

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 633**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37	(2006.01)
D21H 11/14	(2006.01)
D21H 17/28	(2006.01)
D21H 17/29	(2006.01)
D21H 19/54	(2006.01)
D21H 21/16	(2006.01)
D21H 23/04	(2006.01)
D21H 23/22	(2006.01)
D21H 21/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2015 PCT/FI2015/050582**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034776**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2015 E 15767196 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.12.2021 EP 3189190**

54 Título: **Composición de encolado, su uso y un método para producir papel, cartón o similares**

30 Prioridad:

04.09.2014 FI 20145769
12.12.2014 FI 20146086

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HIETANIEMI, MATTI;
HEMMES, JÁN-LUIKEN;
GRIGORIEV, VLADIMIR y
KARPPI, ASKO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 907 633 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de encolado, su uso y un método para producir papel, cartón o similares

La presente invención se refiere a una composición para el encolado de una superficie de papel, cartón o similar, y al uso de la composición según los preámbulos de las reivindicaciones anexas. Además, la presente invención se refiere a un método para producir papel, cartón o similares.

Uno de los principales objetos en la fabricación de papel y cartón de baja calidad es la rentabilidad. Este objeto se puede lograr aplicando varias medidas diferentes, p. ej., el peso base del papel o cartón producido, aumentando el contenido de carga, utilizando materias primas baratas, p. ej., fibras recicladas, y/o desarrollando la capacidad de producción. Sin embargo, muchas de estas medidas pueden tener un impacto negativo sobre las propiedades del producto de papel o cartón obtenido, especialmente sobre las propiedades de resistencia. Estos inconvenientes se contrarrestan mediante el uso de diferentes productos químicos en la fabricación de papel o cartón. Por ejemplo, las propiedades de resistencia del papel o cartón producido pueden mejorarse mediante el encolado interno y/o el encolado superficial del papel o cartón producido. En el encolado interno se añade una solución de un polímero sintético o almidón a la pasta de papel para mejorar especialmente las propiedades de resistencia interna de la banda formada. En el encolado superficial, se aplica una solución de almidón modificado o un polímero sintético sobre la superficie de la banda fibrosa formada, al menos parcialmente seca, con lo que se mejora la resistencia superficial de la banda.

La resistencia a la compresión y la resistencia al estallido son propiedades de resistencia importantes para el papel y el cartón, especialmente para las calidades utilizadas para embalaje. La resistencia a la compresión a menudo se mide y se da como resistencia al ensayo de compresión en corto (SCT), que puede usarse para predecir la resistencia a la compresión del producto final, p. ej., caja de cartón. La resistencia al estallido indica la resistencia del papel/cartón a la rotura y se define como la presión hidrostática necesaria para reventar una muestra cuando la presión se aplica uniformemente a lo largo del costado de la muestra. Tanto la resistencia a la compresión como la resistencia al estallido se ven afectadas negativamente cuando se incrementa la cantidad de cargas minerales inorgánicas y/o fibras recicladas en la materia prima original.

Se ha observado que la resistencia a la compresión y la resistencia al estallido se pueden mejorar mediante el encolado de la superficie. Sin embargo, el problema ha sido que solo una de estas propiedades de resistencia ha mejorado hasta un nivel aceptable, mientras que otra ha permanecido en un nivel inferior. Para aplicaciones prácticas, especialmente para productos utilizados en embalaje, el papel y el cartón producidos deben tener una resistencia a la compresión aceptable o buena como mínimo, así como una resistencia al estallido aceptable o buena. En consecuencia, existe la necesidad de nuevas formas de mejorar ambas propiedades al mismo tiempo.

Además, se ha observado que los efectos de resistencia que se pueden obtener con varios productos químicos y métodos de encolado pueden verse limitados cuando la materia prima de fibra tiene alta conductividad, alta demanda catiónica y/o alto contenido de cenizas. Especialmente, las materias primas que comprenden pulpa mecánica, pulpa reciclada y/o que tienen un alto contenido de carga son un desafío para mejorar la resistencia mediante el encolado. En la fabricación de papel y cartón, el uso de fuentes de fibra económicas, tal como cartón corrugado viejo (OCC) o papel reciclado, ha ido en aumento durante las últimas décadas. El OCC comprende principalmente fibras de pulpa kraft recicladas sin blanquear o blanqueadas, fibras de pulpa semiquímica de madera dura y/o fibras de pulpa de hierba. Asimismo, el uso de cargas minerales ha ido en aumento en la fabricación de papel y cartón. En consecuencia, también por este motivo existe una constante necesidad y búsqueda de nuevas formas de aumentar las propiedades de resistencia del papel o cartón.

El uso de productos químicos que mejoran la resistencia para calidades bajas de papel y/o cartón generalmente está limitado por motivos de costes. Incluso si existieran productos químicos adecuados, no se pueden utilizar si son demasiado caros y afectan negativamente, es decir, aumentan, el precio final del producto. En consecuencia, existe una necesidad continua de nuevas alternativas rentables para mejorar las propiedades de resistencia del papel y el cartón.

Un objeto de esta invención es minimizar o incluso eliminar las desventajas existentes en la técnica anterior.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de encolado superficial para mejorar las propiedades de resistencia, especialmente para mejorar simultáneamente la resistencia al estallido y la resistencia del ensayo de compresión en corto (SCT) de papel, cartón o similares.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de encolado de superficies, que proporcione buenos resultados de encolado de una manera rentable.

Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un método sencillo y eficaz para producir papel, cartón o similares con propiedades de mayor resistencia, tales como resistencia al estallido, resistencia al ensayo de compresión en corto (SCT), resistencia al ensayo medio de Concora (CMT), resistencia a la tracción y fuerza de unión interna.

Estos objetos se logran con un método y una disposición que tiene las características que se presentan a continuación en las partes caracterizantes de las reivindicaciones independientes. Algunas realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes. Los ejemplos de realización y las ventajas mencionadas en este texto se

refieren, según corresponda, a la composición de encolado, su uso, así como al método para producir papel, cartón o similar, incluso si esto no siempre se indica específicamente.

En la presente reivindicación 1 se define una composición de encolado según el primer aspecto de la presente invención para encolar una superficie de papel, cartón o similar.

5 Típicamente, la composición de encolado superficial según el primer aspecto de la presente invención se usa para el encolado superficial con el fin de aumentar las propiedades de resistencia del papel, cartón o similares.

Un método de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención para producir papel, cartón o similar, se define en la presente reivindicación 10.

10 De acuerdo con el primer aspecto de la invención, ahora se ha encontrado sorprendentemente que una composición de encolado superficial que comprende almidón no iónico degradado y poliacrilamida aniónica con peso molecular específico y anionicidad inesperadamente proporciona una mejora tanto de la resistencia SCT como de la resistencia al estallido cuando se agrega o aplica sobre la superficie del papel o cartón. Sin pretender limitarse a una teoría, se supone que la composición de encolado según la presente invención proporciona una unión óptima entre las fibras en la materia prima de papel/cartón y los constituyentes de la composición de encolado, y esto mejora tanto la resistencia SCT como la resistencia al estallido del papel y cartón.

15 Además, se ha observado que es posible lograr mejoras en una o varias de las siguientes propiedades de resistencia del papel y/o cartón, a saber, la resistencia del ensayo medio de Concora (CMT), la resistencia del ensayo de aplastamiento de anillos (RCT) y/o la resistencia a la tracción, utilizando la composición de encolado según la presente invención para tratar o encolar la superficie de dicha banda de papel o cartón. En algunos casos, se han logrado mejoras en la resistencia superficial (IGT) y la resistencia de unión Scott para papel de impresión, cuando se ha encolado superficialmente utilizando la composición de encolado según la invención. Sin embargo, debe señalarse que no se obtiene necesariamente una mejora en todas las propiedades de resistencia enumeradas anteriormente (RCT, CMT, resistencia a la tracción) simultáneamente o en la misma medida.

20 Aún más, puede ser posible mejorar, es decir, aumentar, las propiedades de resistencia de la banda húmeda de papel o cartón utilizando la composición de encolado según la presente invención. Se ha observado que cuando la composición de encolado según la presente invención se utiliza para el encolado superficial, la banda encolada tiene un mayor contenido de sólidos secos después del encolado que cuando se utiliza una composición de encolado superficial convencional para el encolado superficial. El alto contenido de sólidos secos proporciona una mayor resistencia a la tracción para la banda encolada húmeda incluso antes del secado.

25 De acuerdo con una realización del primer aspecto de la presente invención, la composición de encolado comprende 0,5-10% en peso, preferiblemente 0,75-5% en peso, preferiblemente 1-2,5% en peso, de poliacrilamida aniónica. Sorprendentemente, se observó que incluso estas pequeñas cantidades de poliacrilamida aniónica proporcionaron resultados de resistencia positivos para el papel o cartón encolado final. Además, la poliacrilamida aniónica tiene un efecto positivo sobre la viscosidad de la composición de encolado, es decir, aumenta la viscosidad de la composición de encolado. Asimismo, la poliacrilamida aniónica también tiene un efecto positivo sobre la captación del encolado en la prensa de encolado por charco, es decir, reduce la captación, lo que en consecuencia reduce la cantidad de composición de encolado superficial necesaria para el encolado superficial.

30 La poliacrilamida aniónica de la composición de encolado según el primer aspecto es un copolímero lineal o reticulado de acrilamida y al menos un monómero aniónico, tal como un monómero de ácido carboxílico insaturado. Preferiblemente, el monómero aniónico se selecciona de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido isocrotonico y cualquiera de sus mezclas. También se pueden incluir otros monómeros aniónicos, tales como ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico o fosfato de metacrilato de etilenglicol. Según una realización preferida, la poliacrilamida aniónica es un copolímero de acrilamida y monómeros de ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico o sus mezclas. Preferiblemente, la poliacrilamida aniónica es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, o un copolímero de acrilamida y ácido itacónico, o un copolímero de acrilamida y ácido metacrílico. Especialmente, si se requieren propiedades hidrófobas elevadas para el producto final de papel/cartón, se puede elegir ácido metacrílico como monómero aniónico. De acuerdo con una realización, la poliacrilamida aniónica se origina a partir de > 20 % en moles de monómeros no iónicos y 4-35 % en moles, preferiblemente 4-24 % en moles, más preferiblemente 5-17 % en moles, de monómeros aniónicos.

