

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 920**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/37** (2006.01)

**D21H 21/06** (2006.01)

**D21H 21/18** (2006.01)

**D21H 21/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2020 PCT/FI2020/050477**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2021 WO21001602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2020 E 20743177 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023 EP 3994311**

54 Título: **Un método para la fabricación de papel o cartón y papel o cartón obtenido por el método y uso de un polímero de emulsión catiónico en la fabricación de papel o cartón**

30 Prioridad:

**01.07.2019 US 201962869094 P**  
**05.08.2019 FI 20195663**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.05.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUO, YUPING;**  
**RISER, JENNIFER;**  
**DANG, ZHENG;**  
**CHEN, JUNHUA;**  
**ROBINSON, RONALD;**  
**PENCEK, ANDREW y**  
**LUKASIK, BARBARA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 967 920 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Un método para la fabricación de papel o cartón y papel o cartón obtenido por el método y uso de un polímero de emulsión catiónico en la fabricación de papel o cartón

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un método para la fabricación de papel o cartón según la reivindicación independiente presentada a continuación para mejorar la retención y/o el drenaje.

**Antecedentes de la invención**

10 El material de fibra reciclado se utiliza comúnmente como materia prima para papel o cartón. El material de fibra reciclado incluye, además de las fibras, varias otras sustancias. Las partículas extrañas se separan de la pasta en el triturador o en el tamizado. Algunas sustancias se retienen de manera natural en las fibras y no alteran el proceso. Otras sustancias, tales como las adherencias o sustancias pegajosas, pueden separarse de la pasta en el tamizado y eliminarse al menos parcialmente del proceso.

15 Normalmente, el material de fibra reciclada incluye almidón, que tiene un peso molecular bajo. Este almidón se origina en el apresto superficial del papel o cartón. El almidón se mantiene mal en las fibras, ya que normalmente no tiene carga alguna o tiene una carga ligeramente aniónica y, debido a su pequeño tamaño, tampoco se separa eficazmente en el tamizado. Por lo tanto, el almidón de bajo peso molecular permanece en el agua de circulación del proceso de fabricación de la pasta de papel o se elimina junto con el efluente del tamiz al tratamiento de aguas residuales. En el agua de circulación, el almidón aumenta el riesgo de crecimiento microbiano, ya que es una sustancia nutritiva adecuada para diversos microbios. Los microbios pueden afectar tanto al funcionamiento de la química de la fabricación del papel como a la calidad del producto final. La alta actividad microbiana puede reducir el pH y tener un efecto marcado en la química del extremo húmedo. La formación de lodos, biopelículas, en las superficies de los tanques y los bastidores de las máquinas provoca defectos en el papel, tales como manchas y agujeros, o roturas de la banda cuando los grumos de lodo se desprenden. La cantidad de almidón de bajo peso molecular en el material de fibra reciclada puede ser relativamente alta, por ejemplo, del 1 al 3 % del peso total de la fibra reciclada. Cuando el almidón se pierde en el agua de circulación durante el proceso de preparación de la pasta de papel, el rendimiento del proceso disminuye de manera natural. Por lo tanto, un proceso que evitara el enriquecimiento en almidón del agua de circulación y que ayudara a su retención en las fibras recicladas proporcionaría numerosas ventajas.

20 El uso de material de fibra reciclada como materia prima es también la principal fuente de sustancias hidrófobas, las llamadas adherencias o productos pegajosos, en la fabricación de papel y cartón. Si bien algunas o incluso la mayoría de estas sustancias hidrófobas se eliminan durante la fabricación de la pasta a partir de materia prima de fibra reciclada, todavía se transfieren cantidades sustanciales al proceso de fabricación de papel o cartón. Las sustancias hidrófobas, que no han sido eliminadas en el destintado en otra etapa del procesamiento de fibras recicladas, y que no quedan atrapadas por los tamices, entran a la máquina de papel o cartón y circulan en las aguas de proceso. Debido a la mayor sensibilización y normativas medioambientales, los procesos de fabricación de papel se han vuelto cada vez más cerrados y utilizan menos agua limpia. Esto provoca una gran acumulación de sustancias que interfieren en el proceso, incluidas sustancias hidrófobas, en la suspensión de fibras y en las aguas de proceso. Estas sustancias pueden aglomerarse para formar partículas hidrófobas más grandes, que pueden formar depósitos.

25 Además del material de fibra reciclado, el reciclaje de fragmentos o trozos de papel defectuoso recubierto también puede causar problemas similares a los descritos anteriormente para el material de fibra reciclado. La deposición de contaminantes de papel defectuoso recubierto en los sistemas de fabricación de papel puede causar graves problemas de funcionamiento si no se controla. El papel defectuoso recubierto se bate de nuevo con la pasta de papel y se utiliza como fuente de materia prima en la mayoría de las fábricas de papel fino revestido. El problema más difícil que plantea el reciclaje del papel defectuoso recubierto deriva de los materiales aglutinantes, a veces en combinación con pigmentos o cargas, ya que estos polímeros y los materiales a los que se han unido son el origen de los depósitos pegajosos. Estos depósitos pegajosos causan dificultades en el funcionamiento de la máquina de papel cuando se reciclan.

30 Los modernos procesos de fabricación de papel con máquinas de alta velocidad son muy sensibles a las perturbaciones. Uno de los factores importantes que limitan la productividad en una máquina papelera de alta velocidad es la formación de depósitos. Los depósitos formados pueden provocar roturas de la banda, por lo que, como medida de precaución, las superficies más afectadas, como cilindros secadores, calandras, alambres y fieltros, se lavan y limpian periódicamente, lo que provoca tiempos de inactividad y pérdidas de producción.

35 Las sustancias hidrófobas circulantes pueden controlarse añadiendo productos químicos al proceso de fabricación de papel con el fin de construir una capa límite de material hidrófilo alrededor de las partículas hidrófobas para disminuir su tendencia a depositarse, es decir, para hacerlas menos pegajosas. La estabilidad coloidal de las pequeñas partículas hidrófobas puede mejorarse mediante tensioactivos y dispersantes, que evitan su aglomeración y deposición en las superficies. Convencionalmente se usan polímeros catiónicos de carga alta, como los homopolímeros de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC por sus siglas en inglés), como fijadores para controlar sustancias hidrófobas, como el alquitrán y las sustancias pegajosas, mediante fijación. Se han utilizado polímeros no iónicos, como alcohol

polivinílico, y copolímeros, como poliacrilamida-acetato de vinilo, para el control de los productos pegajosos mediante la eliminación de la pegajosidad. Convencionalmente se usan alumbre, almidones y coagulantes catiónicos de bajo peso molecular para el control de depósitos, ya que pueden neutralizar los desechos aniónicos y sustancias perjudiciales, incluidos el alquitrán y sustancias pegajosas, al menos en parte mediante la formación de complejos. Sin embargo, se ha observado que estos complejos pueden concentrarse en el proceso y conducir a otros problemas de sedimentación.

Los polímeros de ayuda a la retención convencionales, tales como las emulsiones de poliacrilamida convencionales, también tienen valores de masa molecular relativamente altos, lo que limita sus cantidades de dosificación para no flocular excesivamente el material de fibra en el extremo húmedo. Se sabe que la sobrefloculación perjudica la formación del papel y que afecta negativamente a la resistencia del papel. Normalmente, los valores de masa molecular de las emulsiones de poliacrilamida convencionales se encuentran en el intervalo de 10 a 20 millones de Dalton, lo que corresponde a una viscosidad estándar del polímero > 4,5 mPas.

Existe la necesidad de utilizar aditivos sencillos y de sus sistemas de aplicación en la fabricación de papel y/o cartón, que proporcionen una mejora de la retención sin sobrefloculación del material de fibra ni destrucción de la formación de láminas y que también mejoren o al menos mantengan la resistencia del papel o cartón.

La publicación WO 2016/079383 describe un producto de polímero de hidrogel catiónico seco y su uso en la deshidratación de un lodo en el tratamiento de aguas residuales.

La publicación US 2009/277597 describe un método para producir papel o cartón usando al menos dos agentes catiónicos de retención y drenaje; un agente principal y un agente de retención doble. El agente de retención doble comprende un copolímero catiónico reticulado obtenido mediante polimerización en dispersión. En el método presentado, el agente de retención principal se agrega a una suspensión de fibra después de la bomba de ventilador y antes del tamiz de presión y el agente de retención doble se inyecta después del tamiz de presión, el último punto de cizallamiento antes de la caja de entrada.

### Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es reducir o incluso eliminar los problemas antes mencionados que aparecen en la técnica anterior.

Es especialmente un objeto de la presente invención proporcionar un método para fabricar papel o cartón para mejorar la retención y/o fijación de colorantes, productos hidrófobos, almidón y/o cargas en la fabricación de papel y/o cartón. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un método eficaz para eliminar o controlar la formación de depósitos causados, por ejemplo, por sustancias hidrofóbicas en la fabricación de papel o cartón. Un objeto de la presente invención es también proporcionar un método para mejorar el drenaje en la fabricación de papel y/o cartón.

Un objetivo de la presente invención es también proporcionar un sistema de aplicación más sencillo (bombear y listo), especialmente para la aplicación de materiales espesos o el tratamiento de papel defectuoso recubierto sin tanques de envejecimiento de polímeros convencionales.

Según otro aspecto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para mejorar la eficiencia del apresto en la fabricación de papel o cartón.

Para lograr, entre otros, los objetivos presentados anteriormente, la invención se caracteriza por lo que se presenta en la reivindicación 1.

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

Las realizaciones y ventajas mencionadas en este texto se refieren, en su caso, tanto al producto y al método como a los usos según la invención, aunque no siempre se mencione específicamente.

Un método típico según la invención para la fabricación de papel o cartón, en el que se forma una red o malla de fibras a partir de una suspensión acuosa de fibras, comprendiendo el método:

- proporcionar una suspensión acuosa de fibras, que comprende al menos un 50 % en peso de material de fibra reciclado y/o trozos de papel defectuoso recubierto, a base de papel o cartón seco,
- opcionalmente diluir la suspensión acuosa de fibras,
- suministrar la suspensión acuosa de fibras a una caja de entrada o de cabeza, drenar la suspensión acuosa de fibras sobre un tamiz de alambre para formar una red fibrosa húmeda, y
- prensar y secar la red fibrosa húmeda para obtener una banda de papel o cartón,

en donde se añade una disolución invertida de polímero catiónico en emulsión a la suspensión de fibras que tiene una consistencia superior a 20 g/l antes de suministrar la suspensión de fibras a una caja de entrada, disolución invertida que tiene una viscosidad volumétrica de 50-150 mPas a una concentración de polímero catiónico de 0,2% en peso y cuya disolución invertida comprende un polímero en emulsión catiónico invertido en una disolución acuosa, dicho polímero en emulsión catiónico tiene una viscosidad estándar de 1,5-3,5 mPas, medida con un viscosímetro Brookfield con adaptador UL a 25°C en una disolución de polímero al 0,1% en peso en NaCl 1 M y dicho polímero catiónico en emulsión se obtiene mediante polimerización en emulsión en fase inversa de una mezcla de monómeros que comprende monómeros etilénicamente insaturados no iónicos, 20 -40 % en moles de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados y como máximo 50 ppm de un agente reticulante, en presencia de un agente de transferencia de cadena, en donde el polímero catiónico está ramificado o no ramificado.

