol y cloropropanol típicamente se suprime y preferentemente el contenido de dicloropropanol es inferior a 1000 ppm, más preferentemente inferior a 100 ppm y de la manera más preferente inferior a 10 ppm.

El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, preferentemente el polímero reactivo con celulosa de acuerdo con la invención, comprende preferentemente un polímero reactivo con celulosa, preferentemente como único componente polimérico; o está contenido en una composición que comprende dos polímeros reactivos con celulosa diferentes, preferentemente como los únicos componentes poliméricos; o tres polímeros reactivos con celulosa, preferentemente como los únicos componentes poliméricos; o cuatro polímeros reactivos con celulosa, preferentemente como los únicos componentes poliméricos; o incluso más de cuatro polímeros reactivos con celulosa, preferentemente como los únicos componentes poliméricos.

Dependiendo del procedimiento usado para la preparación del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, preferentemente polímero reactivo con celulosa, puede comprender sustancias adicionales tales como alcoholes polifuncionales, sales solubles en agua, agentes quelantes, iniciadores de radicales libres y/o sus respectivos productos de degradación, agentes reductores y/o sus respectivos productos de degradación, oxidantes y/o sus respectivos productos de degradación, etc.

En una realización preferida, los (ii) polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros naturales o sintéticos se seleccionan de entre el grupo que consiste en

a) polisacáridos nativos o químicamente modificados; preferentemente seleccionados de entre almidón nativo, almidón catiónico, almidón aniónico, almidón no iónico y carboximetilcelulosa;

b) homopolímeros o copolímeros aniónicos que comprenden unidades monoméricas aniónicas derivadas de ácido (met)acrílico; opcionalmente en combinación con unidades monoméricas no iónicas derivadas de (met)acrilamida;

c) homopolímeros o copolímeros catiónicos que comprenden unidades monoméricas catiónicas preferentemente

derivadas de vinilamina, cloruro de polidialildimetilamonio, cloruro de 2-acriloiletiltrimetilamonio y/o etilenimina; opcionalmente en combinación con unidades monoméricas no iónicas derivadas de vinilamida y/o (met)acrilamida;

5 d) polímeros anfóteros; preferentemente terpolímeros que comprenden unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida, ácido (met)acrílico y cloruro de dialildimetilamonio o cloruro de 2-acriloiletiltrimetilamonio;

e) polímeros sustancialmente no iónicos solubles en agua; seleccionados preferentemente de entre óxidos de polietileno no iónicos y poliacrilamida; y

f) látex insolubles en agua; seleccionados preferentemente de entre acetato de polivinilo y copolímeros de estireno-butadieno.

10 Los homopolímeros o copolímeros aniónicos preferidos del grupo b) de acuerdo con la invención son poliacrilamidas aniónicas, preferentemente copolímeros de ácido (met)acrílico y (met)acrilamida, y preferentemente tienen

(i) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $300.000 \pm 200.000$  g/mol, preferentemente  $300.000 \pm 150.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $10 \pm 7,5$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $10 \pm 5,0$  % en moles; o

15 (ii) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $300.000 \pm 200.000$  g/mol, preferentemente  $300.000 \pm 150.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $30 \pm 25$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $30 \pm 20$  % en moles; o

(iii) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $1.300.000 \pm 250.000$  g/mol, preferentemente  $1.300.000 \pm 100.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $10 \pm 7,5$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $10 \pm 5,0$  % en moles; o

20 (iv) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $1.300.000 \pm 250.000$  g/mol, preferentemente  $1.300.000 \pm 100.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $30 \pm 25$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $30 \pm 20$  % en moles.

25 Los homopolímeros o copolímeros catiónicos preferidos del grupo c) de acuerdo con la invención son poliacrilamidas catiónicas, preferentemente copolímeros de (met)acrilamida y monómeros catiónicos seleccionados de entre cloruro de polidialildimetilamonio y cloruro de 2-acriloiletiltrimetilamonio, y preferentemente tienen

(i) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $400.000 \pm 150.000$  g/mol, preferentemente  $400.000 \pm 100.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $25 \pm 23$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $20 \pm 18$  % en moles; o

30 (ii) un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de  $1.200.000 \pm 350.000$  g/mol, preferentemente  $1.200.000 \pm 150.000$  g/mol; y una ionicidad dentro del intervalo del  $25 \pm 23$  % en moles, preferentemente dentro del intervalo del  $20 \pm 18$  % en moles.

35 En una realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es una polivinilamina (PVAm), preferentemente una polivinilamina que tiene un peso molecular promedio en peso de como máximo 1.500.000 g/mol, más preferentemente como máximo 1.000.000 g/mol, todavía más preferentemente como máximo 500.000 g/mol. Las polivinilaminas se obtienen preferentemente mediante hidrólisis de polivinilformamida, dando polivinilformamida parcial o totalmente hidrolizada. Los polímeros de PVAm son muy reactivos, funcionan en un amplio intervalo de pH y son bastante insensibles a efectos de los sulfitos, el pH y la alcalinidad. Los mecanismos por los cuales los polímeros de PVAm confieren resistencia al papel no están claros. Los polímeros de PVAm son 40 polímeros que contienen aminas que típicamente no son polímeros autorreticulantes y, aparentemente, carecen de funcionalidad para unirse covalentemente con grupos hidroxilo o carboxilato en la fibra de pasta. Los mecanismos propuestos incluyen múltiples enlaces de hidrógeno, múltiples enlaces iónicos, formación de amidas a baja temperatura y formación aminoril con extremos de cadenas de celulosa. De acuerdo con hallazgos recientes, la resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo parecen ser el resultado del entrelazamiento de dos fibras, que de 45 este modo están unidas entre sí.

Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo de ejemplo basados en polivinilaminas (PVAm) incluyen los divulgados en los documentos US 4.818.341, US 4.940.514, US 4.957.977, US 6.616.807, US 7.902.312, US 7.922.867, US 2009/0145566 y US 2010/0108279.

50 La resistencia en seco y/o la resistencia en húmedo se mejoran de manera óptima añadiendo una combinación de PVAm y un copolímero aniónico a base de polivinilformamida. Los efectos de mejora de la resistencia de esta combinación coinciden con las resistencias obtenidas en una prensa de tamaño convencional unilateral. La aplicación combinada de los dos productos químicos ofrece los beneficios adicionales de una mejor deshidratación en las secciones de la tela y de prensas, niveles reducidos de consumo de vapor y velocidades más altas.

Preferentemente, estos polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo tienen un peso molecular bajo (estructura de medio) y pueden estar preferentemente ramificados. La dosis está preferentemente dentro del intervalo de 250 g/tonelada de papel seco a 5.000 g/tonelada de papel seco, más preferentemente de 500 g/tonelada de papel seco a 5.000 g/tonelada de papel seco.