35 La poliacrilamida aniónica puede contener, además de la acrilamida y los monómeros aniónicos, pequeñas cantidades de otros aditivos de polimerización, tales como los monómeros reticulantes. Un ejemplo de un monómero reticulante adecuado es la metilbisacrilamida. Sin embargo, la cantidad de estos aditivos de polimerización es pequeña, tal como < 0,1 % en moles, típicamente < 0,05, más típicamente < 0,025, a veces incluso < 0,01 % en moles.

40 De acuerdo con una realización preferible de la invención, la poliacrilamida aniónica de la composición de encolado según el primer aspecto tiene una anionicidad en el intervalo de 4-24 % en moles, preferiblemente 4-17 % en moles, más preferiblemente 5-17 % en moles, aún más preferiblemente 7-15% en moles o 9-13% en moles. Cuando la

anionidad de la poliacrilamida está dentro de estos intervalos, se observó inesperadamente una mejora simultánea en la resistencia SCT y la resistencia al estallido del papel o cartón producido.

5 La poliacrilamida aniónica de la composición de encolado puede ser un polímero seco, con un contenido de sólidos secos de 80 — 98 % en peso, un polímero en solución con una concentración de polímero activo de 5 — 35 % en peso, un polímero en emulsión con una concentración de polímero activo de 20 — 55 % en peso, o un polímero en dispersión con una concentración de polímero activo de 10 — 40 % en peso. El polímero seco o polímero en emulsión se disuelve en agua para obtener una concentración de 0,4-4% en peso de sustancia polimérica antes de su uso. La poliacrilamida aniónica es preferiblemente un polímero seco o un polímero en solución.

10 De acuerdo con una realización preferible del primer aspecto de la presente invención, la poliacrilamida aniónica utilizada en la composición de encolado tiene un peso molecular medio en el intervalo de 530 000-1 500 000, preferiblemente 650 000-1 400 000 g/mol, más preferiblemente 650 000 — 1 200 000 g/mol.

15 En esta solicitud, el valor "peso molecular medio" se usa para describir la magnitud de la longitud de la cadena del polímero. Los valores de peso molecular medio se calculan a partir de los resultados de la viscosidad intrínseca medidos de forma conocida en NaCl 1 N a 25 °C utilizando un viscosímetro capilar Ubbelohde. El capilar seleccionado es el adecuado, y en las mediciones de esta solicitud se utilizó un viscosímetro capilar Ubbelohde con constante $K=0,005228$. A continuación, se calcula el peso molecular medio a partir del resultado de la viscosidad intrínseca de forma conocida utilizando la ecuación de Mark-Houwink $[\eta]=K \cdot M^a$, donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, M es el peso molecular (g/mol) y K y a son parámetros dados en Polymer Handbook, Cuarta Edición, Volumen 2, Editores: J. Brandrup, E.H. Immergut y E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc., EE. UU., 1999, pág. VII/11 para poli(acrilamida). En consecuencia, el valor del parámetro K es 0,0191 ml/g y el valor del parámetro a es 0,71. El intervalo de peso molecular medio dado para los parámetros en las condiciones utilizadas es 490 000-3 200 000 g/mol, pero los mismos parámetros se usan para describir la magnitud del peso molecular también fuera de este intervalo. Para polímeros que tienen un peso molecular medio bajo, típicamente alrededor de 1 000 000 g/mol o menos, el peso molecular medio se puede medir utilizando la medición de viscosidad Brookfield a una concentración de polímero del 10 % a una temperatura de 23 °C. El peso molecular [g/mol] se calcula a partir de la fórmula $1000\ 000 \cdot 0,77 \cdot \ln(\text{viscosidad}[\text{mPas}])$. En la práctica, esto significa que para los polímeros en los que se puede medir la viscosidad Brookfield y el valor calculado es inferior a $< 1\ 000\ 000$ g/mol, el valor calculado es el valor MW aceptado. Si no se puede medir la viscosidad de Brookfield o si el valor calculado es superior a 1 000 000 g/mol, los valores de MW se determinan utilizando la viscosidad intrínseca como se describe anteriormente.

20 El almidón utilizado en la composición de encolado del primer aspecto de la presente invención es almidón degradado no iónico. Preferiblemente, el método de degradación del almidón se selecciona cuidadosamente de modo que la cantidad de grupos ionizados, que se introducen en la cadena principal del almidón durante la degradación, se minimice o se evite por completo. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el almidón se trata con enzimas, es decir, se degrada enzimáticamente o se degrada térmicamente. Por ejemplo, el almidón puede degradarse enzimáticamente *in situ* en la fábrica de papel o cartón y mezclarse con la poliacrilamida aniónica en una estación de encolado.

25 El almidón, antes de la posible degradación, puede tener un contenido de amilosa de 15-30 %, preferiblemente 20-30 %, más preferiblemente 24-30 %. El almidón puede ser almidón de maíz, trigo, cebada o tapioca, preferiblemente almidón de maíz nativo. Se ha observado que los resultados de encolado para papel y cartón, especialmente las diversas propiedades de resistencia, que se obtienen con las composiciones de encolado según la presente invención, mejoran inesperadamente cuando se mezcla poliacrilamida aniónica con estos almidones.

30 De acuerdo con una realización, la composición de encolado puede comprender uno o más aditivos de la composición de encolado en una cantidad de 0,1-4% en peso, preferiblemente 0,5-3% en peso, más preferiblemente 0,5-2% en peso. El aditivo de la composición de encolado puede ser un agente de hidrofobización, encolante de acrilato polimérico, tal como copolímero de acrilato de estireno, dímero de alquilceteno (AKD) y/o anhídrido alquenilsuccínico (ASA). Según una realización preferible del primer aspecto, la composición de encolado es catiónica.

35 De acuerdo con una realización preferible de todos los aspectos de la invención, la composición de encolado está libre de pigmentos o cargas minerales inorgánicas.

40 De acuerdo con una realización del primer aspecto de la presente invención, la composición de encolado tiene un contenido de sólidos secos de 3-30%, preferiblemente 5-20% en peso, más preferiblemente 7-15% en peso, calculado a partir del peso total de la composición.

45 Se ha observado que, a la temperatura de uso, la viscosidad de la composición de encolado es de 1,1 a 10, normalmente de 1,5 a 10, preferiblemente de 2,5 a 8, veces mayor que la viscosidad de la solución de almidón correspondiente con el mismo contenido de sólidos secos, pero sin el componente de poliacrilamida aniónica, medido con Brookfield SSA, husillo 18, 60 rpm, 60 °C. La viscosidad de la solución de almidón correspondiente puede ser de 2 a 80 mPas, preferiblemente de 2 a 40 mPas, más preferiblemente de 2 a 20 mPas, a una concentración del 10 %, medida con Brookfield SSA, husillo 18, 60 rpm, 60 °C. Por ejemplo, una composición de encolado superficial según el primer aspecto de la invención puede tener una viscosidad de 18-20 mPas, mientras que una solución de almidón con

el mismo contenido de sólidos secos tiene una viscosidad de 3 mPas. La mayor viscosidad de la composición tiene un efecto positivo sobre la resistencia SCT y la resistencia al estallido que se obtienen. Además, la mayor viscosidad de la composición de encolado reduce la absorción de almidón en el encolado, lo que proporciona ahorros adicionales en los costes de material del proceso.

5 De acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, también se ha descubierto sorprendentemente que las propiedades de resistencia del papel y el cartón aumentan y mejoran cuando se añade a la materia prima de fibra una primera composición de resistencia que comprende un agente catiónico y una segunda composición de resistencia, es decir, se aplica una composición de encolado que comprende al menos un polímero hidrófilo aniónico sobre la superficie de la banda formada. Sin pretender limitarse a una teoría, se supone que el agente catiónico en la primera
10 composición de resistencia interactúa con los sitios cargados aniónicamente sobre las superficies de las fibras de la pulpa. Esto mejora los enlaces internos y/o las interacciones entre las fibras en la banda y tiene un impacto positivo sobre la resistencia de la banda de papel o cartón. Cuando se aplica sobre la superficie de la banda una segunda composición de resistencia que comprende al menos un polímero aniónico, el polímero aniónico interactúa con las cargas catiónicas presentes en la banda y, por lo tanto, fortalece aún más la unión y/o la interacción con los diversos
15 constituyentes del papel o cartón. El resultado que se observa, independientemente del origen del efecto, es el aumento de la resistencia, especialmente la resistencia del ensayo de compresión en corto (SCT) y/o la resistencia al estallido, de la banda de papel o cartón formada. También se pueden mejorar otras propiedades de resistencia, tales como la resistencia a la tracción y la resistencia de la unión interna. Así se consigue un efecto de fuerza sinérgica mediante la presente invención, donde se añade a la materia prima una primera composición de resistencia con un
20 agente catiónico y después se aplica una segunda composición de resistencia que comprende un polímero hidrófilo aniónico sobre la superficie de la banda formada.

El término "polímero hidrófilohidrófilo" se entiende en el presente contexto como un polímero que es completamente soluble y miscible con agua. Cuando se mezcla con agua, el polímero hidrófilo se disuelve por completo y la solución de polímero obtenida está esencialmente libre de partículas de polímero discretas y no se puede observar separación
25 de fases. El término "hidrófilohidrófilo" se considera en este contexto como sinónimo del término "soluble en agua".

De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, la primera composición de resistencia se agrega a la materia prima de fibra y la segunda composición de resistencia se agrega a la banda de fibra de modo que la relación de las cargas catiónicas agregadas en la primera composición de resistencia con respecto a las cargas
30 aniónicas agregadas de la composición de encolado de resistencia esté en el intervalo de 0,1 a 30, preferiblemente de 0,15 a 25, más preferiblemente de 0,2 a 5, incluso más preferiblemente de 1,1 a 4. La relación de carga puede ser, por ejemplo, de 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 0,85, 1,0, 1,1, 1,2, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 4,5, 5 o 5,5 hasta 3,5, 4, 4,5, 5, 7, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 22, 25 o 30. La carga añadida se calcula multiplicando la cantidad de dosis utilizada del componente por la densidad de carga del componente. Este valor de carga añadida se calcula por separado tanto para el primer
35 componente de resistencia como para el segundo componente de resistencia, y luego se calcula la relación de los valores de carga añadida.