Según el método de la presente invención, se usa típicamente una disolución invertida de polímero catiónico en emulsión que tiene una viscosidad volumétrica de 50 a 150 mPas a una concentración de polímero catiónico de 0,2% en peso como fijador para mejorar la retención y/o fijación de colorantes, compuestos hidrófobos, almidón y/o cargas en la fabricación de papel y/o cartón, y/o como aditivo para mejorar el drenaje, en donde dicha disolución invertida comprende un polímero en emulsión catiónico invertido en una disolución acuosa, teniendo dicho polímero en emulsión catiónico una viscosidad estándar de 1,5-3,5 mPas, medida con un viscosímetro Brookfield con adaptador UL a 25°C en una disolución de polímero al 0,1 % en peso en NaCl 1 M, y dicho polímero en emulsión catiónico se obtiene mediante polimerización en emulsión en fase inversa de una mezcla de monómeros que comprende monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, 20-40% en moles de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados y como máximo 50 ppm de un agente reticulante y un agente de transferencia de cadena.

Ahora se ha descubierto de manera sorprendente que una disolución invertida, que comprende un polímero catiónico en emulsión específico, es eficaz en muchas aplicaciones cuando se añade en el extremo húmedo del proceso de fabricación de papel o cartón. Se ha descubierto que el polímero catiónico en emulsión según la invención proporciona una capacidad mejorada de retener y fijar a las fibras compuestos hidrófobos, cenizas, colorantes, finos y/o almidón, que proceden especialmente de materiales de fibra reciclados y/o de fragmentos de papel defectuoso recubierto, y que interactúan con aditivos aniónicos opcionales para la fabricación de papel, mejorando así su rendimiento y permitiendo niveles de dosificación más altos cuando se desee. El método según la presente invención puede mejorar el control de los depósitos mediante la retención y/o fijación de compuestos hidrófobos. Además, se ha descubierto que una disolución invertida de polímero en emulsión catiónico según la presente invención proporciona una tasa de deshidratación mejorada.

La presente invención se basa en polímeros catiónicos en emulsión que tienen un peso molecular más bajo y un mayor grado de ramificación que los polímeros de ayuda a la retención convencionales. En el método según la presente invención se utilizan polímeros catiónicos en emulsión con una gama de pesos moleculares reducida que es adecuada para aplicaciones de fijadores de pasta espesa, tales como control de alquitrán control de depósitos de alquitrán blanco (látex de recubrimiento) y aumento de la retención. Según la presente invención, los polímeros catiónicos en emulsión pueden ser ramificados o no ramificados, pero se ha descubierto que los polímeros en emulsión ramificados mejoran más eficazmente los tratamientos fijadores de pasta espesa que los polímeros no ramificados. Según la realización preferida de la invención, los valores bajos de viscosidad estándar (VE) del polímero en emulsión se logran utilizando agente(s) de transferencia de cadena y un agente reticulante para lograr ciertos grados de ramificación en la química del polímero. Por lo tanto, las propiedades del polímero catiónico en emulsión hacen posible evitar la sobrefloculación, que se sabe que perjudica la formación y la resistencia del papel. La sobrefloculación y la destrucción de la formación de láminas pueden evitarse incluso con dosis elevadas del polímero catiónico en emulsión usado en el método de la presente invención y, de hecho, incluso se encontró que la resistencia del papel aumenta cuando se usa solo o junto con aditivos de resistencia convencionales. Sorprendentemente, también se descubrió que el polímero catiónico en emulsión según la presente invención mejora el encolado o apresto debido a la afinidad del polímero catiónico y su capacidad para retener y fijar materiales hidrófobos como los propios agentes de encolado, el almidón que se usa comúnmente para emulsionar agentes de encolado internos y materiales finos con los que a menudo se asocian los agentes de encolado internos.

El método según la presente invención es aplicable cuando la suspensión de fibras comprende fibras celulósicas recicladas procedentes de la recuperación de papel desechado recubierto. Se ha descubierto que un polímero en emulsión según la presente invención fija los componentes de los aglutinantes contenidos en el revestimiento de los papeles desechados recubiertos sobre las fibras y controla así la deposición de contaminantes de los papeles desechados recubiertos en los sistemas de fabricación de papel.

Mediante el método según la presente invención, también se puede mejorar la retención y/o la fijación de colorantes. Un inconveniente de los aditivos fijadores convencionales es que tienden a cambiar o modificar el tono de los colorantes, especialmente en las calidades de papel más teñidas. El polímero catiónico en emulsión según la presente invención reduce o incluso elimina este inconveniente.

En el método según la presente invención, también se ha observado que el polímero en emulsión catiónico soluble en agua puede mejorar la retención y/o la fijación del almidón en los procesos de fabricación de papel. Lo más importante es que el almidón de bajo peso molecular (BPM), que puede estar incluso con carga baja o sin carga, puede retenerse y/o fijarse sobre las fibras, algo que es difícil de lograr con los productos de ayuda a la retención convencionales.

Además, se podría mejorar la retención del almidón catiónico del extremo húmedo, lo que podría permitir una disminución de su dosis. La carga catiónica ayuda a fijar el almidón en las fibras aniónicas. Como resultado de una retención y/o fijación mejoradas del almidón, se pueden obtener filtrados más limpios, como el filtrado del paso opcional de espesamiento del material, o aguas blancas más limpias, mejorando la calidad general del agua en circulación en la fábrica de papel.

También se ha descubierto que la combinación de una viscosidad estándar VE baja y una carga catiónica alta del polímero en emulsión según la presente invención aumenta significativamente las tasas de inversión de la emulsión en agua. Lograr altas tasas de inversión de la emulsión es importante para los productos que se utilizarán como una emulsión de poliacrilamida del tipo "bombear y listo" (*"pump and go"*). La presente invención proporciona un sistema de aplicación mucho más sencillo (es decir, "bombear y listo") para la aplicación a material espeso o el tratamiento de papeles desechados recubiertos sin los tanques de envejecimiento de la emulsión convencionales.

Las emulsiones de poliacrilamida convencionales, tales como los productos de ayuda a la retención catiónicos que tienen valores de masa molecular en el intervalo de 10 a 20 millones de Dalton (lo que corresponde a una viscosidad estándar del polímero > 4,5 mPas) no se invierten instantáneamente en agua a una velocidad de mezcla normal (<500 rpm), y las disoluciones de polímeros prediluidas deben envejecerse durante un mínimo de 30 minutos antes de su uso. Debido a los elevados pesos moleculares de los polímeros de ayuda a la retención convencionales, el nivel de dosificación de los mismos normalmente se limita por debajo de 0,45 kg/tonelada para no flocular excesivamente la pasta de fibras en el extremo húmedo. Los polímeros catiónicos en emulsión según la presente invención proporcionan una solución para el problema de sobrefloculación y también hacen que la emulsión según la presente invención se pueda usar como una emulsión polimérica de tipo bombeo y funcionamiento.

También se ha observado que las emulsiones poliméricas según la presente invención aumentan la resistencia y la retención de cargas del programa de resistencia convencional de poliacrilamida glioxalada (GPAM por sus siglas en inglés) y/o de poliacrilamidas en disolución aniónica. También se ha descubierto que los polímeros en emulsión según la presente invención mejoran significativamente el contenido de cargas en las láminas manteniendo al mismo tiempo los niveles de resistencia de las láminas. La presente invención permite simultáneamente tanto la mejora de la retención de cargas como la mejora de la eficiencia de la resistencia, lo cual es esencial en la fabricación de ciertas calidades de papel que comprenden principalmente material de fibra reciclado, por ejemplo, calidades para toallas de papel 100% reciclado y calidades de impresión y escritura con alto contenido de cargas o rellenos.

#### Descripción de los dibujos.

La invención se describirá con más detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales

La figura 1 muestra los resultados del ejemplo 1: polímero en emulsión según la presente invención como potenciador de rendimiento de resistencia de la GPAM.

La figura 2 muestra los resultados del ejemplo 2: polímeros en emulsión según la presente invención como potenciadores de resina aniónicos de resistencia en seco.

La figura 3 muestra los resultados del ejemplo 3: polímeros en emulsión según la presente invención como productos de ayuda a la resistencia del papel.

La figura 4 muestra los resultados del ejemplo 4: polímeros en emulsión según la presente invención como fijadores de colorantes frente a la poliamina convencional.

La figura 5 muestra los resultados del ejemplo 5: uso de polímeros catiónicos en emulsión según la presente invención en el tratamiento de papeles desechados revestidos.

La figura 6 muestra los resultados del ejemplo 6: uso de polímeros catiónicos en emulsión según la presente invención en el tratamiento de papeles desechados revestidos.

La figura 7 muestra los resultados del ejemplo 7: reducción del almidón residual en pasta de papel de residuos de oficina mezclados; y

Las figuras 8-10 muestran los resultados del ejemplo 8: reducción del almidón residual y reducción de partículas hidrófobas y coloidales en materiales procedentes de trozos de papel desechado revestido.

#### Descripción detallada de la invención

Los polímeros catiónicos en emulsión adecuados para su uso en la presente invención se preparan polimerizando en emulsión en fase inversa una mezcla de monómeros que comprende monómeros no iónicos y monómeros catiónicos en presencia de un agente de transferencia de cadena para producir un producto polimérico catiónico. Según la presente invención, los polímeros catiónicos en emulsión pueden ser ramificados o no ramificados. Según una realización de la presente invención, se prepara un polímero en emulsión catiónico soluble en agua polimerizando una mezcla de monómeros que comprende monómeros no iónicos y 20-40% en moles de monómeros catiónicos en presencia de un agente de transferencia de cadena. Según una realización de la presente invención, el polímero

catiónico es un polímero sustancialmente lineal producido sin agente reticulante.

El polímero en emulsión según una realización preferida de la presente invención se consigue utilizando un agente de transferencia de cadena y un agente reticulante para conseguir cierto grado de ramificación en la química del polímero. Se ha descubierto que los polímeros en emulsión ramificados mejoran los tratamientos fijadores de las pastas espesas de forma más eficaz que los polímeros no ramificados. El peso molecular del polímero en emulsión se reduce a un intervalo que es especialmente adecuado para aplicaciones de fijadores de pastas espesas, como control de alquitrán, control de depósitos de alquitrán blanco y aumento de la retención. Cuando las emulsiones catiónicas según la presente invención se añaden en cantidades crecientes, tales como incluso más de 0,9 kg/tonelada de papel o cartón producido, proporcionan una gran amplitud de dosificación y un gran intervalo de mejora del rendimiento sin sobreflocular el material de fibra y perjudicar la formación de láminas.

Según una realización, el polímero catiónico ramificado comprende del 20 al 40 o del 20 al 30% en moles de unidades estructurales derivadas de monómeros catiónicos. Los valores porcentuales se calculan a partir del peso seco total del polímero. Se encontró que incluso un 50% molar de monómero catiónico era eficaz en las fábricas de papel 100% reciclado, pero la normativa de seguridad del producto puede ser un problema limitante si el porcentaje molar de monómero catiónico supera el 30% molar.

Según la presente invención, se prepara un polímero catiónico soluble en agua polimerizando una mezcla de monómeros que comprende monómeros etilénicamente insaturados. Normalmente, el polímero catiónico soluble en agua se prepara polimerizando una mezcla de monómeros que comprende al menos monómeros etilénicamente insaturados catiónicos y no iónicos. En una realización según la invención, la mezcla de monómeros puede comprender monómeros no iónicos, monómeros catiónicos y monómeros aniónicos. Según una realización de la invención, se puede obtener un polímero catiónico soluble en agua polimerizando una mezcla de monómeros que comprende monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, en donde de 20 a 40 o de 20 a 30% en moles de los monómeros son catiónicos o catiónicos a modificar, por ejemplo, hidrolizando unidades procedentes del monómero de N-vinilformamida en vinilamina.