- 5 En una realización particularmente preferida del método de acuerdo con la invención, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se selecciona de entre el grupo que consiste en

(i) polímeros reactivos con celulosa no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros capaces de formar reticulaciones interpoliméricas covalentes con celulosa, preferentemente a través de grupos funcionales del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo seleccionados de entre

- 10 – grupos funcionales aldehído, preferentemente poliacrilamidas glioxiladas; y/o  
– grupos funcionales 3-hidroxi-azetidinio, preferentemente polímeros de poliamina-epihalohidrina y polímeros de poliaminopoliamida-epihalohidrina; y

- 15 (ii) polímeros sintéticos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros que comprenden unidades de vinilamina y/o unidades de (met)acrilamida y que tienen un peso molecular promedio en peso de como máximo 1.500.000 g/mol, más preferentemente como máximo 1.000.000 g/mol, aún más preferentemente como máximo 500.000 g/mol, preferentemente polímeros de polivinilamina no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros o polímeros de poli(met)acrilamida no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

- 20 En una realización preferida, se añaden al material celulósico dos polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo que tienen cargas idénticas u opuestas. Preferentemente, los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo tienen cargas opuestas y están basados en almidones, carboximetilcelulosas, poliacrilamidas, polivinilaminas o combinaciones de estos componentes.

Preferentemente, ambos componentes poliméricos se añaden después del refinado y separados uno del otro. Los puntos de alimentación preferidos son antes y después de la bomba de alimentación de la tina de máquina. Cuanto más separados estén los dos componentes, típicamente mejores son los resultados.

- 25 Preferentemente, se añaden compuestos adicionales al material celulósico para mejorar el rendimiento de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo. Los ejemplos típicos de dichos compuestos adicionales incluyen promotores.

- 30 El rendimiento de resistencia en seco y/o el rendimiento de resistencia en húmedo de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo pueden depender de la edad y la calidad del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo en el momento de su uso, las condiciones de fabricación del papel en la sección húmeda y las condiciones de secado que pueden influir en la reacción del polímero de resistencia en seco y/o húmedo con las fibras de celulosa si el polímero de resistencia en seco y/o húmedo es reactivo con celulosa.

- 35 Cuando el material celulósico tiene un alto contenido de impurezas aniónicas (basura aniónica) que no se pueden eliminar fácilmente mediante lavado, se pueden añadir al material celulósico agentes fijadores o los llamados "recolectores de basura aniónica" (ATC) antes de que se añadan polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo. Los "recolectores de basura aniónica" preferidos se seleccionan de entre el grupo que consiste en poliaminas, poliDADMAC, cloruro de polialuminio, clorhidrato de aluminio y alumbre.

- 40 Cuando el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es un polímero de poliamino-poliamida-epiclorhidrina (PAE) reactivo con celulosa, los recolectores de basura aniónica preferidos son preferentemente polímeros de poliamino-poliamida-epiclorhidrina que se añaden al material celulósico aguas arriba. La carga catiónica de estos polímeros aniónicos de poliamino-poliamida-epiclorhidrina que recogen basura es preferentemente significativamente mayor que la de los polímeros de poliamino-poliamida-epiclorhidrina (PAE) añadidos posteriormente como polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo.

- 45 Cuando se usan polímeros aniónicos de resistencia en seco y/o en húmedo, es común tener un promotor catiónico fuerte para asegurar que el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se fije sobre las fibras aniónicas. En el caso de condiciones ácidas de fabricación de papel, este promotor es preferentemente cloruro de alumbre o polialuminio. En condiciones de fabricación de papel neutras y alcalinas, se usa preferentemente un aditivo catiónico sintético, por ejemplo, una poliamina separada, que se añade preferentemente al material celulósico aguas arriba, es decir, antes de que el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se añada al material celulósico. Se prefieren  
50 los puntos de alimentación después del refinado.

Cuando se emplean polímeros catiónicos de resistencia en seco y/o en húmedo, los promotores catiónicos tales como las poliaminas también pueden tener una ventaja y, por tanto, se añaden preferentemente al material celulósico.

Además de añadir aditivos altamente catiónicos que forman complejos con impurezas aniónicas que de otro modo

- perjudicarían la adsorción de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo sobre las fibras celulósicas, se añaden preferentemente polímeros aniónicos para aumentar aún más la retención de polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo. Entre los aditivos preferidos se encuentran la carboximetilcelulosa y las poliácridamidas aniónicas. Los polímeros aniónicos se añaden preferentemente a la pasta de papel espesa después de la adición del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo. También es posible la adición a la pasta de papel diluida, pero es menos preferida, ya que esto puede conducir a la formación de depósitos. La proporción entre el polímero catiónico de resistencia en seco y/o en húmedo y el polímero aniónico puede ser crítica y necesita ajustarse para evitar la formación de depósitos.
- El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención también se puede usar en combinación con un auxiliar de retención adicional. El término "auxiliar de retención", como se usa en el presente documento, se refiere a uno o más componentes que, cuando se aplican a una pasta de papel de material celulósico, mejoran la retención en comparación con una pasta de papel de material celulósico en la que no hay auxiliares de retención presentes.
- Los auxiliares de retención adecuados que se pueden emplear en combinación con el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención son preferentemente polímeros catiónicos, incluidos polímeros de polivinilamina, o materiales en micropartículas aniónicas, que incluyen partículas inorgánicas aniónicas, partículas orgánicas aniónicas, polímeros de adición de vinilo aniónicos solubles en agua, compuestos de aluminio y combinaciones de los mismos. Sin embargo, también es posible que el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo reemplace total o parcialmente los auxiliares de retención, ya que, él mismo, puede tener propiedades de un auxiliar de retención.
- Las partículas inorgánicas aniónicas que pueden usarse en combinación con el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención incluyen partículas aniónicas basadas en sílice y arcillas del tipo esmectita.
- Las partículas aniónicas basadas en sílice, es decir, partículas basadas en  $\text{SiO}_2$  o ácido silícico, incluyen sílice coloidal, diferentes tipos de ácido polisilícico, sílice coloidal modificada con aluminio, silicatos de aluminio y mezclas de los mismos. Las partículas aniónicas a base de sílice se suministran normalmente en forma de dispersiones coloidales acuosas, los llamados soles.
- Las arcillas del tipo esmectita que son adecuadas para usarse en combinación con el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención incluyen montmorillonita/bentonita, hectorita, beidelita, nontronita y saponita, preferentemente bentonita.
- Las partículas orgánicas aniónicas que se usan preferentemente en combinación con el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención incluyen polímeros de adición de vinilo aniónicos altamente reticulados y copolímeros derivables de un monómero aniónico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico y monómeros de adición de vinilo sulfonado, que pueden copolimerizarse con monómeros no iónicos, tales como (met)acrilamida o (met)acrilatos de alquilo; y polímeros de condensación aniónicos tales como soles de ácido melamina-sulfónico.
- Los compuestos de aluminio que se emplean preferentemente con el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención incluyen alumbre, aluminatos tales como aluminato de sodio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y compuestos de polialuminio. Compuestos de polialuminio adecuados son, por ejemplo, cloruros de polialuminio, sulfatos de polialuminio, compuestos de polialuminio que contienen iones cloruro y sulfato, silicatos-sulfatos de polialuminio, compuestos de polialuminio y mezclas de los mismos. Los compuestos de polialuminio también pueden contener otros aniones, incluidos aniones derivados de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido cítrico y ácido oxálico.
- Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo y el auxiliar de retención adicional se emplean en una proporción tal que la retención mejora en comparación con el material celulósico que contiene el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo solo o el auxiliar de retención adicional solo.
- En una realización preferida de la invención, el método comprende la etapa adicional de (j) emplear un aditivo auxiliar usado típicamente en la fabricación de papel.
- La invención se puede usar en combinación con otras composiciones para mejorar aún más las propiedades de resistencia del producto de papel. Las composiciones que se pueden usar en combinación con la invención pueden ser un polímero catiónico, aniónico, anfótero, sintético no iónico o natural, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la invención se puede usar junto con un almidón catiónico o un almidón anfótero.
- En una realización preferida, el método de acuerdo con la invención no abarca la adición de enzimas celulolíticas al material celulósico, preferentemente no la introducción de al menos una composición de enzima celulolítica y al menos una composición de polímero catiónico en una pasta de fabricación de papel aproximadamente al mismo tiempo. tiempo para formar una pasta tratada.
- Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo se suministran preferentemente como un polvo o como una

solución a base de agua, a veces como una emulsión. Por tanto, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención puede ser sólido, por ejemplo, en forma de polvo, en forma de solución, dispersión, emulsión o suspensión.