El agente catiónico en la primera composición de resistencia, que se agrega a la materia prima de fibra según el segundo aspecto de la invención, puede comprender almidón catiónico o al menos un polímero catiónico sintético o una mezcla de almidón catiónico y polímero(s) catiónico(s) sintético(s). La primera composición de resistencia también puede comprender una pluralidad de polímeros catiónicos sintéticos y la primera composición de resistencia puede ser una
40 mezcla de polímeros catiónicos sintéticos. En el contexto de la presente solicitud, se entiende que un polímero catiónico también puede contener cargas aniónicas locales siempre que su carga neta del polímero sintético sea catiónica.

Cuando en el segundo aspecto de la invención el agente catiónico en la primera composición de resistencia comprende tanto almidón catiónico como al menos un polímero catiónico sintético, es posible mezclar el almidón catiónico y el polímero catiónico sintético para formar la primera composición de resistencia, que es en consecuencia añadida a la
45 materia prima de fibra. Alternativamente, el almidón catiónico y el(los) polímero(s) catiónico(s) sintético(s) se pueden añadir por separado, pero simultáneamente a la materia prima de fibra. De acuerdo con una realización de la invención, la primera composición de resistencia comprende 10-99% en peso, preferiblemente 30-80% en peso de almidón y 1-90% en peso, preferiblemente 20-70% en peso de polímero(s) catiónico(s) sintético(s). Por ejemplo, se prefiere una primera composición de resistencia que comprenda $\geq 30\%$ en peso de almidón catiónico para tratar una materia prima
50 de fibra con un contenido de carga $> 15\%$.

De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la presente invención, el polímero catiónico sintético, que se puede usar como agente catiónico en la primera composición de resistencia, se selecciona de un grupo que comprende copolímeros de (met)acrilamida y monómeros catiónicos; poli(acrilamida) glioxilada; poli(vinilamina, N-vinilformamida); poliamidoamina epihalohidrina y cualquiera de sus mezclas. El polímero catiónico sintético puede ser lineal o
55 reticulado, preferiblemente lineal. Preferiblemente, el polímero catiónico sintético es un polímero hidrófilohidrófilo. Según una realización preferida, el polímero catiónico sintético es un copolímero de (met)acrilamida y al menos un monómero catiónico. El monómero catiónico se puede seleccionar del grupo que consiste en cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de 3-(acrililoilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de dialildimetilamonio, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilamino-propilmetacrilamida o un monómero similar. Según una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el agente catiónico de la primera composición de
60 una realización preferida del segundo aspecto de la invención, el agente catiónico de la primera composición de

resistencia es un copolímero de acrilamida o metacrilamida con cloruro de (met)acriloxietiltrimetilamonio. Un polímero basado en acrilamida o metacrilamida también se puede tratar después de la polimerización para convertirlo en catiónico, por ejemplo, usando reacciones de Hofmann o Mannich.

5 De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la presente invención, el copolímero catiónico sintético, que se puede usar como agente catiónico en la primera composición de resistencia, es un copolímero que se origina a partir de > 20 % en moles de monómeros no iónicos y 3-30 % en moles, preferiblemente 5-20% en moles, más preferiblemente 6-10% en moles de monómeros catiónicos.

10 El polímero catiónico sintético, que se puede usar como agente catiónico en la primera composición de resistencia, también puede contener grupos funcionales tanto catiónicos como aniónicos, siempre que la carga neta del polímero sea catiónica. Por ejemplo, el polímero catiónico sintético puede ser un copolímero de (met)acrilamida y los monómeros catiónicos enumerados anteriormente, así como monómeros aniónicos, tales como el ácido acrílico, siempre que la carga neta del polímero siga siendo catiónica. El polímero catiónico sintético puede ser, por ejemplo, un copolímero de polivinilamina y ácido acrílico.

15 La densidad de carga del agente catiónico de la primera composición de resistencia se optimiza preferiblemente para que las cargas superficiales de las fibras en el material permanezcan aniónicas después de la adición de la primera composición de resistencia y antes de la formación de la banda, cuando se agrega la primera composición de resistencia en la cantidad definida más adelante. La carga superficial de las fibras se puede medir utilizando cualquier método adecuado, p. ej., con un equipo de ensayo Műtek SZP-06. El agente catiónico puede tener una densidad de carga de 0,05-20 meq/g, preferentemente 0,05-5 meq/g, más preferentemente 0,1-3 meq/g, incluso más preferentemente 0,3-2 meq/g, incluso más preferentemente 0,5-1,4 meq/g a pH 7. Las densidades de carga se miden usando un equipo de ensayo Műtek PCD-03, titulador PCD-T3. Cuando el agente catiónico comprende tanto almidón catiónico como al menos un polímero catiónico sintético, la densidad de carga del almidón catiónico suele ser menor que la densidad de carga del polímero catiónico sintético.

25 De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, cuando la primera composición de resistencia comprende un agente catiónico, que es un polímero catiónico sintético, el polímero catiónico sintético puede tener un peso molecular MW de 200 000-6 000 000 g/mol, preferiblemente 300 000-3 000 000 g/mol, más preferiblemente 500 000-2 000 000 g/mol, incluso más preferiblemente 600 000-950 000 g/mol. El peso molecular de los polímeros catiónicos sintéticos se mide usando métodos cromatográficos conocidos, tales como cromatografía de permeación en gel que emplea columnas cromatográficas de exclusión por tamaño con calibración de óxido de polietileno (PEO). Si el peso molecular del polímero catiónico sintético, medido por cromatografía de permeación en gel excede 1 000 000 g/mol, el peso molecular indicado se determina midiendo la viscosidad intrínseca usando un viscosímetro capilar Ubbelohde como se describió anteriormente en esta solicitud. El peso molecular medio del polímero catiónico sintético se optimiza cuidadosamente para mejorar el rendimiento, especialmente en condiciones de alta demanda catiónica, es decir, > 300 µeq/l, y/o alta conductividad, es decir, > 2,5 mS/cm. El peso molecular medio del polímero catiónico sintético se optimiza para evitar que las partículas residuales aniónicas lo consuman en lugar de la interacción con las fibras, lo que puede ocurrir si el peso molecular es demasiado bajo. Además, se ha observado que un peso molecular demasiado alto puede dar lugar a una floculación extensa, formación deficiente y pérdida de resistencia, p. ej., resistencia al estallido y pérdida de resistencia SCT.

40 De acuerdo con una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el agente catiónico de la primera composición de resistencia comprende un polímero catiónico sintético, que es un copolímero de (met)acrilamida y monómero catiónico, preferiblemente acrilato de dimetilaminoetilo, cloruro de acriloxietiltrimetilamonio o cloruro de dialildimetilamonio, y que tiene una densidad de carga de 0,05-5 meq/g, preferentemente 0,1-3 meq/g, más preferentemente 0,3-2 meq/g, aún más preferentemente 0,5-1,4 meq/g a pH 7, y un peso molecular medio de 200 000-6 000 000 g/mol, preferentemente 300 000-3 000 000 g/mol, más preferentemente 500 000-2 000 000 g/mol, incluso más preferentemente 600 000-950 000 g/mol. La primera composición de resistencia preferida también puede comprender almidón catiónico no degradado, que tenga un grado de sustitución en el intervalo de 0,01 a 0,1, preferiblemente de 0,05 a 0,10.

50 El polímero catiónico sintético, que se usa como agente catiónico en la primera composición de resistencia según el segundo aspecto, es preferiblemente soluble en agua. La expresión "soluble en agua" se entiende en el contexto de esta solicitud que el polímero catiónico sintético es completamente miscible con agua. Cuando se mezcla con agua, el polímero catiónico sintético se disuelve completamente y la solución de polímero obtenida está esencialmente libre de partículas de polímero discretas.

55 De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, el almidón catiónico, que se puede usar como agente catiónico en la primera composición de resistencia, puede ser cualquier almidón catiónico adecuado usado en la fabricación de papel, tal como de patata, arroz, maíz, maíz ceroso, trigo, cebada o tapioca, preferiblemente almidón de maíz o almidón de patata. Típicamente, el contenido de amilopectina del almidón catiónico está en el intervalo de 65-90 %, preferiblemente 70-85 %. De acuerdo con una realización, al menos el 70% en peso de las unidades de almidón del almidón catiónico tienen un peso molecular medio (MW) superior a 20 000 000 g/mol, preferiblemente 50 000 000 g/mol, más preferiblemente 100 000 000 g/mol.

5 Para su uso como agente catiónico en la primera composición de resistencia en el segundo aspecto de la invención, el almidón se puede cationizar mediante cualquier método adecuado. Preferiblemente, el almidón se cationiza utilizando cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio o cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, prefiriéndose el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. También es posible cationizar el almidón utilizando derivados catiónicos de acrilamida, tal como el cloruro de (3-acrilamidopropil)-trimetilamonio. El almidón catiónico tiene normalmente un grado de sustitución (DS), que indica el número de grupos catiónicos en el almidón en promedio por unidad de glucosa, en el intervalo de 0,01 — 0,5, preferiblemente 0,02 — 0,3, más preferiblemente 0,035 — 0,2, incluso más preferiblemente 0,05 — 0,18, a veces incluso preferiblemente 0,05 — 0,15.

10 De acuerdo con una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, el almidón catiónico, que se usa como agente catiónico en la primera composición de resistencia, no está degradado, lo que significa que el almidón se ha modificado únicamente por cationización, y su cadena principal no está degradada ni reticulada. El almidón catiónico no degradado es de origen natural.

15 La primera composición de resistencia del segundo aspecto de la presente invención se puede añadir a la materia prima de fibra en una cantidad de 0,2 a 15 kg/tonelada, preferentemente de 0,4 a 9 kg/tonelada de papel producido, más preferentemente de 1 a 5 kg/tonelada de papel producido, calculado como producto seco. La primera composición de resistencia se añade normalmente a la materia prima de fibras gruesas y/o antes de la posible adición del polímero de retención. De esta manera, se mejora la interacción de la primera composición de resistencia con las fibras y se obtienen más eficazmente los efectos de resistencia deseados. En este caso, se entiende por materia prima espesa una materia prima o alimentación fibrosa, que tiene una consistencia de al menos 20 g/l, preferiblemente superior a 25 g/l, más preferiblemente superior a 30 g/l.