Según una realización de la presente invención, los grupos catiónicos en el polímero catiónico pueden originarse a partir de monómeros seleccionados entre cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC); cloruro de acríloioxietiltrimetilamonio; metacrilatos de compuestos de N,N-dialquilaminoalquilo; y cuaternarios y sales de los mismos, tales como la sal de cloruro de metilo de N,N-dimetilaminoetilacrilato; monómeros de N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas y sus sales y cuaternarios, tales como N,N-dialquilaminoetilacrilamidas; cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio; 1-metacriloil-4-metilpiperazina y similares. Las aminas cuaternarias son monómeros catiónicos preferidos porque su carga no depende del pH.

Según una realización de la invención, los polímeros adecuados para su uso en la presente invención se preparan polimerizando una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros catiónicos seleccionados entre los mencionados en la lista anterior.

En una realización según la presente invención, los monómeros no iónicos pueden comprender acrilamida; metacrilamida; N-alquilacrilamidas, tales como N-metilacrilamida, N,N-dialquilacrilamidas, tales como N,N-dimetilacrilamida; acrilato de metilo; metacrilato de metilo; acrilonitrilo; N-vinilmetilacetamida o formamida; acetato de N-vinilo o vinilpirrolidona y similares.

En una forma de realización preferida según la invención, los polímeros solubles en agua contienen acrilamida y al menos un monómero catiónico etilénicamente insaturado.

Se realiza la polimerización del polímero catiónico en presencia de un agente de transferencia de cadena para controlar la estructura y solubilidad del polímero. En ausencia de un agente de transferencia de cadena, la incorporación de cantidades incluso extremadamente pequeñas de agente reticulante, por ejemplo, 5 partes por millón, puede provocar reticulación, haciendo que el polímero sea insoluble en agua. Sin embargo, se obtienen productos copolímeros solubles, altamente ramificados, de acuerdo con la presente invención, cuando se usa un agente de transferencia de cadena, en concentración óptima, junto con dicho agente reticulante. Muchos de estos agentes de transferencia de cadena son bien conocidos por los expertos en la técnica. Estos incluyen alcoholes; mercaptanos; tioácidos; fosfitos y sulfitos, tales como alcohol isopropílico e hipofosfito de sodio, aunque se pueden emplear muchos agentes de transferencia de cadena diferentes. Según una realización preferida de la presente invención se utiliza alcohol isopropílico como agente de transferencia de cadena. Es muy importante que se empleen concentraciones óptimas de agente de transferencia de cadena para producir un producto soluble en agua. La adición de demasiado poco agente de transferencia de cadena produce un producto de copolímero no soluble y la adición de demasiado agente de transferencia de cadena produce un producto con una viscosidad en disolución demasiado baja, es decir, un peso molecular demasiado bajo. Según una realización de la presente invención, se añade el agente de transferencia de cadena en una cantidad de 300-500 ppm respecto de la cantidad de monómero.

Según una realización de la presente invención, la polimerización de la mezcla de monómeros se realiza con un agente reticulante para formar el polímero ramificado. Según una realización de la presente invención, se prepara un polímero catiónico ramificado soluble en agua polimerizando una mezcla de monómeros que comprende monómeros no iónicos;

de 20 a 40 o de 20 a 30% en moles de monómeros catiónicos; y un agente reticulante en presencia de un agente de transferencia de cadena. El agente reticulante polifuncional comprende compuestos que tienen o al menos dos dobles enlaces, o un doble enlace y un grupo reactivo o dos grupos reactivos. Los agentes reticulantes polifuncionales deberían tener al menos cierta solubilidad en agua. Ejemplos de esos compuestos que contienen al menos dos dobles enlaces son: metilbisacrilamida; metilbismetacrilamida; diacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; N-vinilacrilamida; divinilbenceno; sales de trialilamonio; N-metilalilacrilamida; y similares. Los agentes reticulantes polifuncionales que contienen al menos un doble enlace y al menos un grupo reactivo incluyen el acrilato de glicidilo; la acroleína; la metilolacrilamida; y similares. Los agentes reticulantes polifuncionales que contienen al menos dos grupos reactivos incluyen los aldehídos, tales como glioxal; los compuestos diepoxi y la epíclorhidrina y similares. Los agentes reticulantes deben usarse en cantidades suficientes para asegurar un producto de copolímero altamente ramificado. Según una realización preferida de la presente invención se utiliza metilbisacrilamida como agente reticulante. Según una realización de la presente invención, se añade un contenido de agente reticulante de como máximo 50 ppm y preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 ppm o de 10 a 20 ppm, respecto del contenido inicial de monómero, para inducir una ramificación suficiente de la cadena polimérica. Según una realización de la presente invención, el grado de ramificación del polímero según los valores de índice indicados (0,2% de viscosidad volumétrica/viscosidad estándar) está en el intervalo de 100 a 200.

EL polímero en emulsión catiónico soluble en agua según la presente invención tiene una carga catiónica neta medida a pH 7. En una realización según la invención, la carga catiónica neta del polímero está en el intervalo de aproximadamente 1,1 a 4,5 meq/g (seco), preferiblemente de 1,5 a 4,5 meq/g (seco), y más preferiblemente de 3,5 a 4,5 meq/g (seco), a pH 7. Cuanto mayor sea la carga del polímero, mayor eficiencia en la fijación de los productos hidrófobos, cenizas, colorantes, finos y almidón se logra.

Según la presente invención, el polímero en emulsión catiónico soluble en agua tiene una viscosidad estándar inferior a 3,5 medida en un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL a 25°C en una disolución de polímero al 0,1 por ciento en peso en NaCl 1 M a 60 rpm. Según la presente invención, el polímero en emulsión catiónico soluble en agua tiene una viscosidad estándar normalmente en el intervalo de 1,5 a 3,5 mPas. Según una realización de la presente invención, el polímero en emulsión catiónico soluble en agua tiene una viscosidad estándar de 1,7-3,3 mPas, preferiblemente 1,7-3,0 mPas, más preferiblemente 1,7-2,5 mPas e incluso más preferiblemente 1,7-2,0 mPas, medida en un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL a 25°C en una disolución de polímero al 0,1 por ciento en peso en NaCl 1 M a 60 rpm. Los valores VE de viscosidad estándar (es decir, en disolución) son relativamente más fáciles de obtener, es decir, son menos engorrosos de obtener y necesitan menos tiempo, que los valores de viscosidad intrínseca (VI). Además, los valores de VE se pueden correlacionar con los valores de VI para un polímero concreto. Por tanto, los pesos moleculares poliméricos se pueden obtener aproximadamente haciendo referencia a la viscosidad de la disolución del polímero. Es decir, cuanto mayor sea el valor VE de un polímero concreto, mayor será su peso molecular. Comúnmente, 5 mPas de viscosidad estándar equivalen a aproximadamente 10 millones de Dalton de peso molecular del polímero, y 2 mPas equivalen a aproximadamente 2 millones de Dalton expresados como peso molecular. Según una realización de la presente invención, 1,7-2,5 mPas de VE corresponden aproximadamente a 2-3 millones de Dalton de peso molecular del polímero. Según una realización de la presente invención, las emulsiones catiónicas de poli(acrilamida) ramificada se consiguen utilizando alcohol isopropílico como agente de transferencia de cadena y metilbisacrilamida como agente reticulante para obtener ciertos grados de ramificación en la química del polímero. El peso molecular de la emulsión de poli(acrilamida) catiónica se reduce a un intervalo adecuado para aplicaciones como fijador de pastas espesas, como control de alquitrán, control de depósitos de alquitrán blanco y aumento de la retención. Además, ese intervalo de Mw no destruye la formación de láminas a niveles de dosificación crecientes del polímero.

El término "soluble en agua" significa en el contexto de la presente solicitud que el producto polimérico es completamente miscible con agua. Cuando se mezcla con un exceso de agua, el polímero en emulsión catiónico en el producto polimérico se disuelve por completo preferiblemente y la disolución polimérica obtenida preferiblemente está esencialmente libre de partículas o gránulos de polímero discretos. El exceso de agua significa que la disolución polimérica obtenida no es una disolución saturada.

Se obtiene el polímero catiónico mediante polimerización en emulsión. Las técnicas de polimerización son ampliamente conocidas por los expertos en la técnica. Según la invención, se prepara un polímero catiónico soluble en agua mediante polimerización en emulsión en fase inversa y la emulsión de polímero catiónico en fase inversa obtenida se invierte en una disolución acuosa. Por lo tanto, los polímeros catiónicos usados en el método de la presente invención son polímeros en emulsión inversa.

Los procedimientos de polimerización en emulsión implican la preparación de dos fases. La fase acuosa comprende el(los) monómero(s), el agente reticulante y el agente de transferencia de cadena disueltos en agua desionizada, y otros aditivos bien conocidos por los expertos en esta técnica, tales como estabilizadores y ajustadores de pH. La fase oleosa comprende una disolución hidrocarbonada de tensioactivo(s) insoluble en agua. Luego, la fase acuosa y la fase oleosa se mezclan y homogeneizan en un aparato convencional hasta que el tamaño de partícula está en el intervalo de 1,0 micrómetros y se obtiene una viscosidad volumétrica adecuada. Luego se transfiere la emulsión a un matraz adecuado en donde la emulsión se agita y se rocía con nitrógeno durante aproximadamente treinta minutos. Luego se añade de manera continua a la disolución un iniciador de polimerización, tal como una disolución de metabisulfito de sodio, para comenzar la polimerización. Se permite que la polimerización produzca exotermia hasta la temperatura

deseada que se mantiene mediante enfriamiento hasta que ya no se requiere enfriamiento. El producto de emulsión terminado se enfría a 25°C.

Normalmente, la disolución de polímeros se vuelve más difícil y requiere más tiempo cuando aumenta el peso molecular del polímero. Para su uso en muchas aplicaciones, se requiere la disolución completa de la composición polimérica. Una ventaja del polímero en emulsión obtenido es su rápida inversión y disolución. Cuando la composición polimérica está en forma de una emulsión inversa, se requiere una inversión y disolución rápidas y completas. La inversión y/o disolución incompletas de la composición polimérica puede causar un rendimiento reducido cuando se utiliza la disolución polimérica. Preferiblemente, la inversión y disolución completas de la composición polimérica se produce rápidamente. Para ciertas aplicaciones, puede ser deseable invertir y disolver completamente la composición polimérica hasta una concentración final de 0,8 a 1% en peso en menos de 30 minutos, preferiblemente en menos de 10 minutos. La velocidad de inversión y disolución de la composición polimérica se puede medir, por ejemplo, usando un reómetro Anton Paar® para medir el tiempo necesario para alcanzar un par máximo a una velocidad de mezcla de 500 rpm, después de que la composición polimérica, tal como la composición polimérica en emulsión inversa, se haya inyectado en agua a una concentración de polímero activo del 0,1 %. La pendiente de la gráfica del par viscoso frente al tiempo de disolución se calcula a partir de las curvas de reología del equipo Anton Paar para indicar la velocidad de disolución del polímero en agua a un nivel de concentración de polímero determinado. Las pendientes más altas indican velocidades de disolución más rápidas.

Se ha descubierto que la combinación de una viscosidad estándar baja y una carga catiónica alta del polímero ramificado catiónico según la presente invención aumenta las tasas de inversión de la emulsión en agua y hace que la emulsión se utilice como la denominada emulsión de poliacrilamida de "bombeo y funcionamiento". Se prefiere un sistema de aplicación más sencillo para la aplicación a materiales espesos o para el tratamiento de papel desechado recubierto, sin tanques convencionales de inversión y envejecimiento de la emulsión. Según la presente invención, la disolución invertida que comprende el polímero en emulsión catiónico tiene una viscosidad volumétrica de 50-150 mPas a una concentración de polímero catiónico del 0,2% en peso. Según la presente invención, la viscosidad volumétrica se mide a partir de la disolución de polímero al 0,2% en peso en agua a 25°C; la disolución de polímero al 0,2% en peso se mezcla durante 45 minutos para invertir completamente el polímero en emulsión y luego se mide la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield (husillo nº 62 a 30 rpm de velocidad). Normalmente, la concentración de polímero en una aplicación adecuada de "bombeo y funcionamiento" está en el intervalo de 0,2 a 1% en peso.