5 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "dispersión" comprende preferentemente dispersiones acuosas, dispersiones de agua en aceite y dispersiones de aceite en agua. Un experto en la materia conoce el significado de estos términos; a este respecto también se puede hacer referencia a los documentos EP 1 833 913, WO 02/46275 y WO 02/16446.

10 Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención se disuelve, dispersa, emulsiona o suspende en un disolvente adecuado. El disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico, una mezcla de agua con al menos un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos.

En otra realización preferida, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención está en forma de una solución, en donde el polímero se disuelve en agua como único disolvente o en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico.

15 Más preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención está en forma de una dispersión, una emulsión o una suspensión, en donde el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está dispersado, emulsionado o suspendido en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico. Preferentemente, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está en forma de una dispersión, una emulsión o una suspensión, en donde el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo está dispersado, emulsionado o suspendido en agua como único disolvente, es decir, ningún disolvente orgánico está presente. En otra realización preferida de la invención, el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención está en forma de una dispersión, en donde el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se dispersa en agua como único disolvente o en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico. Se prefiere especialmente que la dispersión de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención esté sustancialmente exenta de aceite.

25 Los disolventes orgánicos adecuados son preferentemente alcoholes de bajo peso molecular (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etc.), éteres de bajo peso molecular (por ejemplo, dimetiléter, dietiléter, di-n-propiléter, di-iso-propiléter, etc.), cetonas de bajo peso molecular (por ejemplo, acetona, butan-2-ona, pentano-2-ona, pentano-3-ona, etc.), hidrocarburos de bajo peso molecular (por ejemplo, n-pentano, n-hexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, etc.) o hidrocarburos halogenados de bajo peso molecular (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, etc.) o mezclas de los mismos.

El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo de acuerdo con la invención también puede ser un sólido, es decir, en forma de partículas, tal como en forma de granulados, microgránulos o polvos.

35 El polímero de resistencia en seco y/o en húmedo en forma de solución, dispersión, emulsión, suspensión, granulado, microgránulos o polvo se dispersa, emulsiona, suspende, disuelve o diluye preferentemente en un disolvente adecuado tal como agua, un disolvente orgánico, una mezcla de agua con al menos un disolvente orgánico, o una mezcla de al menos dos disolventes orgánicos, antes de añadirse al material celulósico.

En una realización particularmente preferida del método de acuerdo con la invención,

- 40 – el uno o más biocidas comprenden una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo; preferentemente  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$  (primer biocida); que se añade preferentemente antes o durante la reducción a pasta; y
- un biocida orgánico, preferentemente no oxidante (biocida adicional), que se añade preferentemente independientemente del primer biocida; y
- 45 – el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo es capaz de formar enlaces covalentes con fibras de celulosa, preferentemente seleccionadas de entre poli(met)acrilamidas glioxiladas y polímeros de poliamino-poli(ami)da-epiclorhidrina.

En realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención,

(i) en la etapa (b) el uno o más biocidas se añaden de forma continua o discontinua al material celulósico en cantidades tales que

- 50 – después de 1 mes de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico se ha incrementado en al menos 0,2 unidades de pH, en comparación con el valor de pH que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición

de mayores cantidades de biocida que las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón; y/o

– después de 1 mes de tratamiento en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico se ha reducido en al menos un 5 %, preferentemente al menos un 20 %, más preferentemente al menos un 50 %, en comparación con la conductividad eléctrica que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel, inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de cantidades mayores de biocida que las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón; y/o

– después de 48 horas, preferentemente después de 8 horas en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la extinción del almidón (correspondiente a la concentración de almidón libre) contenido en la fase acuosa del material celulósico se ha incrementado en al menos un 5 %, en comparación con la extinción que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel, inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de cantidades mayores de biocida que las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón; y/o

– después de 48 horas, preferentemente después de 8 horas en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, la concentración de ATP en la fase acuosa del material celulósico se ha reducido en al menos un 5 %, en comparación con la concentración de ATP que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que las empleadas convencionalmente, es decir, en comparación con una situación en la que los microorganismos habían estado degradando el almidón; y/o

– después de 48 horas, preferentemente después de 8 horas en una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, el potencial redox de la fase acuosa del material celulósico se ha aumentado hasta un valor absoluto de al menos -75 mV;

y/o

(ii) el uno o más biocidas comprenden una sal de amonio; preferentemente  $\text{NH}_4\text{Br}$  en combinación con una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo; y/o el uno o más biocidas comprenden una sal de amonio, preferentemente  $\text{NH}_4\text{Br}$  en combinación con ácido hipocloroso o una sal del mismo, como primer biocida y un biocida orgánico, preferentemente no oxidante, como biocida adicional;

(v) el material de partida comprende pasta virgen o pasta reciclada.

En una planta de fabricación de papel en funcionamiento continuo, en la que la fábrica de papel puede opcionalmente cerrarse transitoriamente con fines de mantenimiento, una realización preferida de la invención incluye las etapas:

(A) medir una propiedad de la fase acuosa del material celulósico seleccionado de entre el grupo que consiste en conductividad eléctrica, potencial redox, valor de pH, concentración de ATP y concentración de almidón libre; en una ubicación predeterminada de la planta de fabricación de papel, preferentemente en una ubicación en el área de pasta de papel espesa o en el área de pasta de papel diluida;

(B) fabricar papel, cartón o cartulina mediante el método de acuerdo con la invención que comprende las etapas (a), (b), (h<sub>1</sub>) y opcionalmente (h<sub>2</sub>);

(C) medir la misma propiedad que la medida en la etapa (A), preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de la sección húmeda de la máquina de fabricación de papel de la planta de fabricación de papel como en la etapa (A), después del tiempo  $\Delta t$ , preferentemente después de al menos 1, 2, 3, 4, 5, 10, 14, 21 o 28 días, y comparar el valor medido en la etapa (C) con el valor medido en la etapa (A); y

(D) regular, preferentemente optimizar la dosis de biocida añadido en la etapa (b) y/o la dosis de polímero de resistencia en seco y/o húmedo añadido en la etapa (h) dependiendo del resultado de la comparación realizada en la etapa (C).

Para los fines de la memoria descriptiva, optimización significa preferentemente que con un consumo mínimo de biocida se impide la alteración sustancial del valor medido ( $m_2$  frente a  $m_1$ ).