20 De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, la segunda composición de resistencia se puede aplicar sobre la banda de fibra en una concentración de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente de 1 a 8 % en peso, más preferiblemente de 4 a 7 % en peso, calculado del contenido de materia seca de la composición. La segunda composición de resistencia se aplica sobre la superficie de la banda de papel o cartón usando aparatos y dispositivos de encolado, tales como prensas de película, prensas de encolado por charco o aplicación por pulverización. La segunda composición de resistencia se puede aplicar sobre la banda, por ejemplo, después de la sección de prensado de la máquina de papel o cartón. De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, la segunda composición de resistencia se aplica sobre la superficie de la banda de papel o cartón cuando la sequedad de la banda es > 60 %, preferiblemente > 80 %. Según una realización, el papel se seca hasta al menos un 90 % de sequedad y/o se añade una segunda composición de resistencia antes de enrollar el rollo de papel.

25 En una realización del segundo aspecto de la invención, la segunda composición de resistencia se puede aplicar sobre la banda de fibra en una cantidad de modo que el polímero hidrófilo aniónico se aplique sobre la banda en una cantidad de 0,1 a 5 kg/tonelada de papel seco, preferiblemente de 0,2 a 3 kg/tonelada de papel seco, más preferentemente 0,5-2 kg/tonelada de papel seco. La segunda composición de resistencia se puede aplicar sobre un lado de la banda de fibra o sobre ambos lados de la banda de fibra.

30 De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, el polímero hidrófilo aniónico de la segunda composición de resistencia es un copolímero sintético lineal o reticulado de (met)acrilamida y al menos un monómero aniónico. Preferiblemente, el monómero aniónico se selecciona de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico o ácido tíglico. Preferiblemente, el polímero hidrófilo aniónico es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico. De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, el polímero hidrófilo aniónico se origina a partir de > 20 % en moles de monómeros no iónicos y 1-50 % de moles, preferiblemente 2-25 % de moles, más preferiblemente 4-17 % de moles de monómeros aniónicos. De acuerdo con otra realización, el polímero hidrófilo aniónico puede comprender 1-90 % en moles, preferiblemente 3-40 % en moles, más preferiblemente 5-25 % en moles, incluso más preferiblemente 6-18 % en moles de monómeros aniónicos. El polímero hidrófilo aniónico también puede contener grupos catiónicos, que dan lugar a cargas catiónicas locales en la estructura del polímero, siempre que la carga neta del polímero hidrófilo aniónico sea aniónica.

35 El polímero hidrófilo aniónico del segundo agente de resistencia según el segundo aspecto puede tener un peso molecular medio de 50 000 a 8 000 000 g/mol, preferiblemente de 150 000 a 3 000 000 g/mol, más preferiblemente de 250 000 a 1 500 000 g/mol, incluso más preferentemente 350 000-950 000 g/mol. Los pesos moleculares se miden como se describe en otra parte de esta solicitud. El peso molecular medio del polímero aniónico hidrófilo se optimiza en vista de la resistencia SCT lograda.

40 Preferiblemente, también la segunda composición de resistencia del segundo aspecto de la invención está libre de partículas de pigmentos minerales inorgánicos.

45 De acuerdo con una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención, la segunda composición de resistencia comprende un componente de almidón, que puede ser cualquier almidón adecuado utilizado en el encolado superficial, tal como almidón de patata, arroz, maíz, maíz ceroso, trigo, cebada o tapioca, preferiblemente almidón de maíz. El contenido de amilopectina del componente de almidón de la composición de encolado de resistencia puede estar en el intervalo de 65-85 %, preferiblemente 75-83 %. El componente de almidón, que se usa en la segunda composición

de resistencia, es preferiblemente almidón degradado y disuelto. El componente de almidón puede ser almidón degradado enzimática o térmicamente o almidón oxidado. El componente de almidón puede ser almidón nativo sin carga degradado o almidón oxidado ligeramente aniónico, preferiblemente almidón nativo sin carga degradado.

5 De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, la segunda composición de resistencia comprende 0,1-20% en peso, preferiblemente 0,5-10% en peso, más preferiblemente 0,7-4% en peso de polímero hidrófilo aniónico, y 80-99,9% en peso, preferiblemente 90-99% en peso, más preferiblemente 96-99% en peso de almidón.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la segunda composición de resistencia del segundo aspecto de la invención corresponde a la composición de encolado superficial del primer aspecto de la presente invención.

10 De acuerdo con una realización de la segunda, la segunda composición de resistencia también puede contener otros agentes y sustancias aditivas, tales como colorantes, agentes de hidrofobización, etc. Por ejemplo, la segunda composición de resistencia puede comprender un agente de hidrofobización, que puede comprender un polímero de acrilato.

15 De acuerdo con una realización del segundo aspecto de la invención, la segunda composición de resistencia puede tener una viscosidad Brookfield, a una concentración del 10 %, en el intervalo de 2-200 mPas, preferiblemente 20-60 mPas, medida a 60 °C.

20 La composición de encolado según el primer aspecto de la presente invención es especialmente adecuada para el encolado superficial del papel, cartón o similar, que comprende fibras recicladas. Según una realización, el papel o cartón a tratar con la composición comprende preferentemente al menos un 30 % de fibras recicladas, preferentemente al menos un 70 % de fibras recicladas, más preferentemente al menos un 90 % de fibras recicladas, a veces incluso un 100 % de fibras recicladas. Las fibras recicladas se originan a partir de cartón corrugado viejo y/o calidades de papel mixtas.

25 Además, según una realización del primer aspecto de la presente invención, la composición de encolado superficial es especialmente adecuada para tratar la superficie del papel, que se selecciona de papel fino sin revestir, o para tratar la superficie del cartón, que es cartón de capa exterior, corrugado o plegable (FBB). El papel fino sin revestir puede tener un gramaje en el intervalo de 60 — 250 g/m², preferentemente 70 — 150 g/m².

30 El método de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención es ventajoso para mejorar la resistencia, especialmente la resistencia al estallido, la resistencia SCT o ambas, de la banda de cartón cuando se produce cartón como cartón de capa exterior, acanalado, plegable (FBB), cartoncillo blanco (WLC), cartón de sulfato sólido blanqueado (SBS), cartón de sulfato sólido sin blanquear (SUS) o cartón de envasado de líquidos (LPB). En general, los cartones pueden tener un gramaje de 60 a 500 g/m², o 70 — 500 g/m², preferentemente 80 — 180 g/m², y pueden estar basados 100 % en fibras primarias, 100 % en fibras recicladas, o en cualquier mezcla posible entre fibras primarias y recicladas.

35 La primera composición de resistencia según el segundo aspecto es especialmente adecuada para materia prima espesa de fibra que tiene un valor de potencial zeta -35 — -1 mV, preferiblemente -10 — -1, más preferiblemente -7 — -1 mV, medido con medidor de potencial Zeta Müttek SZP- 06 antes de la adición de la primera composición de resistencia a la materia prima de fibra.

El método según el segundo aspecto de la presente invención también puede ser ventajoso para mejorar la resistencia del papel fino sin revestir o papel base para papel fino revestido, que tienen un gramaje, por ejemplo, en el intervalo de 40-250 g/m².

40 Como se ha explicado anteriormente, la composición de encolado superficial según el primer aspecto de la presente invención mejora la resistencia SCT y la resistencia al estallido del papel y cartón producidos, cuya superficie se encola con ella. Esta mejora de la resistencia permite aumentar el contenido de carga en el papel. Por lo tanto, la composición de encolado es adecuada para encolar la superficie del papel o cartón, que tiene un contenido de cenizas de al menos el 6 %, preferiblemente al menos el 12 %, más preferiblemente al menos el 15 %. Por ejemplo, el contenido de cenizas puede ser del 3 al 20 % para cartón de cajas plegable o del 10 al 20 %, preferiblemente del 15 al 20 % para cartón de capa exterior o corrugado. Se utiliza la norma ISO 1762, temperatura 525 °C para las mediciones del contenido de cenizas.

50 De acuerdo con una realización de la invención, la temperatura de aplicación de la composición de encolado o la segunda composición de resistencia es >50 °C, preferiblemente 50-90 °C, más preferiblemente 65-85 °C, aún más preferiblemente 60-80 °C. Esto mejora la estabilidad del componente de encolado de resistencia, especialmente cuando comprende un componente de almidón. Las composiciones de encolado y resistencia según la presente invención toleran así incluso altas temperaturas de aplicación, sin degradación u otros efectos negativos. La composición de encolado y la segunda composición de resistencia se pueden aplicar sobre la superficie de papel, cartón o similar en una disposición de encolado superficial convencional, tal como una prensa de encolado dosificadora, una prensa de encolado por charco o un encolador por pulverización.

55 La composición de encolado según el primer aspecto de la invención se aplica sobre la superficie de la banda continua

5 de papel o cartón en una cantidad de 5 a 80 kg/tonelada de papel/cartón seco, preferiblemente de 10 a 50 kg/tonelada de papel/cartón seco. Por ejemplo, cuando se produce cartón de capa exterior o acanalado, la composición de encolado se añade preferiblemente en una cantidad de 25 a 70 kg/tonelada de cartón seco. Alternativamente, cuando se produce cartón para cajas plegable o papel fino sin revestir, la composición de encolado se añade preferiblemente en una cantidad de 5 a 30 kg/tonelada de papel/cartón seco. En general, se ha observado que, en comparación con los encolados convencionales, se pueden obtener resultados de encolado similares o incluso mejores con la composición de encolado según la presente invención, incluso si las cantidades de encolado aplicadas pueden ser incluso un 20 % inferiores a las cantidades convencionales.

10 De acuerdo con una realización de la invención, cuando se produce cartón de capa externa o acanalado, la composición de encolado de acuerdo con el primer aspecto se aplica sobre la superficie de la banda en una cantidad de 0,5 a 4 g/m²/lado, preferentemente 0,5 — 3,5 g/m²/lado.

Según una realización de la invención, cuando se produce cartón para cajas plegable o calidades de papel fino, la composición de encolado según el primer aspecto se aplica sobre la superficie de la banda en una cantidad de 0,3-2 g/m²/lado.