El polímero ramificado catiónico según la presente invención se puede usar con uno o más aditivos convencionales para la fabricación de papel tales como: floculantes convencionales aniónicos (por ejemplo, HMW APAM) y/o catiónicos (por ejemplo, HMW CPAM), agentes de resistencia convencionales (por ejemplo, almidón catiónico, polímeros glioxilados, poliamidoamina epiclorhidrinas (PAE), LMW APAM, CMC, celulosa microfibrilar), coagulantes catiónicos (alumbre, PAC, epiamina, etc.), productos de ayuda al drenaje (por ejemplo, PVAM, PEI, sílice, bentonita, micropartículas orgánicas) y/o rellenos. Los polímeros catiónicos en emulsión ramificados según la presente invención en el intervalo de viscosidad estándar (VE) de 1,5-3,5 mPas tienen un peso molecular suficientemente alto para aumentar la resistencia y la retención de carga del programa de resistencia convencional, y no destruyen la formación de láminas con niveles de dosis crecientes. El método según una realización de la presente invención puede comprender la adición de uno o más aditivos convencionales para la fabricación de papel descritos anteriormente.

Se ha observado que el método según la presente invención también tiene ventajas frente a la típica disolución de poliacrilamida aniónica con GPAM en condiciones de fabricación de papel alcalinas con alto contenido de cenizas o alta dureza. El método según la presente invención con un polímero catiónico ramificado incrementa el rendimiento de resistencia de los aditivos de resistencia GPAM y/o APAM convencionales en condiciones de fabricación de papel alcalinas, particularmente en condiciones de alta carga de relleno de PCC. También puede mejorar el contenido de relleno de PCC en las láminas y al mismo tiempo mantener los niveles de resistencia de las láminas, en comparación con los aditivos de resistencia GPAM y/o APAM convencionales. Tanto la mejora de la retención de rellenos como la mejora de la eficiencia de la resistencia de GPAM ofrecen grandes valores comerciales, especialmente en la fabricación de calidades de papel o cartón con materiales de fibra 100% reciclados.

El método según la presente invención también puede mejorar el control de los depósitos mediante la retención y/o fijación de los materiales hidrófobos. Las sustancias hidrófobas, que no han sido eliminadas en el destintado o en otra etapa del procesamiento de las fibras recicladas, y que no quedan atrapadas por las mallas o tamices, entran en la máquina de papel o cartón y circulan en las aguas de proceso. Debido a la mayor sensibilización y normativa medioambiental, los procesos de fabricación de papel se han vuelto cada vez más cerrados y utilizan menos agua limpia. Esto provoca una fuerte acumulación de sustancias perturbadoras, incluidas sustancias hidrófobas, en la suspensión de fibras y en las aguas de proceso. Los términos "materiales hidrófobos" o "sustancias hidrofóbicas" son en el presente contexto totalmente intercambiables y sinónimos y se usan en el presente documento para abarcar todas las sustancias hidrofóbicas que interfieren presentes en la fabricación de papel y que potencialmente causan depósitos, incluyendo sustancias pegajosas y alquitrán o brea. El término "(productos o materiales) pegajosos" significa productos hidrófobos sintéticos que se originan, por ejemplo, a partir de adhesivos, tales como adhesivos sensibles a la presión, adhesivos termofusibles, adhesivos de dispersión y adhesivos disolventes, incluyendo caucho de estireno butadieno (SBR), etilenvinilo y acetato de polivinilo, acrilato de polivinilo, polietileno, poliisopreno, poliisobuteno, polibutadieno, poliamida, poliuretano, alcohol polivinílico, propionato de polivinilo, éter polivinílico, poliéster, éster de ácido acrílico, copolímeros de bloques, cera, resinas naturales o modificadas; tintas de impresión,

tales como tintas de impresión absorbentes, oxidantes y de curado por radiación y tóners xenográficos, incluidos aceites minerales, ceras, resinas de hidrocarburos y alquídicas, ésteres de colofonia, ácidos grasos insaturados, epoxi, polioliol, uretano, poliéster, acrilatos de polivinilo y estireno, poliéster e hidroxilo poliéster, SBR y polivinilbutiral; aglutinantes de revestimiento, tales como látex, incluido SBR, y acetatos y acrilatos de polivinilo; ceras utilizadas en cajas de cartón para embalaje; y agentes de encolado internos y superficiales hidrofóbicos. El término "alquitrán o brea" se refiere a sustancias hidrófobas naturales y derivados de la madera, tales como extractos de madera, esteroides, ácidos grasos, ácidos resínicos, ésteres grasos, incluidas sus sales y otras formas de los mismos.

La presente invención es eficaz para controlar la formación de depósitos de sustancias hidrófobas fijándolas sobre las fibras. Tal como se utiliza en el presente documento, el concepto "control de la formación de depósitos de sustancias hidrófobas" significa prevención o reducción de la formación de depósitos causada por las sustancias hidrófobas en un proceso de fabricación de papel o cartón mediante su retirada por fijación sobre las fibras. En el presente contexto, los términos "fijación" y "fijar" significan que las sustancias hidrófobas están asociadas o adheridas a las fibras al menos temporalmente, o permanentemente. Según una realización preferible de la invención, el polímero catiónico en emulsión se usa para controlar la formación de depósitos causados por sustancias hidrófobas en la fabricación de papel o cartón, donde se forma una red de fibras a partir de una suspensión acuosa de fibras, que comprende material de fibras reciclado.

Las suspensiones de fibras que comprenden material de fibra reciclado y/o fragmentos de papel desechado recubierto que contienen cantidades elevadas de almidón de bajo peso molecular (LMW), sustancias hidrófobas y/o finos se benefician más de la adición del polímero catiónico en emulsión según la presente invención, así como las calidades de papel con encolado interno.

Según una realización de la presente invención, se añade una disolución invertida de polímero en emulsión catiónico a la suspensión de fibras, que comprende material de fibra reciclado y/o fragmentos de papel desechado recubierto. En el presente contexto, se entiende por "suspensión de fibras" una suspensión acuosa que comprende fibras, preferentemente fibras recicladas y, opcionalmente, cargas. Por ejemplo, la suspensión de fibras puede comprender al menos 5 %, preferiblemente 10-30 %, más preferiblemente 11-19 % de carga mineral. La carga mineral puede ser cualquier carga utilizada convencionalmente en la fabricación de papel y cartón, tales 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.

Según la presente invención, la suspensión de fibras comprende al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 60 % en peso, más preferiblemente al menos un 70 % en peso, de material de fibra reciclado y/o fragmentos de papel desechado recubierto, respecto del peso de papel o cartón seco. En algunas realizaciones, la suspensión de fibras puede comprender incluso más de 80 % en peso, o 100 % en peso, de fibras que se originan a partir de materiales de fibra reciclados y/o de fragmentos de papel desechado recubierto. Según una realización preferible, el material de fibra reciclado se puede seleccionar entre cartón ondulado usado, residuos de oficina mezclados, papel de periódico usado, revistas viejas, papel kraft de doble revestimiento y cualquier mezcla de los mismos. Según una realización preferible, el material de fibra reciclado se puede seleccionar entre cartón ondulado usado o residuos mezclados o papel de periódico usado sin etapa de destintado. Por cartón ondulado usado (OCC por sus siglas en inglés) se entiende el material de fibra reciclada que comprende recipientes de cartón ondulado, que tienen revestimientos de papel ("liners") de tipo "test" (material reciclado), de yute o kraft, y el término puede abarcar también el cartón ondulado de doble selección (DS OCC por sus siglas en inglés). La expresión residuos mezclados (MXW por sus siglas en inglés) se refiere a una mezcla reciclada de cartón reciclado, como OCC, aglomerado revestido de blanco y/o cartón para cajas plegables, y papel reciclado, como papel de periódico viejo, revistas viejas y/o papeles de desecho de oficinas. Los residuos mixtos de oficina (MOW, por sus siglas en inglés) son materiales de fibras recicladas que contienen principalmente papel de fotocopia, papel de impresora y papel offset. Kraft de doble cara indica material de fibra reciclada que comprende cartones, cajas, láminas o recortes de cartón corrugado sin imprimir, clasificados y limpios, por ejemplo de liner kraft o yute. El tablero de aglomerado con revestimiento blanco (WLC) indica un tablero múltiple que comprende material de fibra destintado y/o material de fibra reciclada sin destintado precedente, por ejemplo, de OCC, de residuos mixtos de oficina o de periódicos viejos (ONP por sus siglas en inglés) en o más capas. La presencia de cualquiera de estos materiales de fibra reciclada en la suspensión de fibras normalmente disminuye el drenaje y la resistencia del papel y proporciona una carga sustancial de sustancias hidrófobas disueltas y coloidales al proceso. Los procesos que emplean fibras recicladas y que tienen una carga elevada de sustancias hidrófobas en la suspensión de fibras se benefician especialmente del polímero catiónico ramificado según la presente invención. Se ha observado que no sólo se reduce la formación de depósitos, sino que también disminuye la interferencia de los las sustancias hidrófobas con los agentes de retención catiónicos convencionales, los agentes de resistencia en seco y los agentes de resistencia en húmedo. Se puede reducir el lavado de las superficies del proceso, como alambres y fieltros.

Según la presente invención, también se pueden utilizar trozos de papel desechado como fuente de fibras celulósicas. Se denominan "trozos o fragmentos de papel desechado" ("brokes", en inglés) al papel que, durante el proceso de fabricación del papel, resulta solamente adecuado para volver a mezclarlo y batirlo con la pasta papelera, esto es, los recortes o el papel que está fuera de las especificaciones. Este material reutilizado que nunca salió del molino no se considera reciclado. Los trozos de papel desechado son una fuente valiosa de fibra y se reciclan internamente en la fábrica, aunque también pueden venderse a otras fábricas como fuente de fibra. Por lo general, el papel desechado

contiene recubrimientos que se aplican a la hoja de papel base a medida que se fabrica. Cuando los trozos de papel desechado contienen estos recubrimientos, se denominan papel desechado recubierto y presenta problemas especiales en el reciclaje para recuperar los valores de la fibra porque los revestimientos introducen materiales que normalmente no estarían presentes en el material original de fibra utilizado para fabricar la hoja de papel base. El papel desechado recubierto también puede contener colorantes y/u otros aditivos. En la presente solicitud, todo tipo de papel desechado se denomina papel desechado recubierto, incluido también el papel desechado encolado superficialmente, teñido y/o plisado. La presente invención proporciona un método eficaz para tratar fibras celulósicas recicladas a partir de la recuperación de los trozos de papel desechado recubierto. La presente invención proporciona polímeros para fijar las sustancias adhesivas hidrófobas y los almidones reciclados a las fibras. Típicamente, el papel desechado recubierto comprende materiales de recubrimiento hidrófobos, que ahora pueden fijarse eficientemente en las fibras mediante polímeros en emulsión específicos.