El método de acuerdo con la invención es adecuado para la fabricación de papel, cartón o cartulina. Preferentemente, el papel, cartón o cartulina tiene un gramaje de menos de 150 g/m<sup>2</sup>, de 150 g/m<sup>2</sup> a 600 g/m<sup>2</sup>, o de más de 600 g/m<sup>2</sup>. En una realización preferida, el gramaje está dentro del intervalo de  $15 \pm 10$  g/m<sup>2</sup>, o  $30 \pm 20$  g/m<sup>2</sup>, o  $50 \pm 30$  g/m<sup>2</sup>, o  $70 \pm 35$  g/m<sup>2</sup>, o  $150 \pm 50$  g/m<sup>2</sup>.

- 5 Los siguientes ejemplos ilustran mejor la invención y no deben considerarse que limitan su alcance.

#### EJEMPLOS

##### Ejemplo 1:

- 10 Los siguientes experimentos se realizaron en diferentes fábricas de papel de uso comercial en toda Europa. Los ejemplos 1 y 4 se realizaron en un sistema cerrado, mientras que los otros ejemplos se realizaron en sistemas abiertos. El material de partida fue, en cada caso, papel 100 % reciclado. Se emplearon los siguientes biocidas en las siguientes dosis y puntos de alimentación, como se resume en la tabla 5:

Tabla 5:

| Parámetros para los ajustes A, B, C y D                                                                                                                            | Ajuste A                                                        | Ajuste B                                                      | Ajuste C                                                      | Ajuste D                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| tipos de composición de pasta de fabricación [CEPI]                                                                                                                | 1,02                                                            | 1,02                                                          | 1,02                                                          | 1,02                                                            |
|                                                                                                                                                                    | 1,04                                                            | 1,04                                                          | 1,04                                                          | 1,04                                                            |
|                                                                                                                                                                    | 4,01                                                            |                                                               |                                                               | 4,01                                                            |
|                                                                                                                                                                    |                                                                 |                                                               |                                                               | 1,01                                                            |
| Biocida NH <sub>4</sub> Br                                                                                                                                         |                                                                 |                                                               |                                                               |                                                                 |
| - dosis [concentración de sustancia activa equivalente a cloro elemental, expresada en % de sustancia activa como Cl <sub>2</sub> por tonelada de papel producido] | 0,020                                                           | 0,019                                                         | 0,019                                                         | 0,017                                                           |
| - puntos de alimentación                                                                                                                                           | dilución del hidropasteador                                     | dilución del hidropasteador                                   | dilución del hidropasteador                                   | dilución del hidropasteador                                     |
|                                                                                                                                                                    | agua, agua blanca 2, agua blanca 1, agua de rociado clarificada | agua, agua blanca 1, filtrado claro, clarificación de entrada | agua, agua blanca 1, filtrado claro, clarificación de entrada | agua, agua blanca 2, agua blanca 1, agua de rociado clarificada |
| biocida orgánico                                                                                                                                                   |                                                                 |                                                               |                                                               |                                                                 |
| - dosis [g/tonelada de papel]                                                                                                                                      | 830                                                             | 258                                                           | 258                                                           | 200                                                             |
| - puntos de alimentación                                                                                                                                           | hidropasteador de salida, clarificación de fibra de entrada     | hidropasteador de salida, clarificación de fibra de entrada   | hidropasteador de salida, clarificación de fibra de entrada   | hidropasteador de salida                                        |
| CEPI - Confederación de Industrias Papeleiras Europeas                                                                                                             |                                                                 |                                                               |                                                               |                                                                 |

- 15 Para fines comparativos, cabe señalar que el biocida de bromuro de amonio se emplea convencionalmente a dosis del 0,005 al 0,008 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, es decir, la dosis empleada en los experimentos de acuerdo con la invención es de 2 a 10 veces mayor que la dosis convencional.

Se midieron los valores de pH y la conductividad eléctrica y los resultados se resumen en la tabla 6 a continuación:

Tabla 6:

|                                                                                                                                      | Ajuste A            | Ajuste B           | Ajuste C           | Ajuste D           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Cambios de pH (promedio)                                                                                                             |                     |                    |                    |                    |
| - biocida convencional                                                                                                               | 6,21 <sup>1</sup>   | 6,87 <sup>2</sup>  | 6,97 <sup>2</sup>  | 6,93 <sup>2</sup>  |
| - biocida de la invención                                                                                                            | 7,30 <sup>3</sup>   | 7,54 <sup>3</sup>  | 7,54 <sup>3</sup>  | 7,57 <sup>3</sup>  |
| cambios de conductividad eléctrica (promedio, [ $\mu$ S/cm])                                                                         |                     |                    |                    |                    |
| - biocida convencional                                                                                                               | 15.190 <sup>1</sup> | 3.520 <sup>2</sup> | 3.520 <sup>2</sup> | 2.500 <sup>2</sup> |
| - biocida de la invención                                                                                                            | 7.860 <sup>3</sup>  | 1.775 <sup>3</sup> | 1.775 <sup>3</sup> | 1.370 <sup>3</sup> |
| <sup>1</sup> biocida orgánico en cantidades convencionales, ausencia de biocida NH <sub>4</sub> Br                                   |                     |                    |                    |                    |
| <sup>2</sup> Biocida NH <sub>4</sub> Br en cantidades convencionales, ausencia de biocida orgánico                                   |                     |                    |                    |                    |
| <sup>3</sup> combinación de biocida NH <sub>4</sub> Br con biocida orgánico en cantidades aumentadas como se establece en la tabla 3 |                     |                    |                    |                    |

Como puede verse en los resultados experimentales de la tabla 6, cuando se añade biocida a una dosis suficiente y en puntos de alimentación adecuados distribuidos en la planta de fabricación de papel, se puede lograr una

5

La figura 1 muestra la dependencia del potencial redox (figura 1A), el valor de pH (figura 1B) y la conductividad eléctrica (figura 1C) de la dosis de biocida en un experimento que se llevó a cabo en una fábrica de papel (configuración A). Durante el mes 1, se dosificó biocida orgánico convencional en cantidades convencionales. Durante los meses 2 y 3 se añadió biocida de acuerdo con la invención. Durante los meses 4 y 5, se volvió a dosificar biocida orgánico convencional en cantidades convencionales. Del mes 6 en adelante se volvió a añadir biocida de acuerdo con la invención. Como puede verse en las figuras 1A, 1B y 1C, cuando se añade biocida en una dosis suficiente y en puntos de alimentación adecuados distribuidos en la planta de fabricación de papel, se puede lograr un aumento sustancial del potencial redox y del valor de pH, así como una disminución sustancial de la conductividad eléctrica.

10

#### 15 Ejemplo 2:

Otro experimento se llevó a cabo en una fábrica de papel que había estado empleando bajas cantidades de biocida convencional (NH<sub>4</sub>Br/NaOCl, < 400 g/t). Al aumentar la tasa de alimentación de este biocida y añadir biocida orgánico no oxidante como biocida adicional, se pudo demostrar en tan solo un día que la conductividad del sistema se puede reducir sustancialmente.

20

La figura 2 muestra que el aumento de la dosis de biocida dio como resultado inmediatamente una disminución sustancial de la conductividad eléctrica de aproximadamente 2000  $\mu$ S/cm a aproximadamente 1500  $\mu$ S/cm en sólo 1 día. La línea vertical de puntos a la izquierda indica cuándo se inició la dosificación de biocida de acuerdo con la invención, es decir, cuando la adición convencional de biocida NH<sub>4</sub>Br se cambió a la adición de biocida de acuerdo con la invención, y la línea vertical de puntos a la derecha indica cuando se terminó la dosificación el biocida de acuerdo con la invención, es decir, cuando se reanudó la adición convencional de biocida NH<sub>4</sub>Br. En el intervalo de tiempo entre las dos líneas verticales de puntos, además del biocida NH<sub>4</sub>Br de acuerdo con la invención, se añadió biocida orgánico.