15 En el presente contexto, la expresión "materia prima de fibra" se entiende como una suspensión acuosa, que comprende fibras y, opcionalmente, cargas. El producto de papel o cartón final, que se fabrica a partir de la materia prima de fibra, puede comprender al menos un 5 %, preferentemente un 10-30 %, más preferentemente un 11-19 % de carga mineral, calculado como contenido de cenizas del producto de papel o cartón sin revestir. La carga mineral puede ser cualquier carga utilizada convencionalmente en la fabricación de papel y cartón, tal como carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, arcilla, talco, yeso, dióxido de titanio, silicato sintético, trihidrato de aluminio, sulfato de bario, óxido de magnesio o cualquiera de sus mezclas. Las fibras en la materia prima de fibra se originan preferentemente a partir de papel reciclado, cartón corrugado viejo (OCC), pulpa kraft sin blanquear y/o pulpa semiquímica al sulfito neutro (NCCS). De acuerdo con una realización preferida del segundo aspecto, la materia prima de fibra a tratar con la primera composición de resistencia comprende al menos un 20% en peso, preferiblemente al menos un 50% en peso de fibras que se originan a partir de papel o cartón reciclado. En algunas realizaciones, la materia prima de fibra puede comprender incluso > 70 % en peso, a veces incluso > 80 % en peso, de fibras que se originan a partir de papel o cartón reciclado.

20 La composición de encolado y la segunda composición de resistencia según los aspectos primero y segundo de la invención están preferiblemente libres de cualquier componente de polímero catiónico sintético. Además, la composición de encolado y la segunda composición de resistencia están libres de sales solubles inorgánicas añadidas, tales como sales de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos.

De acuerdo con una realización (no de acuerdo con la presente invención), el método para producir papel, cartón o similar, comprende

- 35 • añadir una primera composición de resistencia, que comprende un agente catiónico, a una materia prima de fibra,
- formar una banda fibrosa a partir de la materia prima de fibra,
- secar la banda fibrosa a una sequedad mínima del 60 %,
- aplicar sobre la superficie de la banda fibrosa una composición de encolado de resistencia, que comprende un polímero hidrófilo aniónico y, opcionalmente, un componente de almidón.

40 **Parte experimental**

Algunas realizaciones y aspectos de la invención se describen en los siguientes ejemplos no limitativos.

La Tabla 1 enumera las abreviaturas de las poliacrilamidas aniónicas secas, que se utilizan en algunos de los siguientes ejemplos 3-7. Los polímeros aniónicos secos se disuelven en agua antes de su uso, a una concentración de polímero activo del 1,5% en peso.

45 Las abreviaturas de las poliacrilamidas aniónicas, que se utilizan en los siguientes ejemplos 2-7, se enumeran en la Tabla 2. Las poliacrilamidas de la Tabla 2 son polímeros en solución. Las viscosidades para el polímero se determinan a una concentración del 10% en peso. El agente de reticulación, si se utilizó, fue metilénbisacrilamida.

Ejemplo 1: Procedimiento general para la síntesis de solución de poliacrilamida aniónica

50 Las poliacrilamidas aniónicas se sintetizaron mediante polimerización por radicales usando el siguiente procedimiento general. Antes de la polimerización, la mezcla de monómeros se preparó en un depósito de monómeros mezclando todos los monómeros (incluidos los posibles monómeros reticulantes), agua, sal sódica de EDTA e hidróxido de sodio. Esta mezcla se denomina en lo sucesivo "mezcla de monómeros". La mezcla de monómeros se purgó con gas nitrógeno durante 15 min.

La solución de catalizador se preparó en un depósito de catalizador mezclando agua y persulfato de amonio. La mezcla se denomina en lo sucesivo "solución de catalizador" y se preparó menos de 30 minutos antes de su uso.

5 Se añadió agua a un reactor de polimerización equipado con un mezclador y una camisa para calentar y/o enfriar. El agua se purgó con gas nitrógeno durante 15 min. El agua se calentó a 100 °C. Las alimentaciones de "mezcla de monómeros" y "solución de catalizador" se iniciaron al mismo tiempo. El tiempo de alimentación para la "mezcla de monómeros" fue de 90 min y para la "solución de catalizador" de 100 min. Cuando se completó la alimentación de la "solución de catalizador", la mezcla en el reactor de polimerización se mezcló durante 45 min. La mezcla se enfrió a 30 °C y luego la solución acuosa de polímero se retiró del reactor.

10 Se analizaron las siguientes características para la solución polimérica acuosa obtenida. El contenido de sólidos secos se analizó utilizando un equipo Mettler Toledo HR73, a 150 °C. La viscosidad se analizó mediante un viscosímetro Brookfield DVI+, provisto de un adaptador de muestra pequeño, a 25 °C, usando el husillo S18 para soluciones con viscosidad < 500 mPas y el husillo S31 para soluciones con viscosidad de 500 mPas o superior, y usando la velocidad de rotación más alta posible para el husillo. El pH de la solución se analizó utilizando un medidor de pH calibrado.

Ejemplo 2: Síntesis del polímero de ensayo AC17HM

15 La síntesis del polímero de ensayo AC17HM se describe con detalle como un ejemplo de producción.

Antes de la polimerización, se preparó una mezcla de monómeros en un depósito de monómero mezclando 42,4 g de agua, 188 g de una solución acuosa al 50 % de acrilamida, 19,5 g de ácido acrílico, 0,59 g de una solución acuosa al 39 % de sal sódica de EDTA y 10,8 g de hidróxido de sodio en solución acuosa al 50 %. La mezcla de monómeros se purgó con gas nitrógeno durante 15 min.

20 Se preparó una solución de catalizador en un depósito de catalizador mezclando 27 g de agua y 0,08 g de persulfato de amonio.

Se añadieron 440 g de agua en un reactor de polimerización. La polimerización se realizó como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1.

25 Se determinaron las siguientes características del producto de ensayo AC17HM: contenido de sólidos secos 15,1 %, viscosidad 7.700 mPas, pH 5,1. La solución de polímero se diluyó con agua hasta una concentración del 10 %. La viscosidad de la solución de polímero diluido fue de 1.200 mPas.

Ejemplo 3: Ensayo de prensa de encolado

Preparación de composiciones de encolado superficial

30 Se cuece una solución al 15% en peso de almidón de encolado superficial dextrinado (C*Film 07311, Cargill) durante 30 min a 95 °C. El almidón se seleccionó para simular almidón nativo degradado enzimáticamente. Las composiciones de encolado superficial se preparan mezclando agua, almidón y productos químicos usados, en este orden. Esto significa que se añadió poli(acrilamida) aniónica y agente de hidrofobización a base de acrilato catiónico al 1% en peso (Fennosize S3000, Kemira Oyj), calculado en seco, a la solución de almidón de encolado superficial cocida y se mezcló a 70 °C durante al menos 2 min. El almidón, las poli(acrilamidas) aniónicas utilizadas y sus cantidades en % en peso, calculadas en seco, se enumeran en la Tabla 3. La viscosidad de la composición obtenida se midió utilizando un viscosímetro Brookfield Visco cP, husillo 18, 100 rpm, 60 °C, al 9 % de concentración. Las composiciones de encolado superficial se almacenaron a 70 °C hasta que se llevaron a cabo los experimentos de encolado superficial.

Experimentos de composiciones de encolado superficial

Los parámetros de la prensa de encolado fueron los siguientes:

40 Fabricante de prensas de encolado: Werner Mathis AG, CH 8155 Niederhasli/Zürich; Modelo de prensa de encolado: HF 47693 Tipo 350; Velocidad de funcionamiento: 2 m/min; Presión de funcionamiento: 1 bar; Temperatura de funcionamiento: 60 °C; Volumen de solución de encolado: 140 ml/ensayo; Tiempos de encolado/lámina: 2.

El encolado se realiza en la dirección de la máquina y la composición del encolado superficial se aplica como solución al 12% en peso.

45 El papel base fue papel Schrenz, 100 g/m², 100 % de calidad de papel de capa exterior a base de fibra reciclada sin prensa de encolado. El papel base tenía un contenido de cenizas del 16,4 % (norma ISO 1762, temperatura 525 °C) y un valor aparente de 1,57 cm³/g (medido con la norma ISO 534).

El secado de las láminas encoladas se realizó en un tambor secador de vapor afieltrado de un cilindro a 95°C durante 1 min. La contracción se restringió en la secadora.

50 Las muestras de ensayo se encolan dos veces y se miden las propiedades de las láminas encoladas. Las mediciones utilizadas, los dispositivos de ensayo y los patrones se muestran en la Tabla 4.

Los resultados medidos después de una pasada se muestran en la Tabla 5 y después de dos pasadas en la Tabla 6. Los valores porcentuales para la captación de encolado en las Tablas 5 y 6 se calculan a partir del aumento de peso de una lámina secada en aire acondicionado, donde el peso base de la lámina se mide antes y después del encolado. Los valores porcentuales para el ahorro de almidón en las Tablas 5 y 6 se calculan como la relación del valor de captación de una muestra de ensayo individual y el valor de captación de la muestra de referencia. Los valores indexados en las Tablas 5 y 6 se dan como la resistencia dividida por el peso base del papel/cartón. El valor geométrico (GM) es la raíz cuadrada de (valor MD)*(valor CD). El valor MD es el valor de resistencia medida en la dirección de la máquina y el valor CD es el valor de resistencia medida en la dirección transversal a la máquina.

Se puede ver en los resultados de la Tabla 5 para las muestras de ensayo 2 y 6, donde la cantidad de polímero en la composición de encolado fue del 2,5 %, que después de una pasada, los valores obtenidos para el índice SCT GM y el índice CMT30 mejoran claramente cuando se comparan con la muestra de ensayo comparativa 4 con el mismo contenido de polímero. Cuando se obtienen mejoras en los resultados de resistencia incluso con una dosificación baja de polímero, se mejora la rentabilidad general del proceso.

Además, se puede ver a partir de los resultados de la Tabla 5 para las muestras de ensayo 3 y 7, donde la cantidad de polímero en la composición de encolado fue del 7,5 %, que los valores obtenidos para el índice SCT GM, el índice de estallido y el índice CMT30 son similares o mejorados cuando se comparan con la muestra de ensayo comparativa 5 con el mismo contenido de polímero. Puede verse una mejora clara e inesperada en los valores Cobb60 obtenidos, lo que indica que las composiciones según la presente invención proporcionaron un mejor efecto de hidrofobización. Además, se podría obtener un mayor contenido seco y mayores ahorros de almidón.