Según la presente invención, se puede añadir un polímero en emulsión catiónico a la suspensión de fibras como producto químico en el extremo húmedo. Se puede añadir una disolución invertida que comprende un polímero en emulsión catiónico según la presente invención a la pasta espesa y/o a la pasta diluida. Por pasta espesa se entiende aquí una mezcla de constituyentes o pasta fibrosa que tiene una consistencia superior a 20 g/l, preferiblemente superior a 25 g/l, más preferiblemente superior a 30 g/l. Según la presente invención, al menos una parte de la disolución invertida del polímero catiónico en emulsión se añade a una suspensión de fibras que tiene una consistencia superior a 20 g/l, preferiblemente superior a 25 g/l y más preferiblemente superior a 30 g/l. En una realización según la presente invención, una parte de dicha disolución invertida de polímero catiónico en emulsión soluble en agua se puede añadir a la pasta fina o diluida que tiene una consistencia inferior a 20 g/l. En la pasta espesa, el polímero en emulsión catiónico soluble en agua según la presente invención se añade preferentemente a la fracción de fibra que se beneficia de la mayor parte de la adición. Puede añadirse a una fracción de fibra que comprende cantidades elevadas de almidón de bajo peso molecular, sustancias hidrófobas, finos, cargas/pigmentos, colorantes o similares. Una pasta espesa puede comprender fracciones de fibras procedentes de diferentes fuentes. Cuando se utilizan fibras recicladas, el polímero catiónico ramificado se añade preferiblemente a la fracción que incluye fibras recicladas antes de mezclarlo con otras fracciones de material opcionales, tales como pasta procedente de papel desechado, pasta de kraft o pasta mecánica. En una realización según la presente invención, se añade una disolución invertida de polímero catiónico a la suspensión de fibras antes del lavado y/o limpieza y/o espesamiento de la suspensión de fibras para mejorar el filtrado de la suspensión de fibras, de modo que se puede lograr un filtrado más limpio, y mayor contenido de finos en la suspensión de fibras a la que se pueden asociar sustancias hidrófobas, agentes de encolado, cargas, colorantes o similares.

En una realización según la invención, se añade una disolución invertida de polímero catiónico a la suspensión de fibras antes de la caja de máquina, más preferiblemente antes de la caja de mezcla, de una máquina de papel o cartón.

La adición de la disolución invertida de polímero catiónico a la suspensión de fibras antes de la etapa de espesamiento es ventajosa ya que en la mayoría de los procesos se evita eficazmente el enriquecimiento del almidón en el agua de circulación y se retiene eficazmente una gran cantidad de almidón en las fibras.

Según una realización de la presente invención, se puede añadir una disolución invertida de polímero en emulsión catiónico a la suspensión de fibras en una cantidad de 0,227-2,72 kg (tal cual)/tonelada de papel o cartón producido. En los tratamientos con pasta espesa (suspensión de fibras con una consistencia superior a 20 g/l), se utilizan comúnmente niveles de dosificación más altos, de 0,9 a 2,72 kg (tal cual)/tonelada de papel o cartón producido o de 1,36 a 2,72 kg (tal cual)/tonelada producida de papel o cartón, mientras que en aplicaciones de material diluido (suspensión de fibras con una consistencia inferior a 20 g/l) normalmente son adecuados niveles de dosificación más bajos de 0,227 a 0,45 kg (tal cual)/tonelada de papel o cartón producido. Cuando los polímeros catiónicos se añaden en cantidades cada vez mayores, proporcionan un gran margen de dosificación y un intervalo de mejora del rendimiento sin sobreflocular la fibra ni perjudicar a la formación de láminas.

También se puede utilizar un método según la presente invención con un polímero catiónico para fijar colorantes. Se observa que la presente invención mejora la retención de los colorantes. Un sistema de coloración en máquinas de papel consta de dos partes. La primera es la selección de los tintes colorantes concretos. La segunda es el método mediante el cual los tintes colorantes se adhieren o retienen sobre la lámina. Hay tres clases de tintes colorantes principales que un fabricante de papel considera al seleccionar un sistema colorante: 1) colorantes catiónicos directos, que requieren un buen programa de retención de polímeros en las máquinas de papel cuando la dosis de colorante es superior a 90 kg/tonelada; 2) colorantes aniónicos directos, que requieren un buen programa de retención de polímeros en las máquinas papeleras cuando la dosis de colorante es superior a 22,7 kg/tonelada; y 3) pigmentos, que requieren un buen programa de retención de polímeros en las máquinas papeleras cuando la dosis de colorante es solamente superior a 0,227 kg/tonelada. Los fijadores de tintes convencionales son poliaminas y poliDADMACs, polímeros en disolución sintéticos. Se utilizan comúnmente en la industria papeleras para retener colorantes, pigmentos y otras cargas agregadas a la pasta de papeleras. Estos fijadores de colorantes catiónicos convencionales tienen un peso molecular promedio inferior a 500.000 Dalton. Como las dosis totales de colorantes superan los 90 kg/tonelada para fabricar calidades de papel ultracoloreado, la retención de los colorantes está limitada por el bajo intervalo de pesos moleculares de los polímeros. Los fabricantes de papel suelen utilizar dosis altas de fijadores de colorantes, tales como 22,7 kg/tonelada de poliamina para mejorar la retención de los colorantes en las máquinas de papel. Un inconveniente de los fijadores de colorantes convencionales es que tienden a cambiar el tono, especialmente en las

calidades de papel más teñidas. El polímero catiónico según la presente invención mitiga o incluso elimina este inconveniente. La presente invención proporciona las siguientes ventajas sobre los fijadores de colorantes convencionales en la fabricación de calidades de papel muy coloreado. El polímero catiónico con un peso molecular de polímero deseable proporciona un mayor margen de dosificación sin sobreflocular la fibra y logra mayores niveles de retención de colorante que los fijadores de tintes convencionales. Cuando los polímeros catiónicos ramificados de la presente invención se añaden en cantidades incluso crecientes, tales como más de 4,5 kg/tonelada, proporcionan una gran mejora en la retención del colorante sin sobreflocular la fibra y sin destruir la formación de láminas.

El papel que se va a fabricar mediante el método según la presente invención puede ser cualquier tipo de papel o cartón que comprenda material de fibra reciclado y/o trozos de papel desechado recubierto.

## 10 EXPERIMENTAL

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

### Preparación de polímeros.

Las emulsiones de poliacrilamida de tipo agua en aceite se sintetizan mediante un proceso de polimerización en emulsión inversa, que se compone de una mezcla de dos fases en donde no se espera que se produzca ninguna reacción en la fase oleosa. La fase monomérica contiene monómeros (acrilamida, cloruro de acrililoxiethyltrimetilamonio (Q9)), metilbisacrilamida (MBA) como agente reticulante, un agente de transferencia de cadena, un agente quelante y tensioactivos. Cambiando el contenido de Q9 y metilbisacrilamida en la fase monomérica, se sintetizan las emulsiones poliméricas presentadas en la Tabla 1. Se sintetizan 700 gramos del polímero 667-7B mediante un proceso de polimerización en emulsión inversa, que se compone de una mezcla de dos fases en donde no se espera que tenga lugar ninguna reacción en la fase oleosa. A un vaso de precipitados tarado de 1000 ml (que contiene una barra de agitación magnética), se agrega acrilamida (53% en peso, 231 g) y se agita, luego cloruro de acrililoxiethyltrimetilamonio Q9-80 (180 g), ácido cítrico (50 %, 34,30 g), metilbisacrilamida (MBA; 3,99 g), alcohol isopropílico (2,1 g) y agua (~58,5 g) para preparar la mezcla de la fase monomérica. El pH de esta mezcla de monómeros se ajusta entre 6,0 y 6,5 usando hidróxido de amonio. La temperatura de los reactivos se mantiene por debajo de 30 °C. Para preparar la fase oleosa, se añaden Shellsol D-80 (disolvente de parafina, 154,1 g), SMO (Arlacel 80AC, 12,54 g) y Tergitol L24-7 (8,45 g) a un recipiente de acero tarado de 1 litro y se agita usando un mezclador externo suspendido (a ~450 rpm) al menos durante 10 minutos. La mezcla de monómeros se añade lentamente a la fase oleosa y se deja que se mezclen durante aproximadamente 20 minutos. Se mide la viscosidad y luego la mezcla se homogeneiza durante 20 segundos (usando un homogeneizador Ross que funciona a 4500 rpm). Después de la homogeneización se vuelve a medir la viscosidad. Esta mezcla se vierte en el reactor de polimerización y se añade el iniciador hidroperóxido de terbutilo (Trigonox A-W70, 3,0%, 0,23 g) a la mezcla después de 1 hora de burbujeo y se deja que se mezcle durante 10 minutos. Se introduce gas SO<sub>2</sub> (0,4%) a 18 cm<sup>3</sup>STD/min y se controla la temperatura durante toda la reacción. Cuando se observa exotermia (indicada por un aumento de temperatura), ello indica polimerización. Se controla el caudal de SO<sub>2</sub> de tal modo que el aumento de temperatura sea gradual (1 °C/minuto). Para obtener un polímero del peso molecular deseado, la temperatura se mantiene por debajo de 50 °C. La finalización de la polimerización está indicada por el hecho de que no se observa ningún aumento de temperatura incluso aunque se esté alimentando SO<sub>2</sub> de manera continua. Pasadas 1,5 horas, se añade una disolución de metabisulfito de sodio (MBS) (30 % en peso, 1,77 g) y se mezcla durante aproximadamente 10 minutos. Se añade tensioactivo Tergitol L24-7 (al 1,43 % en peso, 10 g) y se mezcla durante aproximadamente 20 minutos. La emulsión final tiene una viscosidad volumétrica al 0,2% de 489 mPa y una VE de 1,93 mPas. La VE se midió mediante un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL a 25°C en una disolución de polímero al 0,2 % en peso en NaCl 1 M a 60 rpm. Cambiando el contenido de Q9 y de metilbisacrilamida (MBA) en la fase de monómeros, se sintetizan correspondientemente las emulsiones poliméricas presentadas en la tabla 1. El E1596 presentado en la tabla 1 es un polímero en emulsión lineal.

Tabla 1: Poliacrilamidas en emulsión catiónicas (EPAM, por sus siglas en inglés)

Denominación del polímero	Q9 % molar respecto del total de monómeros	MBA respecto del total de la fase de monómeros (ppm)	% de sólidos de polímero activo	VE (mPa·s)	Tasa de inversión de la emulsión a partir de la pendiente Anton Paar del torque frente al tiempo de inversión
677-7B	30	38	40	1,93	5,8
677-14B	40	38	40	2,15	6,2
677-1C	30	28	40	2,59	5,6
E1596	38	0	34	3,3	7,1

5 El reómetro Anton Paar® se utiliza para medir el tiempo necesario para alcanzar un par máximo a una velocidad de mezcla de 500 rpm después de que la EPAM catiónica se haya inyectado en agua a una concentración de polímero activo del 0,1 %. La pendiente de la gráfica par viscoso frente al tiempo de inversión se calcula a partir de curvas de reología Anton Paar® para indicar la tasa de inversión de la emulsión en agua a un nivel de concentración de polímero determinado. Las pendientes más altas indican velocidades de inversión de la emulsión más rápidas. Tanto E1596 como 677-14B proporcionan altas tasas de inversión de emulsión (generadas a partir de los ensayos de torque frente a tiempo de inversión por Anton Paar®).

10 Los valores de pendiente superiores a 5,5 indican que los productos de EPAM según la presente invención mantienen velocidades de inversión de emulsión rápidas y, por tanto, estos productos de EPAM se pueden utilizar como polímeros del tipo "bombeo y funcionamiento".