25

#### Ejemplo 3:

Se analizaron 36 experimentos que se llevaron a cabo en 19 fábricas de papel con respecto al rendimiento de polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo en dependencia de la conductividad eléctrica. Los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo que se emplearon en los experimentos fueron dos productos diferentes de poliácridamida glioxilada (GPAM), y la dosis de GPAM varió entre 1,5 y 4 kg/t db frente al material celulósico con un promedio de 2,8 kg/t db.

30

Los resultados se resumen en la figura 3. La línea de tendencia tiene un valor R<sup>2</sup> de 0,72 (desviación estándar).

35

La figura 3 muestra la dependencia del rendimiento de los polímeros de resistencia en seco y/o en húmedo dependiendo de la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico. El rendimiento del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se expresa en términos de una proporción de eficiencia que tiene en cuenta el aumento de CMT (resultado de la prueba de medio Concora), la resistencia al estallido, la resistencia a la tracción y

la dosis de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo. La eficiencia se calculó en dependencia del aumento de resistencia en % y de la dosis del polímero de resistencia seco y/o húmedo. Una dosis alta de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo con un bajo aumento de la resistencia del papel da una mala eficiencia, mientras que una dosis baja de polímero de resistencia en seco y/o en húmedo con un alto aumento de la resistencia del papel da una buena eficiencia.

A partir de la figura 3 queda claro que el índice de eficiencia es mucho mejor cuando la conductividad eléctrica es baja sea cual sea la dosis. Como se puede ver a partir de los datos experimentales, particularmente a partir del gráfico de la proporción de eficiencia frente a la conductividad eléctrica de la sección húmeda: una conductividad eléctrica baja da como resultado una eficiencia alta del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo, mientras que una conductividad eléctrica alta da como resultado una eficiencia baja del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo.

Por consiguiente, al reducir la conductividad eléctrica mediante la adición de biocida de acuerdo con la invención, se puede aumentar sorprendentemente el rendimiento del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo.

#### Ejemplo 4:

Este experimento se llevó a cabo en una fábrica de papel para demostrar aún más las ventajas de la invención en condiciones industriales.

Se realizó un ensayo comparativo C sin control biocida de bucle completo de modo que la conductividad eléctrica equilibrada fuera de 3500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Se realizó un ensayo I de la invención con control de biocida de bucle completo (biocida Spectrum®XD3899, Ashland Inc.; añadido en agua de dilución del hidropasteador, agua blanca 1 y 2 y agua de rociado clarificada), de modo que la conductividad eléctrica equilibrada fuera de 1950  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Cada ensayo incluyó un experimento en ausencia de auxiliar de resistencia ("C<sub>0</sub>" y "I<sub>0</sub>", respectivamente), así como un experimento en presencia de auxiliar de resistencia ("C<sub>GPAM</sub>" e "I<sub>GPAM</sub>", respectivamente).

Todos los demás parámetros experimentales se mantuvieron constantes. Los resultados experimentales se muestran en la siguiente tabla:

|                                                                                                      | Ensayo comparativo (186 g/m <sup>2</sup> ) |                   |               | Ensayo de la invención (186g/m <sup>2</sup> ) |                   |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|---------------|-----------------------------------------------|-------------------|---------------|
| clase:                                                                                               | C <sub>0</sub>                             | C <sub>GPAM</sub> | % de ganancia | I <sub>0</sub>                                | I <sub>GPAM</sub> | % de ganancia |
| composición de papel de fabricación (norma CEPI) (Cepi 1,05 = recipientes de cartón ondulado viejos) | 1,05                                       | 1,05              |               | 1,05                                          | 1,05              |               |
| gramaje promedio:                                                                                    | 183,7                                      | 185,8             |               | 184,8                                         | 185,4             |               |
| humedad:                                                                                             | 8,0                                        | 8,0               |               | 8,0                                           | 8,5               |               |
| conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ bucle corto:                                                   | 3500                                       | 3500              | (*)           | 1950                                          | 1950              |               |
| ORP bucle corto mV                                                                                   | -453                                       | -453              | (*)           | 45                                            | 54                |               |
| pH bucle corto                                                                                       | 6,24                                       | 6,24              | (*)           | 6,93                                          | 6,93              |               |
| ATP bucle corto                                                                                      | 158120                                     | 158120            | (*)           | 23572                                         | 27476             |               |
| GPAM g/t activo                                                                                      | 0                                          | 1731              |               | 0                                             | 1734              |               |
| GPAM punto de dosificación capa superior                                                             | ---                                        | caja de nivel     |               | ---                                           | caja de nivel     |               |
| GPAM punto de dosificación capa inferior                                                             | ---                                        | caja de nivel     |               | ---                                           | caja de nivel     |               |
| NH <sub>4</sub> Br biocida <sup>1</sup>                                                              | 0                                          | 0                 |               | 0,016                                         | 0,016             |               |

|                                                      |          |          |            |                                                                                                         |          |             |
|------------------------------------------------------|----------|----------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------|
| NH <sub>4</sub> Br puntos de dosificación de biocida | ---      | ---      |            | agua de dilución del hidropasteador;<br>agua blanca 2;<br>agua blanca 1;<br>agua de rociado clarificada |          |             |
| auxiliar de retención capa superior                  | cat. PAM | cat. PAM |            | cat. PAM                                                                                                | cat. PAM |             |
| auxiliar de retención capa inferior:                 | cat. PAM | cat. PAM |            | cat. PAM                                                                                                | cat. PAM |             |
| auxiliar de retención g/tonelada capa superior:      | 500      | 500      |            | 500                                                                                                     | 500      |             |
| auxiliar de retención g/tonelada capa inferior:      | 500      | 500      |            | 500                                                                                                     | 500      |             |
| Estallido kPa                                        | 482      | 494      | <b>2,5</b> | 488                                                                                                     | 550      | <b>12.6</b> |
| SCT qkN/m                                            | 3,30     | 3,44     | <b>4,3</b> | 3,33                                                                                                    | 3,66     | <b>9,9</b>  |

1 Spectrum® XD3899, dosificación [concentración de sustancia activa equivalente a cloro elemental, expresada en % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido] (\*) medida una vez en el ensayo

5 Queda claro a partir de los resultados experimentales anteriores que debido al control biocida de bucle completo en el ejemplo inventivo I

- la conductividad eléctrica disminuyó de 3500  $\mu$ S/cm (C<sub>0</sub> y C<sub>GPAM</sub>) a 1950  $\mu$ S/cm (I<sub>0</sub> e I<sub>GPAM</sub>);
- el potencial de reducción de oxígeno (ORP) en el bucle corto aumentó de -453 mV (C<sub>0</sub> y C<sub>GPAM</sub>) a +45 (I<sub>0</sub> e I<sub>GPAM</sub>);
- el valor de pH en el bucle corto aumentó de 6,24 (C<sub>0</sub> y C<sub>GPAM</sub>) a 6,93 (I<sub>0</sub> e I<sub>GPAM</sub>);

10 – el nivel de ATP en el bucle corto disminuyó de aproximadamente 158.000 (C<sub>0</sub> y C<sub>GPAM</sub>) a aproximadamente 25.000 (I<sub>0</sub> e I<sub>GPAM</sub>).