Los resultados después de dos pasadas se muestran en la Tabla 6. Los resultados son similares a los que se muestran en la Tabla 5. Esto significa que se pueden observar mejoras para las muestras de ensayo 2 y 6 en los valores obtenidos para el índice SCT GM y el índice CMT30 cuando se comparan con la muestra de ensayo comparativa 4. De manera similar, se puede ver en los resultados de la Tabla 6 para las muestras de ensayo 3 y 7 que los valores obtenidos para el índice SCT GM, el índice de estallido y el índice CMT30 son similares o mejorados cuando se comparan con la muestra de ensayo comparativa 5 con el mismo contenido de polímero. Se vuelven a ver claras mejoras en los valores de Cobb60 obtenidos, así como en contenido seco y ahorros de almidón.

Ejemplo 4: Ensayo de prensa de encolado

Las composiciones de encolado superficial se preparan de la misma manera que en el Ejemplo 3.

Los experimentos de encolado superficial se realizan de la misma manera y utilizando el mismo papel base que en el Ejemplo 3, excepto por los siguientes puntos:

- las muestras de ensayo se encolan una sola vez, siendo el volumen de encolado de 100 ml;
- los experimentos se llevan a cabo para cada muestra de ensayo encolando tanto a una concentración del 6 % en peso como del 12 % en peso, en cuyo caso la captación fue de aproximadamente el 3 % y el 5 %, respectivamente. Los resultados para cada muestra de ensayo se calcularon linealmente para corresponder al 3,5 % de captación.

Los resultados del Ejemplo 4 se muestran en la Tabla 7. Los valores indexados se calculan de la misma manera que en el Ejemplo 3.

Puede verse en la Tabla 7 que las composiciones de encolado superficial según la presente invención proporcionan una mejora simultánea, es decir, un aumento, en el índice SCT GM y el índice de estallido. Además, se puede observar que para la muestra de ensayo 16, el índice CMT30 mejora claramente, incluso si el contenido de polímero en la composición de encolado es solo del 2,5 %.

Además, a partir de la Tabla 7 podría anticiparse que las composiciones de encolado superficial que comprenden polímero con mayor peso molecular tienen resultados de rendimiento especialmente buenos. Se especula que el bajo nivel de reticulación o la ausencia de reticulación del polímero podría ser beneficioso para el rendimiento.

Ejemplo 5: Ensayo de prensa de encolado

Las composiciones de encolado superficial se preparan de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que no se utilizó agente de hidrofobización.

Los experimentos de encolado superficial se llevan a cabo de la misma manera y utilizando el mismo papel base que en el Ejemplo 3, excepto que las muestras de ensayo se encolan una sola vez, siendo el volumen de encolado de 100 ml.

El almidón, las poliacrilamidas aniónicas usadas y sus cantidades en % en peso, calculadas en seco, se enumeran en la Tabla 8. Los resultados del Ejemplo 5 se muestran en la Tabla 9. Los valores de captación y los valores indexados se calculan de la misma manera que en el Ejemplo 3.

Puede verse en la Tabla 9 que incluso si se puede observar alguna mejora en el índice SCT GM y el índice de resistencia al estallido para todas las composiciones de encolado superficial utilizadas, la mejora fue más pronunciada cuando la composición comprendía polímero con mayor anionicidad, véanse las muestras de ensayo 2 y 3 de la Tabla 9.

Ejemplo 6: Ensayo de prensa de encolado

5 Las composiciones de encolado superficial se preparan de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que no se usó agente de hidrofobización y el almidón superficial usado fue Stabilyls A020 (Roquette, Francia).

Los experimentos de encolado superficial se realizan de la misma manera y utilizando el mismo papel base que en el Ejemplo 3, excepto por los siguientes puntos:

- la composición de encolado superficial se aplicó como solución al 9% en peso,
- 10 • los rodillos aplicadores del aparato de encolado se calentaron en un baño de agua a 82 °C.

El almidón, las poliacrilamidas aniónicas usadas y sus cantidades en % en peso, calculadas en seco, se enumeran en la Tabla 10. Los resultados del Ejemplo 6 se muestran en la Tabla 11. Los valores de captación y los valores indexados se calculan de la misma manera que en el Ejemplo 3.

15 Puede verse en la Tabla 11 que cuando la composición de encolado superficial comprende polímero con peso molecular demasiado bajo (muestra de ensayo 2) o polímero con peso molecular demasiado alto (muestras de ensayo 3 y 4), no se logra la mejora simultánea tanto del índice SCT GM como del índice de estallido.

Ejemplo 7: Ensayo de prensa de encolado

Las composiciones de encolado superficial se preparan de la misma manera que en el Ejemplo 3. Se usó un agente de hidrofobización en algunas de las composiciones de encolado superficial, véase la Tabla 12.

20 Los experimentos de encolado superficial se llevan a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto por los siguientes puntos:

- la composición de encolado superficial se aplicó como solución al 9% en peso,
- el papel base fue papel Schrenz, 105 g/m², 100 % de calidad de papel de capa exterior a base de fibra reciclada sin prensa de encolado. El papel base tenía un contenido de cenizas de 15,9 % (medido con la norma ISO 1762, temperatura 525 °C) y un valor aparente de 1,75 cm³/g (medido con la norma ISO 534).
- 25

El almidón, las poliacrilamidas aniónicas usadas y sus cantidades en % en peso, calculadas en seco, se enumeran en la Tabla 12. Los resultados del Ejemplo 7 se muestran en la Tabla 13. Los valores de captación y los valores indexados se calculan de la misma manera que en el Ejemplo 3.

30 Puede verse en la Tabla 13 que las composiciones de encolado de acuerdo con la presente invención que comprenden polímeros con mayor peso molecular y anionicidad que el polímero, que se usó para comparar el encolado superficial de las muestras de ensayo, proporcionan una mejor resistencia SCT y una resistencia al estallido similar o mejor, cuando se tienen en cuenta las cantidades de polímero en las composiciones de encolado superficial. Además, se puede observar que la composición de encolado superficial de la muestra de ensayo 9 podría proporcionar propiedades de resistencia mejoradas incluso si comprendiera un agente de hidrofobización.

35 Ejemplo 8

En el Ejemplo 8 se utilizó como materia prima de envases viejos de cartón corrugado (OCC) procedente de Europa Central.

40 El OCC se desintegró de los fardos con agua de la máquina papelera para lograr una consistencia de 2,3 % para la suspensión de materia prima de ensayo. La desintegración se realizó utilizando un refinador de laboratorio Andritz durante 35 minutos con los conos abiertos, es decir, las cuchillas del refinador estaban abiertas para evitar el efecto de refinado. Las propiedades de la materia prima de OCC desintegrado y el agua de la máquina papelera utilizada se dan en la Tabla 14.

Los agentes y composiciones de fabricación de papel usados en el Ejemplo 8 se muestran en la Tabla 15. Los pesos moleculares en la Tabla 15 se miden usando cromatografía de permeación en gel empleando columnas cromatográficas de exclusión por tamaño con calibración de óxido de polietileno (PEO), si no se indica lo contrario.

45 Los agentes y composiciones de fabricación de papel usados se dosificaron en la materia prima de OCC desintegrada. Se usó agua fresca del molino como agua de proceso, que se alimentó a un depósito de mezcla con la materia prima de OCC desintegrada bajo agitación. Por lo tanto, la materia prima se diluyó hasta una consistencia de la caja de entrada del 1 % con el agua fresca del molino.

La suspensión de materia prima diluida se alimentó a una caja de entrada de una máquina de papel piloto. Se usaron

5 un polímero de retención y sílice coloidal como auxiliares de retención. El polímero de retención se añadió antes de la bomba de la caja de entrada de la máquina de papel piloto y la sílice coloidal se dosificó antes de la caja de entrada de la máquina de papel piloto. El polímero de retención utilizado fue un copolímero catiónico de acrilamida, peso molecular de aproximadamente 6.000.000 g/mol, densidad de carga del 10% en moles. La sílice coloidal tenía un tamaño medio de partícula de 5 nm. La dosis de polímero de retención fue de 100 g/ton de producto seco y la dosis de sílice coloidal fue de 200 g/ton de producto seco.

Las láminas de capa exterior y acanaladas de OCC con un peso base de 100 g/m² dr produjeron en una máquina de papel piloto. Los parámetros de funcionamiento de la máquina de papel piloto fueron los siguientes:

10 Velocidad de funcionamiento: 2 m/min; Ancho de banda: 0,32 m; Velocidad de rotación del rodillo distribuidor: 120 rpm; Sección de prensa: 2 rodillos de presión; Sección de secado: 8 cilindros de presecado, cilindro pequeño, 5 cilindros de secado.

Después de la fabricación, las láminas se prensaron con almidón dextrinado C*film 07311 (Cargill). Este almidón degradado simula el almidón nativo degradado enzimáticamente. La cantidad de encolado fue de 50 kg/t en seco. Los parámetros de la prensa de encolado fueron los siguientes:

15 Fabricante de prensa de encolado: Werner Mathis AG, CH 8155 Niederhasli/Zürich; Modelo de prensa de encolado: HF 49895; Velocidad de funcionamiento: 3 m/min; Presión de funcionamiento: 1,5 bar; Temperatura de funcionamiento: 70 °C; Volumen de la solución de encolado: 300 ml; Tiempos de encolado /lámina: 2. El secado de las láminas encoladas se realizó en un tambor secador de vapor afieltrado de un cilindro a 93°C durante 2 min. La contracción se restringió en la secadora.

20 Antes de someter a ensayo las propiedades de resistencia de las láminas de papel de capa exterior producidas, se preconditionaron durante 24 h a 23 °C con una humedad relativa del 50 % de acuerdo con la norma ISO 187. Los dispositivos y patrones, que se utilizaron para medir las propiedades de las láminas, se muestran en la Tabla 4, excepto para SCT, donde se utilizó el dispositivo de resistencia a la compresión Lorentzen & Wettre, de acuerdo con la norma ISO 9895.