### Métodos de ensayo

#### Procedimiento de hoja de prueba (propiedades físicas de la pasta de papel)

15 Se realizaron estudios de hoja de prueba con distintos gramajes según las aplicaciones del producto final. La pasta espesa se diluye con agua blanca y agua sintética (si es necesario) tratada con la dureza de calcio deseada y sulfato de sodio para alcanzar la conductividad objetivo. El pH de la pasta diluida se ajustó al valor de la condición de funcionamiento típica del molino correspondiente. Se utilizó un equipo formador de láminas dinámico para preparar las hojas de prueba de acuerdo con el protocolo estándar. Las hojas se prensaron a 15 psi (1034,2 KPa) y se secaron en tambor durante 60 segundos. Las hojas se curaron posteriormente durante 5 minutos a 105°C. Antes de la prueba física del papel, las hojas de papel se acondicionaron al menos durante la noche a temperatura ambiente (73 °F, 22,8 °C) y 50 % de humedad relativa. Esto sigue el método TAPPI T 402 om-93, "Atmósferas de prueba y acondicionamiento estándar para papel, cartón, hojas de prueba de pasta de papel y productos relacionados".

#### Resistencia a la tracción, en seco

25 La resistencia a la tracción se mide aplicando una tasa de alargamiento constante a una muestra y registrando tres propiedades de rotura por tracción del papel y del cartón: la fuerza por unidad de anchura necesaria para romper una muestra (resistencia a la tracción), el porcentaje de alargamiento en la rotura (estiramiento) y la energía absorbida por unidad de área de la muestra antes de romperse (absorción de energía de tracción). Sólo se informa aquí de la medición de la resistencia a la tracción en seco. Este método es aplicable a todo tipo de papel, pero no al cartón ondulado. Este procedimiento hace referencia al método de prueba TAPPI T494. Se tomaron doce mediciones por condición y se calcularon las desviaciones estándar. Para este estudio se utilizó un equipo evaluador de tracción Thwing-Albert serie QC3A.

#### Resistencia a la tracción, en húmedo inmediato

35 Este método de prueba se utiliza para determinar la resistencia a la tracción en húmedo del papel y del cartón inmediatamente después de aplicar agua desionizada en ambos lados de una muestra de papel. La resistencia a la rotura por tracción en húmedo es útil en la evaluación de las características de rendimiento de productos de papel tisú, toallitas de papel, bolsas y otros papeles sujetos a tensión durante el procesamiento o el uso mientras están húmedos. Este método hace referencia al método de ensayo TAPPI T456. Se tomaron ocho mediciones por condición y se informaron los valores promedio. Se utilizó un equipo evaluador de tracción Thwing-Albert QC3A.

#### Ejemplo 1: Polímero en emulsión como potenciador del rendimiento de resistencia de GPAM

40 Se fabricaron hojas de prueba para fabricación de papel alcalino con un gramaje objetivo de 74 g/m<sup>2</sup> utilizando 50 % de madera dura blanqueada, 50 % de madera blanda blanqueada y un 9 % de relleno de PCC adicional. El pH de la pasta en la caja de entrada era de alrededor de 8,3. Se evaluaron las siguientes condiciones de refuerzo de resistencia de GPAM frente al control de 2,27 kg/tonelada de poliácridamida glioxalada (GPAM; Fennobond 3300 (Kemira Oyj):

1) 2,27 kg en seco/ton de Fennobond 3300 como condición de control,

45 2) 2,27 kg en seco/tonelada de Fennobond 3300 y 3,4 kg en seco/tonelada de poliácridamida aniónica FB85 (Kemira Oyj) como promotor de resistencia GPAM,

3) 2,27 kg en seco/tonelada de Fennobond 3300, 3,4 kg en seco/tonelada FB85 y 0,9 kg/tonelada de polímero en emulsión 677-14B.

50 Las hojas de prueba se prepararon y probaron como se describe anteriormente en los métodos de prueba. Los resultados se presentan en la figura 1.

Cuando se utiliza poliácridamida glioxalada Fennobond 3300 solamente, se pierde completamente la eficacia de resistencia en seco y en húmedo en condiciones alcalinas de la pasta en el extremo húmedo con una carga de relleno de PCC del 9 %. Convencionalmente, se ha utilizado la poliácridamida aniónica FB85 para recuperar las pérdidas de

resistencia de la GPAM cuando el pH de la pasta en el extremo húmedo es superior a 8,0.

Al añadir 0,9 kg/tonelada de la EPAM catiónica 667-14B según la presente invención, el contenido de cenizas de la lámina aumentó en un 60% sin que disminuyera la resistencia de la lámina. La EPAM según la presente invención proporciona una mejora significativa de la eficacia de la resistencia y un aumento de las cenizas de la hoja con 0,9 kg/tonelada del producto EPAM. Los polímeros catiónicos convencionales no se pueden usar a niveles de dosificación tan altos porque destruirían las formaciones de láminas.

**Ejemplo 2: Polímeros en emulsión como potenciadores de resina aniónicos de resistencia en seco**

En este ejemplo, el gramaje objetivo de las hojas de prueba era de 74 g/m<sup>2</sup>. La composición de materiales de fibra se hizo a partir de pasta de papel de laboratorio estándar con un 50% de madera blanda y un 50% de madera dura sin añadir relleno. La pasta se diluyó al 0,54% usando 150 ppm de iones sulfato y 35 ppm de iones calcio. El pH de la composición diluida estaba entre 6,9 y 7,1. La proporción entre la cantidad de poliacrilamida aniónica de resistencia en seco FennoBond 85 (FB 85; Kemira Oyj) y la cantidad de polímero catiónico fue de 3:1 respecto de los pesos de los sólidos secos.

Se prepararon y probaron hojas de prueba tal como se describe anteriormente en los métodos de ensayo. Los polímeros y sus cantidades añadidas y los resultados se presentan en la figura 2. El polímero en emulsión 677-1C según la presente invención proporciona una mejora del 11,3% y del 13% en la tracción en seco a 2,25 kg/tonelada y 4,5 kg/tonelada de poliacrilamida aniónica FennoBond 85 (FB 85; Kemira Oyj) respectivamente en comparación con una disolución de polímero catiónico (FennoSize E HS plus; Kemira Oyj).

**Ejemplo 3: Polímeros en emulsión como ayudas para la resistencia del papel**

En este ejemplo, el gramaje objetivo de las hojas de prueba era de 74 g/m<sup>2</sup>. Se utilizó pasta de papel de laboratorio estándar con 50% de madera blanda y 50% de madera dura y se diluyó con 150 ppm de iones sulfato y 35 ppm de iones calcio. El pH de la composición diluida está entre 6,9 y 7,1.

Se prepararon y probaron hojas de prueba tal como se describe anteriormente en los métodos de prueba. Los polímeros y sus cantidades añadidas y los resultados se presentan en la figura 3. Los polímeros en emulsión 677-1C y 677-7B según la presente invención ofrecen un aumento de la resistencia en seco del 14 % y 12,4 % respectivamente a 0,9 kg/tonelada en comparación con los experimentos en blanco.

**Ejemplo 4: Polímeros en emulsión como fijadores de colorantes frente a la poliamina convencional.**

Se estudiaron polímeros en emulsión para mejorar la retención de colorantes y reducir el grado de contaminación por colorantes en los efluentes coloreados de las fábricas.

Se fabricaron hojas de prueba para la fabricación de papel alcalino con un gramaje objetivo de 74 g/m<sup>2</sup> utilizando un 40 % de madera dura blanqueada, un 10 % de madera blanda blanqueada y un 50 % de trozos de papel desechado de color utilizando el programa de retención de colorantes vigente (polímero de disolución de poliamina FF503 (Kemira Oyj) / polímero de emulsión catiónica ER-9560RS (Kemira Oyj) / sistema de ayuda de retención de micropartículas a base de sílice FS2185 (Kemira Oyj)). El uso total de colorante fue de 296 kg/tonelada. Se utilizaron los polímeros en emulsión 677-7B y 677-14B para reemplazar el FF503 en el programa de retención de colorantes vigente (poliamina FF503 /ER-9560RS/FS2185). Se evaluaron los polímeros en emulsión 677-7B y 677- como fijadores de colorantes a dos niveles de dosificación frente al control de 22,7 kg/tonelada de FF503:

- 1) 22.7 kg/ton de FF 503 como condición de control, 0,3 kg/ton de ER-9560RS y 0,9 kg/ton de FS2185,
- 2) 4,5 kg/ton EXP 677-7B (tal cual), 0,3 kg/ton de ER-9560RS y 0,9 kg/ton de FS2185,
- 3) 9 kg/ton EXP 677-7B (tal cual), 0,3 kg/ton de ER-9560RS y 0,9 kg/ton de FS2185,
- 4) 4,5 kg/ton EXP 677-14B (tal cual), 0,3 kg/ton de ER-9560RS y 0,9 kg/ton de FS2185,
- 5) 9 kg/ton EXP 677-14B (tal cual), 0,3 kg/ton de ER-9560RS y 0,9 kg/ton de FS2185.

Se prepararon hojas de prueba tal como se describe anteriormente en los métodos de prueba. Los valores L se determinan a partir de las hojas de prueba coloreadas obtenidas mediante un espectrofotómetro colorimétrico. El espectrofotómetro colorimétrico utiliza una fuente de luz para iluminar la muestra a medir. La señal de la muestra se dirige a una matriz de diodos, que mide la cantidad de luz en cada longitud de onda. La luz reflejada por el objeto pasa a una rejilla que la descompone en sus componentes espectrales. Los datos espectrales se envían al procesador donde se multiplican con tablas de observador e iluminantes seleccionados por el usuario para obtener los valores de color X, Y, Z de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE). Las escalas CIE L\*, a\*, b\* se derivan matemáticamente de los valores CIE X, Y, Z, y la recomendación actual de la CIE es utilizar L\*, a\*, b\*. El valor CIE L\* se mide en una escala de 0 a 100, siendo 0 negro y 100 blanco. Se utiliza la siguiente fórmula para determinar el valor L\*:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16,$$

donde Y es el valor CIE Y, e  $Y_n$  es el valor CIE Y del punto blanco de referencia (Y normalizado).

Los resultados se presentan en la figura 4. Según los valores L de esas hojas de prueba de colores intensos medidos por el espectrofotómetro, hubo una fuerte correlación positiva entre los polímeros catiónicos en emulsión y la reducción del valor L. Se calcularon los valores  $\Delta L$  restando al valor L de cada condición de prueba los valores de los controles. La caída de un punto en el valor L de la hoja de prueba indica un aumento de más del 10 % en la retención total de colorante (equivalente a un ahorro de 29,5 kg/tonelada de colorante para lograr el mismo tono objetivo). Ambos polímeros en emulsión 677-7B y 677-14B con 30 % y 40 % de monómero Q9 en dosis más bajas proporcionaron resultados prometedores y aumentaron la retención de colorante en un 10 %.

**Ejemplo 5: Reducción del peso molecular del polímero catiónico en emulsión y del grado de ramificación del polímero para aumentar las eficiencias del tratamiento de fijación de trozos de papel desechado recubierto**

En este ejemplo, se sintetiza una serie de muestras de emulsión de poliacrilamida Q9 al 25% en moles mediante un proceso de polimerización en emulsión inversa tal como se describe con más detalle anteriormente al comienzo de la parte experimental ("preparación de polímeros"). Los pesos moleculares de la emulsión resultante disminuyen al aumentar el contenido de hipofosfito de sodio (agente de transferencia de cadena) en las formulaciones de EPAM con 25 % en moles del monómero catiónico Q9. Las siguientes cuatro emulsiones poliméricas presentadas en la tabla 2 se sintetizan con varios niveles de hipofosfito de sodio para apuntar a diferentes pesos moleculares del polímero en emulsión (indicados por los valores de viscosidad estándar de la emulsión):

Tabla 2. Cuatro polímeros catiónicos en emulsión con diferentes pesos moleculares de polímero (con el mismo contenido de monómero Q9, de 25 % molar)

Denominación del producto	% de sólidos de polímero activo	Contenido de hipofosfito de sodio respecto del peso total de monómeros, ppm	VE (mPas)	Tasa de inversión de la emulsión a partir de la pendiente Anton Paar del torque frente al tiempo de inversión
646-99A	38	50	4,0	4,9
646-99B	38	100	3,1	6,1
646-99C	38	200	2,4	6,5
646-99D	38	400	1,9	6,8

Los efectos de los polímeros en emulsión sobre el tratamiento de trozos de papel desechado recubierto se presentan en la figura 5 (los resultados de la turbidez y el análisis Kemira Flyto). En la figura, las cantidades de dosificación se dan en libras/tonelada.