Además, queda claro que en ausencia del control biocida de bucle completo, el auxiliar de resistencia GPAM mejora

- el valor de estallido en sólo un 2,5 % (C<sub>0</sub> = 482 kPa; C<sub>GPAM</sub> = 494 kPa); y
- la compresión de tramo corto (SCT) en sólo un 4,3 % (C<sub>0</sub> = 3,30; C<sub>GPAM</sub> = 3,44).

15 Sin embargo, en las condiciones de la presente invención, el rendimiento del auxiliar de resistencia es sustancialmente mejor que en las condiciones comparativas. Con control biocida de bucle completo, el auxiliar de resistencia GPAM mejora

- el valor de estallido en un 12,6 % (I<sub>0</sub> = 488 kPa; I<sub>GPAM</sub> = 550 kPa); y
- la compresión de tramo corto (SCT) en un 9,9 % (I<sub>0</sub> = 3,33; I<sub>GPAM</sub> = 3,66).

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar papel, cartón o cartulina que comprende las etapas de

(a) reducir a pasta un material celulósico acuoso que contiene un almidón;

(b) impedir que al menos una porción del almidón se degrade por vía microbiana tratando el material celulósico acuoso que contiene el almidón con uno o más biocidas en al menos 2 puntos de alimentación diferentes, añadiéndose el uno o más biocidas al menos parcialmente al material celulósico en el área de pasta de papel espesa, donde el material celulósico tiene una consistencia de pasta de papel de al menos el 2,0 %, y comprendiendo el uno o más biocidas una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno añadida a una concentración del 0,010 % al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  y opcionalmente un biocida orgánico; y

(h) añadir un polímero de resistencia en seco y/o en húmedo al material celulósico.

2. Un método para fabricar papel, cartón o cartulina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa (b) comprende (b) impedir que al menos una porción del almidón se degrade por vía microbiana tratando el material celulósico acuoso que contiene el almidón con al menos dos biocidas en al menos dos puntos de alimentación diferentes, biocidas que se añaden al menos parcialmente al material celulósico en el área de pasta de papel espesa, donde el material celulósico tiene una consistencia de pasta de papel de al menos el 2,0 %, comprendiendo los al menos dos biocidas (i) una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno añadida a una concentración del 0,010 % al 0,080 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  y (ii) un biocida orgánico seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $\text{C}_{12-16}$ -alquildimetilo (ADBAC), polihexametilenbiguanida (biguanida), 1,2-bencisotiazol-3(2H)-ona (BIT), bronopol (BNPD), bis(tricloro-metil)sulfona, diyodometil-p-tolilsulfona, bronopol/compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $\text{C}_{12-16}$ -alquildimetilo (BNPD/ADBAC), bronopol/cloruro de didecil-dimetilamonio (BNPD/DDAC), bronopol/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (BNPD/Iso), NABAM/dimetilditio-carbamato de sodio, dimetilditiocarbamato-N,N-ditiocarbamato de sodio (NABAM), metilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2,2-dibromo-2-cianoacetamida (DBNPA), DBNPA/bronopol/iso (DBNPA/BNPD/Iso), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (DCOIT), cloruro de didecil-dimetilamonio (DDAC), cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquil-dimetilbencilamonio (DDAC/ADBAC), monoclorhidrato de dodecilguanidina/compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $\text{C}_{12-16}$ -alquildimetilo (DGH/ADBAC), monoclorhidrato de dodecilguanidina/ditiocianato de metileno (DGH/MBT), gluteraldehído (Glut), gluteraldehído/compuestos de amonio cuaternario/cloruros de bencilcoco-alquildimetilo (Glut/coco), gluteraldehído/cloruro de didecildimetil-amonio (Glut/DDAC), gluteraldehído/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Glut/Iso), gluteraldehído/ditiocianato de metileno (Glut/MBT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Iso), ditiocianato de metileno (MBT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), metamina oxirano (metamina oxirano), bromuro de sodio (NaBr), nitrometilidintrimetanol, 2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (OIT), bis(triclorometil)sulfona/compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $\text{C}_{12-16}$ -alquildimetilo (sulfona/ADBAC), simcloseno, terbutilazina, dazomet (tione), sulfato de tetrakis(hidroximetil)fosfonio (2:1) (THPS) y p-[(diyodometil)sulfonil]tolueno (tolilsulfona), y mezclas de los mismos.

3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de resistencia en seco y/o en húmedo se selecciona de entre el grupo que consiste en

(i) polímeros reactivos con celulosa no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros capaces de formar reticulaciones interpoliméricas covalentes con celulosa a través de grupos funcionales aldehído y/o grupos funcionales 3-hidroxi-azetidinio del polímero de resistencia en seco y/o en húmedo; y

(ii) polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros naturales o sintéticos.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde (i) los polímeros reactivos con celulosa no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros son productos de reacción

- de homopolímeros o copolímeros iónicos o no iónicos que contienen unidades monoméricas derivadas de vinilamidas, que opcionalmente están total o parcialmente hidrolizadas, y/o de (met)acrilamidas; o de polisacáridos

- con epíclorhidrina o con agentes reactivos con celulosa que comprenden al menos un grupo funcional aldehído.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los agentes reactivos con celulosa comprenden al menos dos grupos funcionales aldehído y se seleccionan de entre el grupo que consiste en glioxal, glutaraldehído, succinaldehído, furano dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, almidón de dialdehído y combinaciones de los mismos.

5

6. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde (ii) los polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros naturales o sintéticos se seleccionan de entre el grupo que consiste en

a) polisacáridos nativos o químicamente modificados;

10 b) homopolímeros o copolímeros aniónicos que comprenden unidades monoméricas aniónicas derivadas de ácido (met)acrílico; opcionalmente en combinación con unidades monoméricas no iónicas derivadas de (met)acrilamida;

c) homopolímeros o copolímeros catiónicos que comprenden unidades monoméricas catiónicas derivadas de vinilamina, cloruro de polidialildimetilamonio, cloruro de 2-acriloiletiltrimetilamonio y/o etilenimina; opcionalmente en combinación con unidades monoméricas no iónicas derivadas de vinilamida y/o (met)acrilamida;

15 d) polímeros anfóteros;

e) polímeros que tienen una ionicidad de como máximo el 2 % en moles, seleccionados de entre óxidos de polietileno no iónicos y poliacrilamida; y

f) látex insolubles en agua.