25 Los resultados de los ensayos de propiedades de resistencia se muestran en la Tabla 16. Los resultados de la Tabla 16 están indexados: la resistencia al estallido obtenida y los valores de medición de SCT se indexan dividiendo cada valor de medición obtenido por el peso base de la lámina medida. A continuación, se calculó la resistencia SCT como la media geométrica de la resistencia en la dirección de la máquina y la resistencia en la dirección transversal.

30 De los resultados de la Tabla 16 puede verse que tanto la resistencia al estallido como la resistencia SCT mejoran claramente cuando se utiliza el método según la presente invención, es decir, cuando se añade a la pulpa una primera composición de resistencia que comprende al menos un agente catiónico y cuando se aplica sobre la superficie de la lámina una segunda composición de resistencia que comprende un polímero hidrófilo aniónico. La combinación según el segundo aspecto de la invención, es decir, la primera composición de resistencia añadida antes de la segunda composición de resistencia, hace posible reducir la cantidad de polímero hidrófilo aniónico, que se aplica sobre la superficie de la banda fibrosa, al tiempo que se obtienen unas propiedades de resistencia similares o superiores.

35 Ejemplo 9

El ejemplo 9 se realizó de la misma manera y utilizando las mismas materias primas, agentes de fabricación de papel y composiciones y métodos de ensayo que el ejemplo 8. El peso base del papel base producido fue de 110 g/m².

Los resultados de los ensayos de propiedades de resistencia del Ejemplo 9 se muestran en la Tabla 17.

40 Puede verse a partir de los resultados de la Tabla 17 que las láminas preparadas de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención muestran valores de índice de estallido similares o incluso mejorados con respecto a las muestras de referencia. Cabe señalar que todas las láminas preparadas de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención muestran valores de captación de encolado más bajos. Esto significa que los valores de índice de estallido similares o incluso mejores se obtienen utilizando cantidades más bajas de encolado, lo que proporciona un ahorro considerable en el material utilizado.

45 Incluso si la invención se describió con referencia a lo que en la actualidad parecen ser las realizaciones más prácticas y preferidas, se aprecia que la invención no se limitará a las realizaciones descritas anteriormente, sino que pretende abarcar también diferentes modificaciones y soluciones técnicas equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

50 Tabla 1. Poliácridamidas aniónicas, polímeros secos, que se usan en los ejemplos 3-7.

Abreviatura	Observación	Anionicidad [% en moles]	Peso molecular, Ubbelohde [Mg/mol]
LMA-V-2		12,5	1,4
LK4358/1	comparativo	5	2,7

ES 2 907 633 T3

Tabla 2. Poliácridamidas aniónicas, polímeros en solución, que se usan en los ejemplos 3-7.

Abreviatura	Observación	Anionicidad [% en moles]	Viscosidad [mPas]	Peso molecular [mg/mol]	Reticulante [% en moles, de monómeros totales]
AC8H		8	4.300	0,5	-
AC8M	comparativo	8	300	0,44	-
AC8L	comparativo	8	83	0,34	-
AC20H		20	9.560	0,71	-
AC20M	comparativo	20	360	0,46	-
AC20L	comparativo	20	70	0,33	-
AC32H		32	4.400	0,65	-
AC32M	comparativo	32	236	0,42	-
AC32L	comparativo	32	63	0,32	-
AC13HM		12,5	1.170	0,55	-
AC4H		4	6.400	0,68	-
AC17HM		17	1.200	0,55	-
AC8H-CL2		8	9.940	0,71	0,018
AC20M-CL1	comparativo	20	194	0,41	0,030
AC11HM		11	1.070	0,54	-

Tabla 3. Poliácridamidas aniónicas y sus cantidades en % en peso para el Ejemplo 3.

Nº de muestra de ensayo	Observación	Almidón [%]	Polímero/	Polímero [%]	Viscosidad de la composición [mPas]
1	referencia	99	-	0	3,2
2		96,5	AC8H	2,5	7,9
3		91,5	AC8H	7,5	18,9
4	comparativo	96,5	AC8M	2,5	5,8
5	comparativo	91,5	AC8M	7,5	11,2
6		96,5	AC13HM	2,5	8,2
7		91,5	AC13HM	7,5	21,7

Tabla 4. Dispositivos de ensayo de láminas y patrones utilizados.

Medición	Dispositivo	Patrón
Peso base	Mettler Toledo	ISO 536
Índice SCT GM (ensayo de compresión en corto)	Equipo de ensayo de resistencia a la compresión Lorentzen & Wettre	ISO 9895
Resistencia al estallido	Ensayo IDM EM-50/80	ISO 2758
Índice CMT30	Sumet-Messtechnik SC-500 Fluter: PTA Group AV-S	ISO 7263:1994
Cobb60	-	ISO 535

Tabla 5. Los resultados medidos después de una pasada en el Ejemplo 3.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Polímero penetrado [kg/t seco]	Captación [%]	Índice SCT GM [Nm/g]	Índice de estallido [kPam ² /g]	Índice CMT30 [Nm ² /g]	Cobb60 [g/m ²]	Contenido seco [%]*	Ahorro de almidón [%]
1	ref.	0	4,2	23,8	1,98	1,29	106	74	0
2		1,0	3,8	24,1	2,12	1,25	90	76	8,6
3		2,7	3,6	24,5	2,06	1,28	80	77	15,0

ES 2 907 633 T3

4	comp.	1,0	3,9	23,6	2,12	1,24	97	75	6,9
5	comp.	2,8	3,7	24,1	2,10	1,29	100	76	11,0
6		0,9	3,4	24,3	2,11	1,28	93	78	17,9
7		2,3	3,1	24,7	2,21	1,29	83	80	26,5

*contenido seco tras la prensa de encolado

Tabla 6. Los resultados medidos después de dos pasadas en el Ejemplo 3.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Polímero penetrado [kg/t seco]	Captación [%]	Índice SCT GM [Nm/g]	Índice de estallido [kPam ² /g]	Índice CMT30 [Nm ² /g]	Cobb60 [g/m] ²	Contenido seco [%]*	Ahorro de almidón [%]
1	ref.	0	7,0	25,2	2,01	1,36	93	63	0
2		1,6	6,3	26,8	2,22	1,47	30	66	12,7
3		4,5	6,0	27,3	2,28	1,48	25	67	21,8
4	comp.	1,6	6,5	25,8	2,07	1,40	58	65	10,6
5	comp.	4,7	6,3	26,5	2,30	1,49	40	66	17,8
6		1,5	5,9	26,6	2,20	1,45	26	67	18,8
7		4,1	5,4	27,6	2,45	1,51	27	69	28,6

*contenido seco tras la prensa de encolado

Tabla 7. Resultados del Ejemplo 4.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Polímero	Almidón [%]	Polímero [%]	Viscosidad [mPas]	Índice SCT GM* [%]	Índice de estallido* [%]	Índice CMT30* [%]
1	referencia	-	100	0	4	0	0	0
2		AC20H	97,5	2,5	28	3,3	5,3	4,5
3		AC20H	92,5	7,5	65	4,5	9,0	4,3
4	comparativo	AC32M	97,5	2,5	10	1,0	6,9	4,0
5	comparativo	AC32M	92,5	7,5	21	2,8	11,0	5,8
6	comparativo	AC20M	97,5	2,5	15	3,8	3,0	0,5
7	comparativo	AC20M	92,5	7,5	28	4,3	6,0	4,9
8	comparativo	AC8M	97,5	2,5	8	-0,8	4,7	2,1
9	comparativo	AC8M	92,5	7,5	15	5,6	5,4	5,4
10	comparativo	AC20L	97,5	2,5	9	3,0	-1,5	5,0
11	comparativo	AC20L	92,5	7,5	15	4,5	5,7	1,5
12	comparativo	AC20M-CL1	97,5	2,5	14	2,6	0,9	2,6
13	comparativo	AC20M-CL1	92,5	7,5	27	4,7	4,4	4,0
14		AC32H	97,5	2,5	28	2,4	4,5	4,8
15		AC32H	92,5	7,5	72	5,7	8,9	2,9
16		AC8H	97,5	2,5	15	4,2	8,0	5,3
17		AC8H	92,5	7,5	33	8,7	13,8	5,6
18	comparativo	AC8L	97,5	2,5	7	2,3	0,5	1,7
19	comparativo	AC8L	92,5	7,5	11	5,3	10,6	4,2
20		AC8H-CL2	97,5	2,5	15	4,3	7,0	-0,8
21		AC8H-CL2	92,5	7,5	31	7,4	13,1	3,6

* los valores se dan como aumento de %, calculado a partir de los valores de referencia

ES 2 907 633 T3

Tabla 8. Poliácridamidas aniónicas y sus cantidades en % en peso para el Ejemplo 5.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Almidón [%]	Polímero	Polímero [%]	Viscosidad de la composición [mPas]
1	referencia	100	-	0	3,5
2		97,5	AC13HM	2,5	12,1
3		92,5	AC13HM	7,5	27,1
4		97,5	AC4H	2,5	8
5		92,5	AC4H	7,5	17,4

Tabla 9. Resultados del Ejemplo 5.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Polímero penetrado [kg/t seco]	Captación [%]	Aumento del índice SCT GM* [%]	Aumento del índice de estallido* [%]	Contenido seco* [%]
1	referencia	0,0	3,8	0,0	0,0	76
2		0,9	3,4	3,7	4,6	78
3		2,4	3,3	2,4	9,2	79
4		0,8	3,3	1,1	1,5	79
5		2,4	3,2	1,9	4,3	79

* los valores se dan como aumento de %, calculado a partir de los valores de referencia

Tabla 10. Poliácridamidas aniónicas y sus cantidades en % en peso para el Ejemplo 6.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Almidón [%]	Polímero/	Polímero [%]	Viscosidad de la composición [mPas]
1	referencia	100	-	-	7,25
2	comparativo	97,5	AC8M	2,5	12,6
3	comparativo	99	LK4358/1	1	22,3
4	comparativo	97,5	LK4358/1	2,5	31,2
5		97,5	AC13HM	2,5	20,9

Tabla 11. Resultados del Ejemplo 6.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Polímero penetrado [kg/t seco]	Captación [%]	Índice SCT GM [Nm/g]	Índice de estallido [kPam ² /g]
1	referencia	0	3,8	25,9	2,3
2	comparativo	0,9	3,7	25,9	2,3
3	comparativo	0,4	4,3	24,8	2,2
4	comparativo	1,1	4,3	24,3	2,2
5		0,9	3,6	26,1	2,4

Tabla 12. Poliácridamidas aniónicas y sus cantidades en % en peso para el Ejemplo 7.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Almidón [%]	Agente hidrófobo [%]	Polímero	Polímero [%]	Viscosidad [mPas]
1	ref.	100	-	-	-	7,25
2	comp.	97,5	-	AC8M	2,5	12,6
3	comp.	95	-	AC8M	5	22,3
4		97,5	-	AC11 HM	2,5	31,2
5		95	-	AC11 HM	5	20,9
6		97,5	-	LMA-V-2	2,5	20,9

ES 2 907 633 T3

7		95	-	LMA-V-2	5	20,9
8	ref.	99	1	-	-	20,9
9		96,5	1	AC11 HM	2,5	20,9

Tabla 13. Resultados del Ejemplo 7.