La EPAM (646-99A) muestra una menor reducción general de partículas y coloidal y una alta turbidez. Esto indica una baja retención general de material coloidal y en partículas dentro del sistema.

Las dos EPAM con valores de VE más bajos (646-99C y 646-99D) muestran el valor más alto para la reducción del recuento de partículas y la reducción del recuento coloidal. También tienen valores de turbidez más bajos, lo que indica una buena retención general. La retención coloidal es una medida de la cantidad de alquitrán de madera y alquitrán blanco que se fijan dentro de un sistema coloidal. Las dos muestras de VE más baja (646-99C y 646-99D) produjeron tasas de inversión de emulsión más altas que la 636-99A.

**Ejemplo 6: Reducción del peso molecular del polímero en emulsión catiónico y aumento del grado de ramificación del polímero para lograr mejores eficiencias en el tratamiento de fijación de trozos de papel desechado recubierto**

Se estudió la eficacia de los polímeros catiónicos en emulsión ramificados según la invención en el tratamiento de fijación de trozos de papel desechado recubierto. Los polímeros en emulsión se presentan en la tabla 3. Todos los polímeros en emulsión catiónicos ramificados se sintetizan usando 30% en moles de monómero catiónico Q9 (cloruro de acrilolioxietiltrimetilamonio) con diferentes grados de ramificación del polímero. El proceso de polimerización se describe con más detalle anteriormente al comienzo de la parte experimental ("preparación de polímeros").

Tabla 3.

Denominación del producto	% de sólidos de polímero activo	Grado de ramificación del polímero según los valores de índice indicados	VE (mPas)	Tasa de inversión de la emulsión a partir de la pendiente Anton Paar del torque frente al tiempo de inversión
667-1A	40	108	2,88	5,8
667-1B	40	109	3,18	5,9
667-1C	40	190	2,59	5,5
667-1D	40	122	2,82	5,7

Los resultados del análisis de turbidez y Kemira Flyto se presentan en la figura 6. En la figura, las cantidades de dosificación se dan en libras/tonelada.

- 5 Los pesos moleculares (medidos mediante la VE) y el grado de ramificación polimérica de los polímeros en emulsión son ambos características para lograr buenas eficiencias en el tratamiento de fijación de trozos de papel desechado recubierto.

10 El polímero en emulsión 667-1C según la presente invención da como resultados la reducción global de partículas y la reducción coloidal más altas y la turbidez más baja. La retención coloidal es una medida de la cantidad de alquitrán de madera y alquitrán blanco que se fijan dentro de un sistema coloidal.

Los polímeros de ayuda a la retención catiónicos convencionales con un valor de VE >4,5 mPas no se pueden usar en tales niveles de dosificación porque destruirían las formaciones laminares.

#### Ejemplo 7: Reducción del almidón residual en pasta de papel mixta de residuos de oficina (MOW)

15 La aplicación de agentes fijadores a fibras recuperadas de MOW (residuos mixtos de oficina) suele ser un enfoque para reducir el almidón residual en el sistema y, en última instancia, para reducir los niveles generales de la DBO del agua que se vierte del molino de papel. El almidón residual se mide utilizando una técnica de tinción con reactivo de yoduro de potasio/yodo para cuantificar el contenido de amilosa en el filtrado de una disolución madre después del tratamiento con los productos químicos del proceso.

20 En este ejemplo, la fibra de MOW se fabrica a partir de diversas fuentes de papel de copia de oficina. La pasta de fibra de MOW batida final tenía una consistencia del 4,0% y un pH de 8,3. Se prueban dos emulsiones poliméricas según la presente invención como agentes fijadores frente al producto de poliacrilamida en dispersión comercial Fennosil ES-325 (Kemira Oyj) tal como se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Dos polímeros catiónicos en emulsión frente a Fennosil ES-325 (Kemira Oyj)

Denominación del producto	Grado de ramificación del polímero según los valores de índice indicados	VE, mPas	Contenido de Q9, % en moles
667-1A	108	2,88	30
667-1B	109	3,18	30
ES325	lineal	3,70	10

- 25 Los resultados se presentan en la figura 7.

El polímero en emulsión 667-1B según la presente invención, como el mejor agente fijador a un nivel de dosificación de 0,227 kg/tonelada (en la figura 0,5 lb/ton), logró una reducción del 28 % en la cantidad de almidón residual para el material reciclado MOW con una consistencia del 4 %.

**Ejemplo 8: Reducción del almidón residual y reducción de partículas hidrófobas y coloidales en material de trozos de papel desechado recubierto**

5 El almidón se recircula en el material procedente de papel desechado a partir de las formulaciones de recubrimiento utilizadas en las calidades recubiertas y puede contribuir a la DBO en el circuito de aguas blancas. Si el almidón se puede fijar a la matriz de fibra, el sistema global estará más limpio. En los trozos de papel desechado recubierto hay otros materiales hidrofóbicos y coloidales que deben controlarse para evitar que se depositen. El polímero catiónico ramificado en emulsión según la presente invención es útil para fijar a la fibra tanto el almidón residual como el material en partículas hidrófobo y coloidal, dejando un sistema general más limpio.

10 En este ejemplo, el material procedente de papel desechado revestido se suministró con una consistencia de aproximadamente el 4 % y se trató con fijadores de control de papel desechado convencionales (FennoFix 501 (Kemira Oyj), Fennosil ES-325 (Kemira Oyj) y E-4737 (Kemira Oyj), y AxFix 210 (AxChem)) frente a tres polímeros catiónicos ramificados en emulsión en un entorno de bajo cizallamiento. El filtrado se recogió y se analizó en cuanto a su turbidez, su contenido de almidón residual y el recuento de partículas y la reducción de tamaño (análisis Kemira Flyto).

Tabla 5. Fijadores convencionales frente a tres polímeros catiónicos ramificados en emulsión

Producto	Descripción del polímero	% de sólidos de polímero activo	VE mPas	Índice de ramificación del polímero
AxFix210 (AxChem)	20 % en moles de Q9, EPAM lineal	35	3,8	58
Fenno Fix 501	Disolución de poliamina con carga catiónica de 6,5 meq/g	50	N / A	N / A
ES325	10 % en moles de Q9, Dis-PAM lineal	20	3,7	N / A
Kemira E-4737	10 % en moles de Q9, EPAM lineal	33	2,7	98
667-1A	30 % en moles de Q9 EPAM estructurado de inversión rápida	38,3	2,88	108
667-1B	30 % en moles de Q9 EPAM estructurado de inversión rápida	38,3	3,18	109
667-1C	30 % en moles de Q9 EPAM estructurado de inversión rápida	38,3	2,42	157

15 Los resultados se presentan en las figuras 8-10. El polímero en emulsión 667-1A demostró ser el mejor para limpiar el filtrado general, con una reducción del 85,9 % en la turbidez a 2,27 kg/tonelada (en la figura, 5 lb/ton) según la dosis percibida.

20 El polímero en emulsión 667-1A también demostró ser el mejor para el control del almidón residual, seguido de cerca por los polímeros en emulsión 667-7C y 667-1B. A 2,27 kg/tonelada (en la figura 5, lb/ton) como dosis percibida, el 667-1A logró una reducción del 27,0 % en la cantidad de almidón residual en el filtrado.

25 El polímero en emulsión 667-1B proporciona los mejores resultados en cuanto a la reducción de las partículas hidrofóbicas totales (PH) y coloidales sin crear aglomerados de material hidrofóbico. Las cantidades crecientes de aglomerados hidrófobos conducen a problemas con depósitos en la máquina papelerera. La capacidad del 667-1B para controlar el material hidrofóbico y coloidal sin producir aglomerados lo hace particularmente útil en el tratamiento de trozos de papel desechado recubierto cuando se añade pasta espesa..

30 Se evaluó el rendimiento de los polímeros de tratamiento del papel desechado recubierto basándose en el control de la turbidez, el impacto del almidón residual, la reducción total de partículas hidrofóbicas y coloidales y el aumento del tamaño de las partículas de aglomerados hidrofóbicos. Los polímeros se clasificaron según su rendimiento en todos los criterios y se muestran en la tabla 6 que va a continuación. El polímero en emulsión 667-1A según la presente invención es el mejor polímero globalmente para aplicaciones de trozos de papel desechado revestido, seguido de cerca por el polímero en emulsión 667-1B. En la Figura 10, las cantidades de dosificación se dan en libras/tonelada.

Tabla 6. Rendimiento de los polímeros en su aplicación a trozos de papel desechado recubierto (1 = el mejor; 7 = el peor)

	Turbidez	Almidón residual	Reducción de todas las partículas	Reducción de partículas PH	Reducción de partículas de agregados PH	Reducción de partículas coloidales	Aumento del tamaño de agregados PH	Puntuación total
1	667-1A	667-1A	FFix 501	FFix 501	667-1B	667-1B	667-7C	667-1A (2,14)
2	E-4737	667-7C	667-1A	667-1A	ES 325	667-1A	FFix 501	667-1B (2,57)
3	667-1B	667-1B	667-1B	667-1B	667-7C	FFix 501	667-1A	FFix 501 (3,00)
4	FFix 501	FFix 501	E-4737	E-4737	667-1A	E-4737	667-1B	667-7C (4,14)
5	667-7C	AxFix 201	667-7C	AxFix 201	E-4737	AxFix 201	E-4737	E-4737 (4,43)
6	AxFix 201	ES 325	AxFix 201	667-7C	FFix 501	ES 325	ES 325	AxFix 201 (5,86)
7	ES 325	E-4737	ES 325	ES 325	AxFix 201	667-7C	AxFix 201	ES 325 (5,86)

**Ejemplo 9: Efecto sobre las tasas de deshidratación en aplicaciones a material de trozos de papel desechado recubierto**

5

El polímero en emulsión según la presente invención sintetizado usando 30% en moles de monómero catiónico Q9 (cloruro de acrililoxiethyltrimetilamonio) y que tiene una VE de 1,7 mPas se probó recientemente como espesante de material de trozos de papel desechado recubierto. El trabajo se realizó in situ en el molino papelerero. El molino prepara una pasta con los trozos de papel desechado con una consistencia del 4% y luego los deshidrata hasta el 10% para aumentar la capacidad en la caja de restos de alta densidad. El proceso de eliminación de agua requiere mucha energía y tiempo. Se probó el uso del polímero en emulsión según la presente invención para mejorar la tasa de deshidratación. El polímero de la invención se añadió al agua de dilución antes de su mezcla con la pasta de consistencia del 4% en una dosis de 200-350 gramos/tonelada seca de pasta de papel (10-20 ppm en una relación vol/vol). Una prueba que utilizaba el polímero según la invención para mejorar las tasas de deshidratación de material procedente de trozos de papel desechado tuvo mucho éxito, proporcionando un aumento de producción (velocidad) del 25 % con la invención, lo cual se confirmó en el laboratorio con pruebas de DDA. El material procedente de trozos de papel desechado espesado que contiene el polímero según la presente invención también contribuiría con una carga catiónica residual al sistema del extremo húmedo y aumentaría la retención y el drenaje de la máquina papelerera (CPAM, APAM y bentonita).