20

Figura 1A

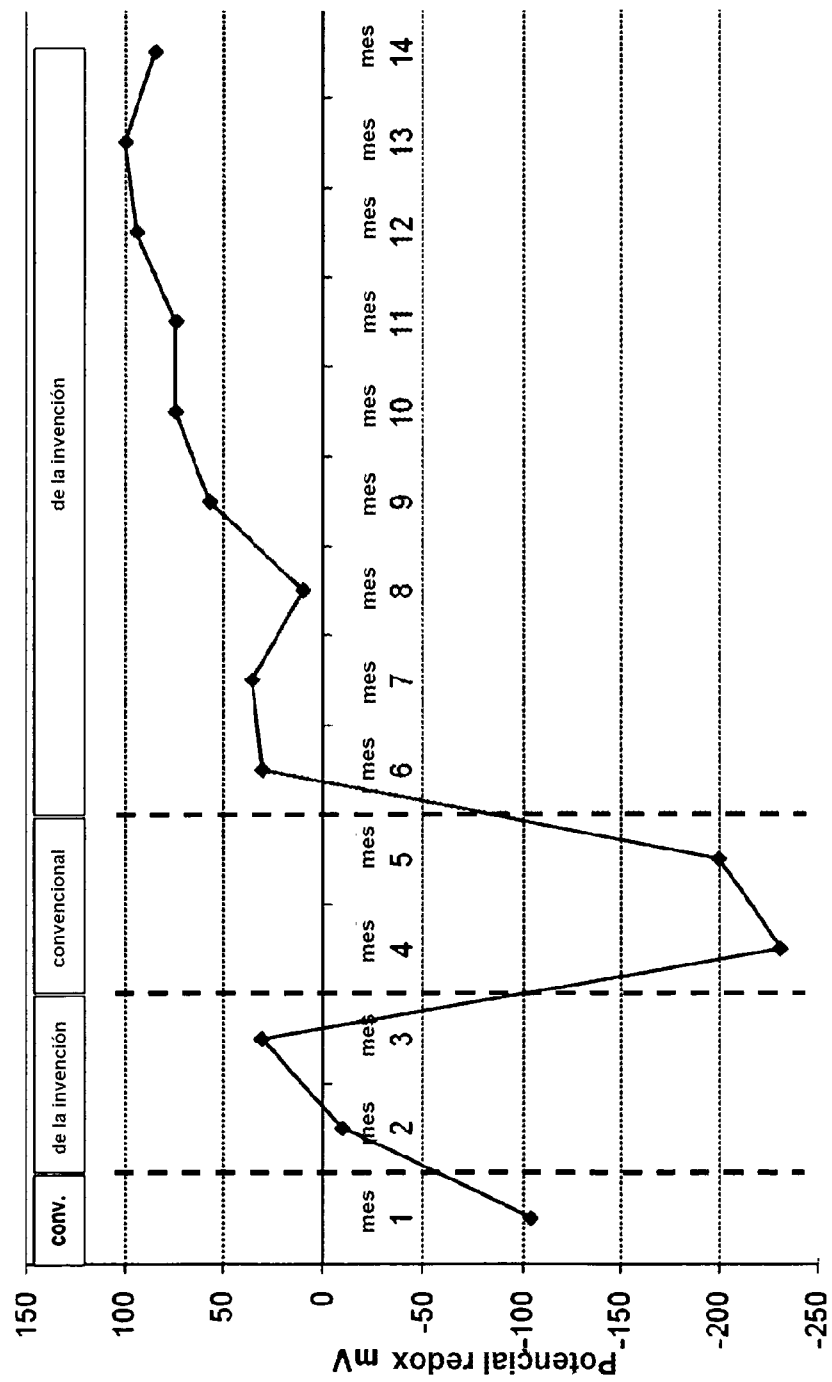


Figura 1B

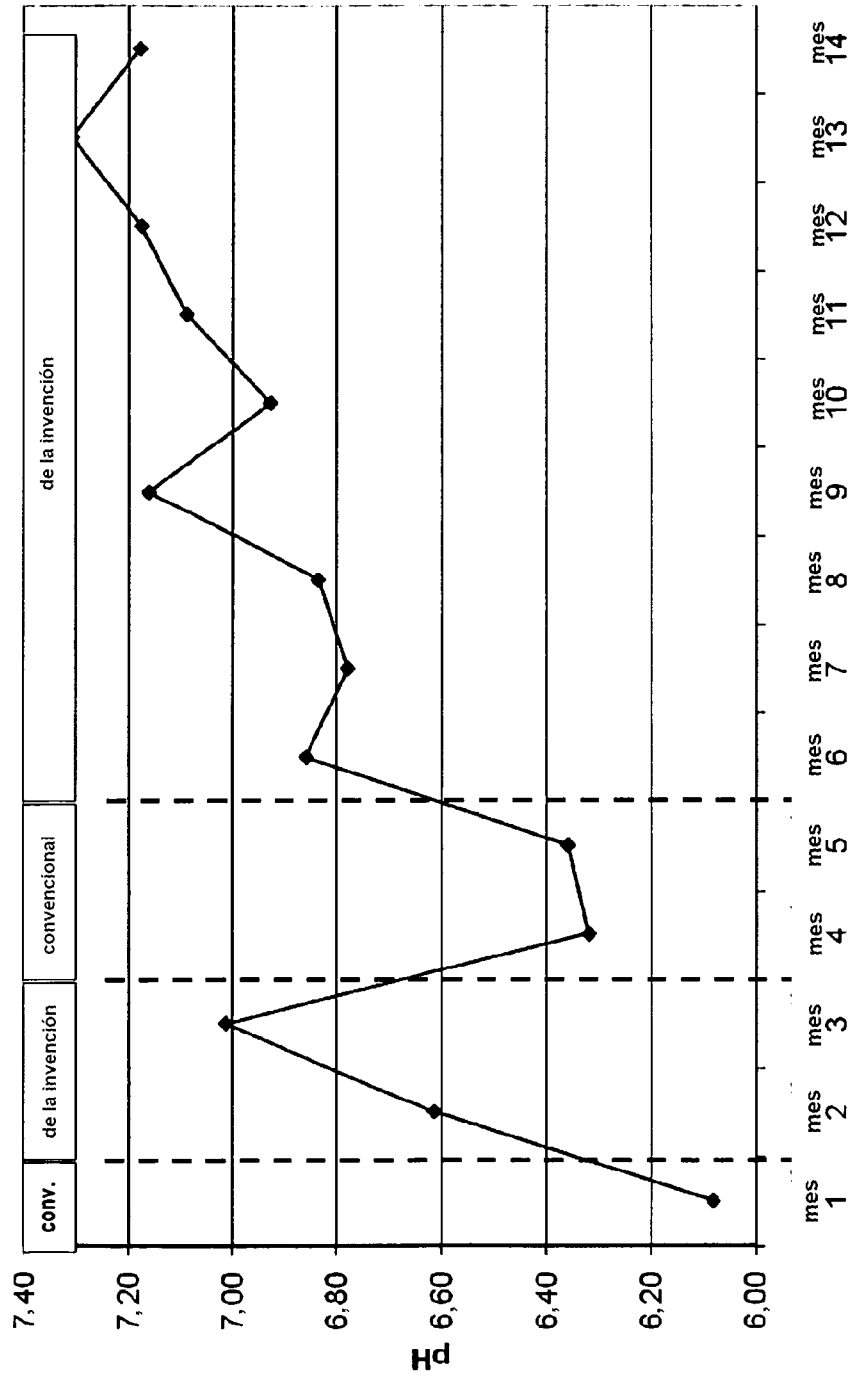