Nº de muestra de ensayo	Observaciones	Polímero penetrado [kg/t seco]	Captación [%]	Índice SCT GM [Nm/g]	Índice de estallido [kPam ² /g]
1	referencia	0,0	9,2	22,9	1,96
2	comparativo	2,3	9,4	23,3	2,10
3	comparativo	4,5	9,0	23,7	2,13
4		2,4	9,4	24,0	2,11
5		4,5	9,0	24,1	2,13
6		2,3	9,2	23,7	2,06
7		4,5	8,9	25,2	2,26
8	referencia	0,0	8,9	22,6	1,98
9		2,2	8,8	23,1	2,03

Tabla 14. Características de la materia prima de OCC desintegrada y agua de molino usadas en el Ejemplo 8.

Característica	Materia prima de OCC desintegrada	Agua de molino	Dispositivo/patrón usados para las mediciones
pH	-	7,5	Knick Portamess 911
Conductividad	1,9	2,5	Knick Portamess 911
Carga (µeq/l)	-262	-283	Mütek PCD 03
Potencia Zeta (mV)	-8,7	-	Mütek SZP-06
Consistencia (g/l)	23	-	ISO 4119
Contenido de Ca (mg/l)	-	643	ISO 777
Alcalinidad (mmol/l)	-	2,2	ISO 9963
COD (mg/l)	1.013	630	ISO 6060

Tabla 15. Agentes y composiciones para la fabricación de papel usados en el Ejemplo 1.

Abreviatura	Agente/Composición	Carga a pH 7, meq/g seco	Peso molecular 10 ⁶ g/mol	Comentario
STA	Almidón catiónico ceroso	0,4		Almidón cocido
STA2	Almidón catiónico de patata	0,2		Almidón cocido
CPAM1	Copolímero de cloruro de acrilamida- acriloloxietiltrimetilamonio (ADAM-Cl)	1,3	~0,8	Polímero catiónico
GPAM	Copolímero de acrilamida glicoxilada y DADMAC	2	~0,4	Polímero catiónico reticulado
APAM1	Copolímero de acrilamida y ácido acrílico	-1,1	~0,5	Polímero aniónico
APAM2	MBA copolímero de acrilamida y ácido acrílico **	-2,8	~0,5	Polímero aniónico reticulado

*El grado de hidrólisis es de 40 % en moles. El contenido de polímero activo es del 74 %. El porcentaje del grado de hidrólisis da la cantidad de monómeros que tienen funcionalidad amina en su estructura.

**reticulante: metilbisacrilamida (MBA) 600 ppm de monómeros.

ES 2 907 633 T3

Tabla 16. Resultados de los ensayos de propiedades de resistencia del Ejemplo 8.

Aditivo de pulpa	Dosis de aditivo de pulpa [kg/ton]	Aditivo de encolado	Dosis de aditivo de encolado [kg/ton]	Índice SCT geom. [kNm/kg]	Índice de estallido [kPam ² /g]
-	-	-	-	22,4	2,15
-	-	APAM1	2,8	23,6	2,21
-	-	APAM1	5,7	26,1	2,53
CPAM+STA	0,5+0,5	-	-	24,5	2,17
CPAM+STA	0,5+0,5	APAM1	2,7	26,4	2,57
CPAM+STA	0,5+0,5	APAM1	5,4	28,1	2,49

Tabla 17. Resultados de los ensayos de propiedades de resistencia del Ejemplo 9.

Aditivo de pulpa	Dosis de aditivo de pulpa [kg/ton]	Aditivo de encolado	Dosis de aditivo de encolado [kg/ton]	Captación de encolado [%]	Índice de estallido [kPam ² /g]	Comentario
STA2	10	-	-	6,8	2,8	Referencia
STA2	10	APAM1	3,2	6,4	3,1	Bueno
STA2	10	APAM1	5,9	5,9	3,1	Bueno
GPAM	1	-	-	7,9	2,9	Referencia
GPAM	1	APAM1	3,8	7,5	2,9	Bueno
GPAM	1	APAM1	7,1	7,1	3,0	Bueno
CPAM1 + STA	0,5+0,5	-	-	8,4	3,0	Referencia
CPAM1 + STA	0,5+0,5	APAM2	3,6	7,2	3,1	Bueno
CPAM1 + STA	0,5+0,5	APAM2	6,9	6,9	3,2	Bueno

REIVINDICACIONES

1. Composición de encolado para el encolado de una superficie de papel, cartón o similar, teniendo la composición de encolado un contenido de sólidos de 3-30 % y comprende
 - 5 - almidón no iónico degradado, con una viscosidad de 2-80 mPas, preferiblemente 2-40 mPas, más preferiblemente 2-20 mPas, a una concentración del 10 %, medida con un viscosímetro Brookfield SSA, husillo 18, 60 rpm, 60 °C, y
 - 0,5-10 % en peso de poliacrilamida aniónica, que tiene un peso molecular medio, MW, en el intervalo de 530 000-1 500 000 g/mol y una anionicidad en el intervalo de 4-35 % en moles.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque la poliacrilamida aniónica tiene un peso molecular medio en el intervalo de 650 000-1 400 000 g/mol.
- 10 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la poliacrilamida aniónica tiene la anionicidad en el intervalo de 4-24% en moles, preferentemente 4-17% en moles, más preferentemente 5-17% en moles.
4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada porque la poliacrilamida aniónica tiene anionicidad en el intervalo de 7-15% en moles, preferiblemente 9-13% en moles.
- 15 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizada porque la poliacrilamida aniónica es un copolímero de acrilamida y monómeros de ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico o sus mezclas.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, caracterizada porque la composición comprende 0,75-5% en peso, preferiblemente 1-2,5% en peso, de poliacrilamida aniónica.
- 20 7. Uso de una composición de encolado según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6, para aumentar las propiedades de resistencia del papel, cartón o similares.
8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado porque el papel o cartón comprende fibras recicladas y/o se selecciona de papel fino sin revestir, cartón para capa exterior, ondulado o plegable (FBB).
9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7-8, caracterizado porque la temperatura de aplicación de la composición de encolado es de 50 a 90 °C, preferiblemente de 65 a 85 °C.
- 25 10. Método para producir papel, cartón o similar, comprendiendo dicho método
 - añadir una primera composición de resistencia, que comprende un agente catiónico, a una materia prima de fibras,
 - formar una banda fibrosa a partir de la materia prima de fibras,
 - secar la banda fibrosa a una sequedad de al menos el 60 %,
 - 30 - aplicar sobre la superficie de la banda fibrosa una segunda composición de resistencia, que comprende 0,5-10 % en peso de un polímero hidrófilo aniónico que es una poliacrilamida aniónica, que tiene un peso molecular medio, PM, en el intervalo de 530 000 — 1 500 000 g/mol y una anionicidad en el intervalo de 4 — 35 mol-%, y un componente de almidón, que es almidón no iónico degradado que tiene una viscosidad de 2 — 80 mPas, preferiblemente 2 — 40 mPas, más preferiblemente 2 — 20 mPas, al 10 % de concentración, medida con un viscosímetro Brookfield SSA, husillo 18, 60 rpm, 60 °C.
- 35 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el agente catiónico en la primera composición de resistencia comprende almidón catiónico o al menos un polímero catiónico sintético o una mezcla de almidón catiónico y polímero(s) catiónico(s) sintético(s), en donde el polímero catiónico sintético se selecciona preferiblemente de un grupo que comprende copolímeros de (met)acrilamida y monómeros catiónicos; poliacrilamida glioxilada; polivinilamina; formamida de N-vinilo; copolímero de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC); poliamidoamina epihalohidrina y cualquiera de sus mezclas.
- 40 12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el copolímero catiónico sintético es un copolímero procedente de > 20 % en moles de monómeros no iónicos y 3-30 % en moles, preferiblemente 5-20 % en moles, más preferiblemente 6-10 % en moles, de monómeros catiónicos, y/ o el polímero catiónico sintético tiene un peso molecular medio de 200 000-6 000 000 g/mol, preferentemente 300 000-3 000 000 g/mol, más preferentemente 500 000-2 000 000 g/mol, incluso más preferentemente 600 000-950 000 g/mol.
- 45 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10-12, caracterizado porque el agente catiónico tiene una densidad de carga de 0,05-5 meq/g, preferentemente 0,1-3 meq/g, más preferentemente 0,3-2 meq/g, incluso más preferentemente 0,5-1,4 meq/g, a pH 7.
- 50 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10-13, caracterizado porque se añade la primera composición de resistencia a la materia prima de fibra en una cantidad de 0,2-15 kg/tonelada, preferentemente 0,4-9 kg/tonelada

ES 2 907 633 T3

de papel producido, más preferentemente 1-5 kg/tonelada de papel producido, calculado como producto seco y/o se aplica la segunda composición de resistencia sobre la banda de fibra en una cantidad de modo que se aplique el polímero hidrófilo aniónico sobre la banda en una cantidad de 0,1-5 kg/t, preferiblemente 0,2-3 kg/t, más preferiblemente 0,5-2 kg/t.

- 5 15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10-14, caracterizado porque la segunda composición de resistencia comprende 0,7-4% en peso de polímero hidrófilo aniónico, y 80-99,9% en peso, preferiblemente 90-99% en peso, más preferiblemente 96-99% en peso de almidón.