Figura 1C

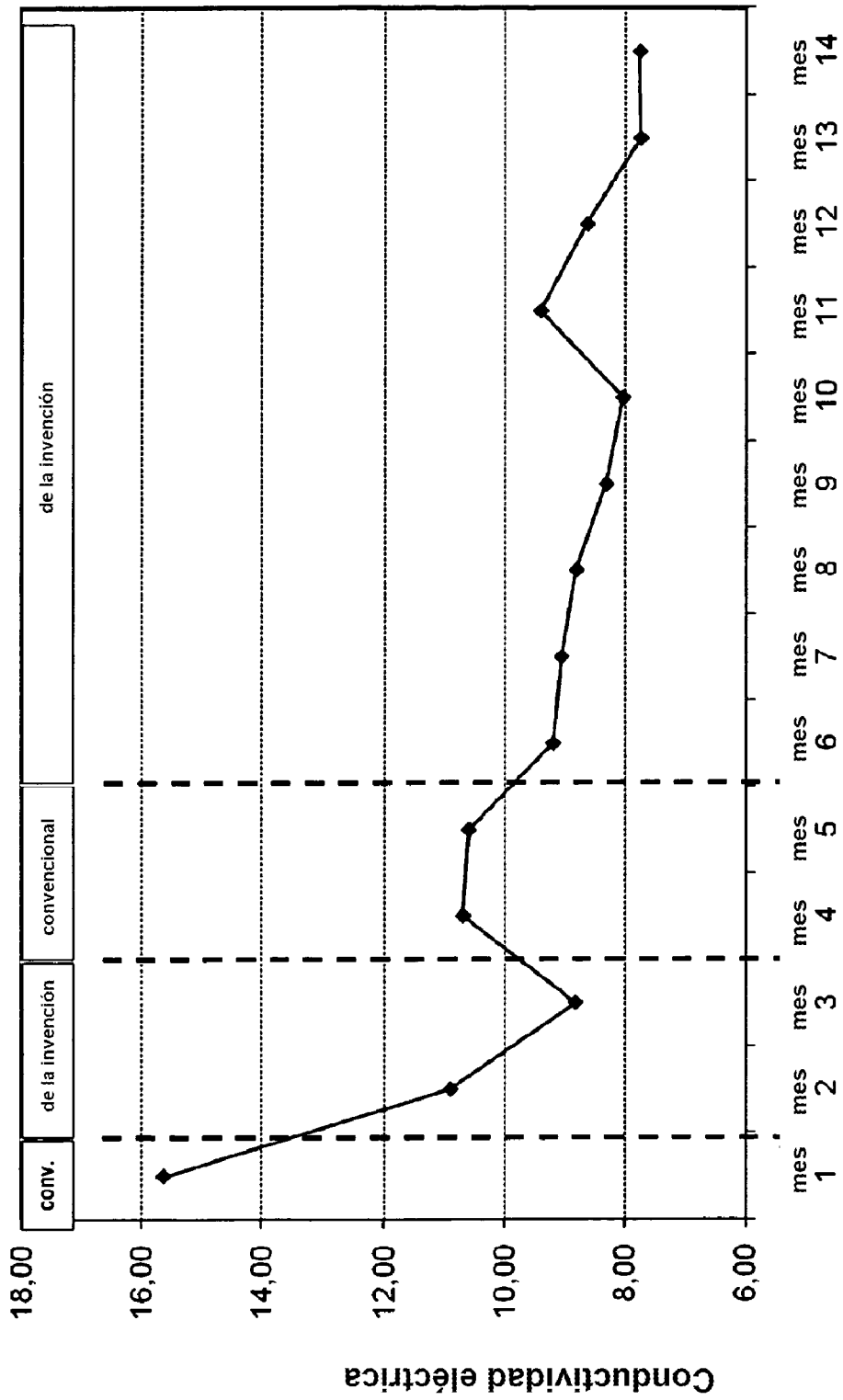
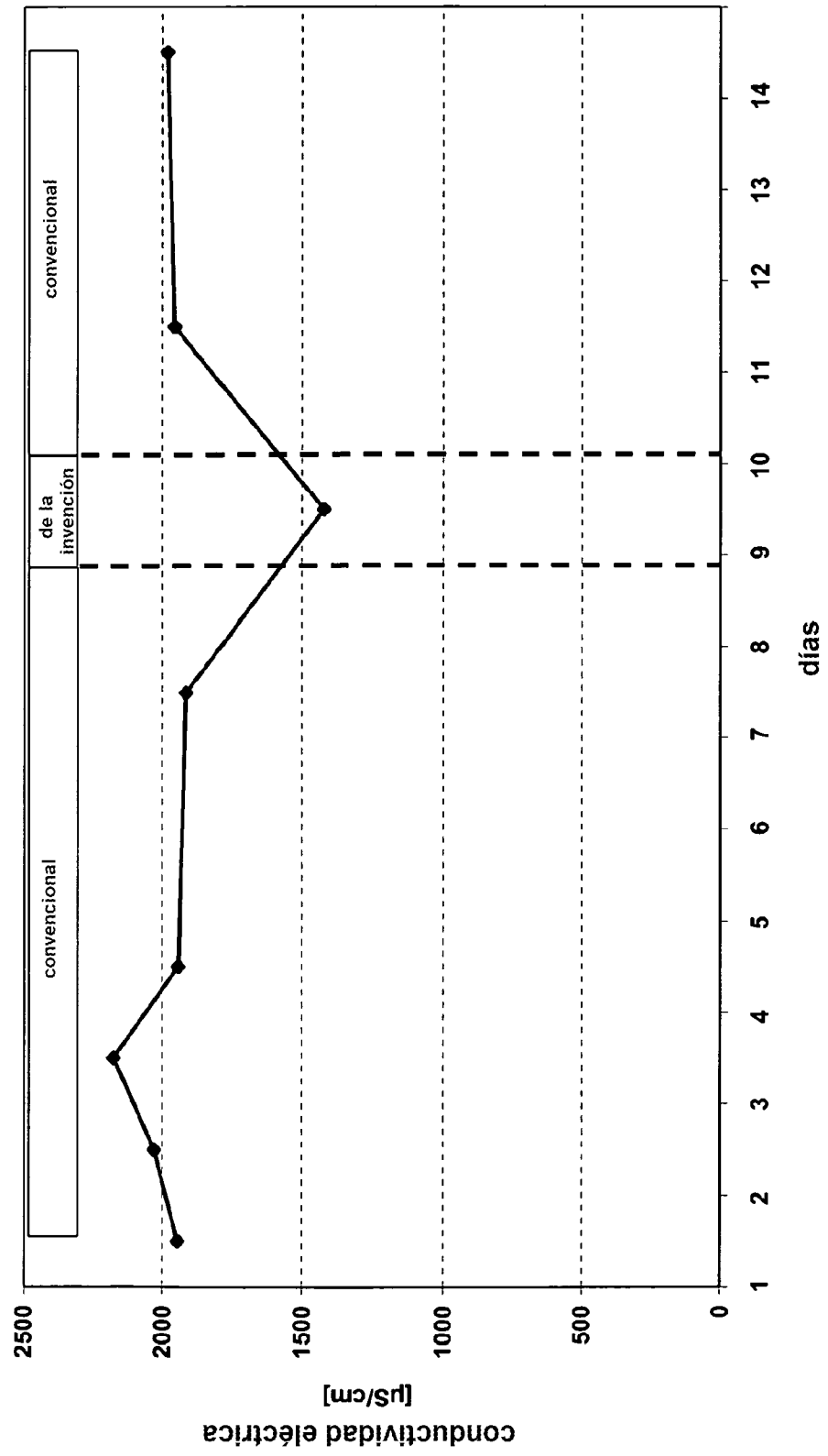


Figura 2



### Figura 3