10

15

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de papel o cartón, en el que se forma una red de fibras a partir de una suspensión acuosa de fibras, comprendiendo el método:
- 5                   - proporcionar una suspensión acuosa de fibras, que comprende al menos un 50 % en peso de material de fibra reciclado y/o trozos de papel desechado recubierto, tomando como base el papel o cartón seco,
- opcionalmente, diluir la suspensión acuosa de fibras,
- suministrar la suspensión acuosa de fibras a una caja de entrada, drenar la suspensión acuosa de fibras sobre un tamiz de alambre para formar una red fibrosa húmeda, y
- prensar y secar la banda fibrosa húmeda para obtener una banda de papel o cartón,
- 10 en donde se añade una disolución invertida de polímero catiónico en emulsión a la suspensión de fibras que tiene una consistencia superior a 20 g/l antes de suministrar la suspensión de fibras a una caja de entrada, disolución invertida que tiene una viscosidad volumétrica de 50-150 mPas a una concentración de polímero catiónico de 0,2% en peso y cuya disolución invertida comprende un polímero en emulsión catiónico invertido en una disolución acuosa, dicho polímero en emulsión catiónico tiene una viscosidad estándar de 1,5-3,5 mPas, medida con un viscosímetro Brookfield con adaptador UL a 25°C en una disolución de polímero al 0,1% en peso en NaCl 1 M y dicho polímero catiónico en emulsión se obtiene mediante polimerización en emulsión en fase inversa de una mezcla de monómeros que comprende monómeros etilénicamente insaturados no iónicos, 20 -40 % en moles de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados y como máximo 50 ppm de un agente reticulante, en presencia de un agente de transferencia de cadena, en donde el polímero catiónico está ramificado o no ramificado.
- 15
- 20 2. El método según la reivindicación 1, en el que la carga neta catiónica del polímero catiónico está en el intervalo de 1,1-4,5 meq/g (seco), preferiblemente 1,5-4,5 meq/g (seco), y más preferiblemente 3,5-4,5 meq/g (seco), a pH 7.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que la emulsión de fase inversa de polímero catiónico tiene una viscosidad estándar de 1,7-3,3 mPas, preferiblemente 1,7-3,0 mPas, más preferiblemente 1,7-2,5 mPas e incluso más preferiblemente 1,7-2,0 medida con un viscosímetro Brookfield con adaptador UL a 25 °C en una disolución de polímero al 0,1 % en peso en NaCl 1 M.
- 25
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad del agente reticulante está preferiblemente en el intervalo de 5-30 ppm.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros catiónicos incluyen uno o más seleccionados entre: cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC); cloruro de acrilóloxietiltrimetilamonio; metacrilatos de compuestos N,N-dialquilaminoalquilo; y cuaternarios y sales de los mismos, tales como sal de cloruro de metilo de N,N-dimetilaminoetilacrilato; monómeros de N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas; y sus sales y cuaternarios, tales como N,N-dialquilaminoetilacrilamidas; cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio; 1-metacrilóil-4-metilpiperazina y similares.
- 30
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros no iónicos incluyen uno o más seleccionados entre acrilamida; metacrilamida; N-alquilacrilamidas, tales como N-metilacrilamida, N,N-dialquilacrilamidas, tales como N,N-dimetilacrilamida; acrilato de metilo; metacrilato de metilo; acrilonitrilo; N-vinilmetilacetamida o formamida; acetato de N-vinilo o vinilpirrolidona y similares.
- 35
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de fibras comprende al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 70 % en peso, o más preferentemente al menos un 80 % en peso o un 100 % en peso, de material de fibra reciclado y /o trozos de papel desechado recubierto, respecto de la cantidad de papel o cartón seco.
- 40
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha disolución invertida se añade a una suspensión de fibras que tiene una consistencia superior a 30 g/l.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte de la disolución invertida se añade a una suspensión de fibras que tiene una consistencia inferior a 20 g/l.
- 45
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha disolución invertida se añade a la suspensión de fibras antes del lavado y/o limpieza y/o espesamiento de la suspensión de fibras.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha disolución invertida se añade a una suspensión de fibras que tiene una consistencia superior a 20 g/l en una cantidad de 0,9-2,72 o 1,36-2,72 kg (tal cual)/tonelada de papel o cartón producido.
- 50

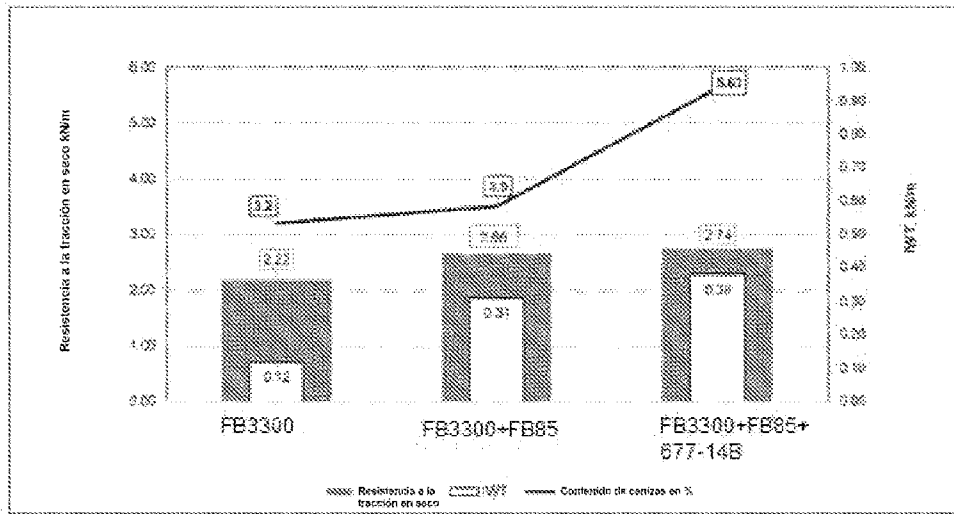


Fig. 1

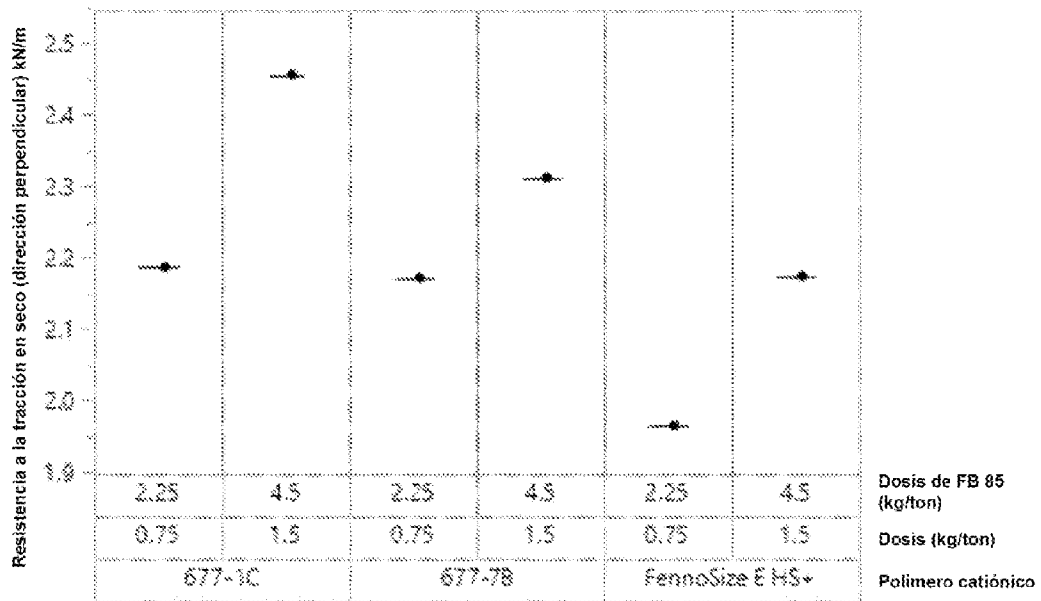


Fig. 2

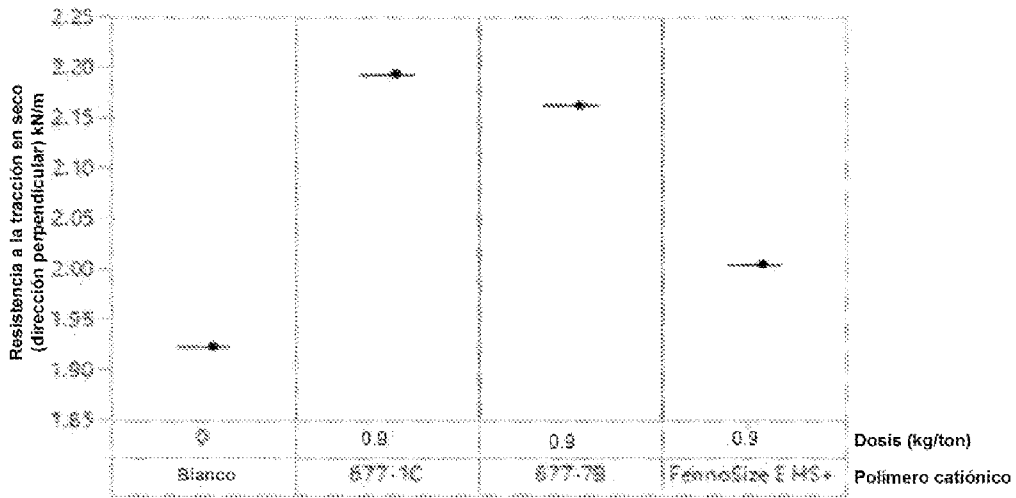


Fig. 3

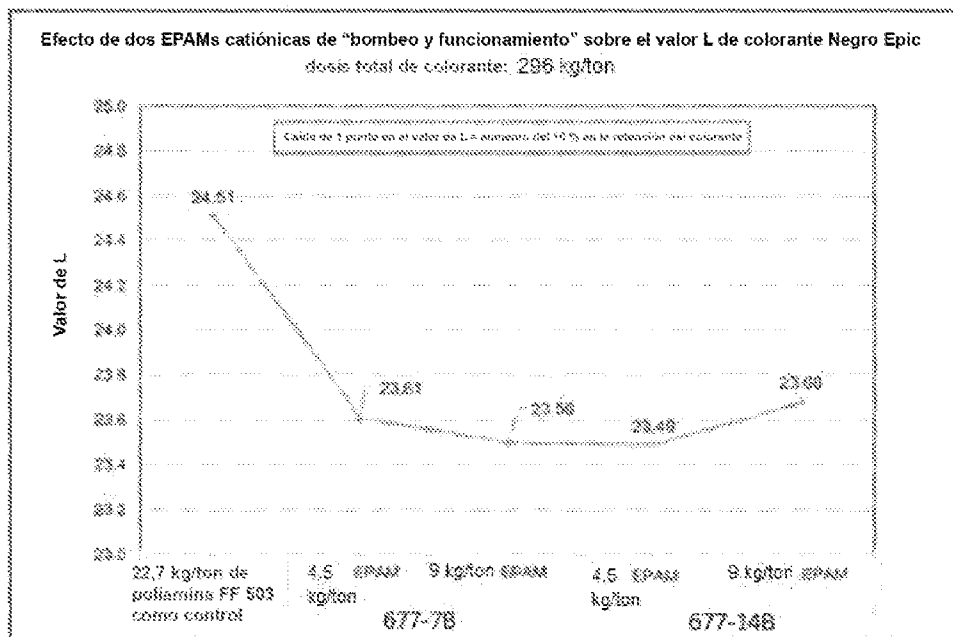


Fig. 4

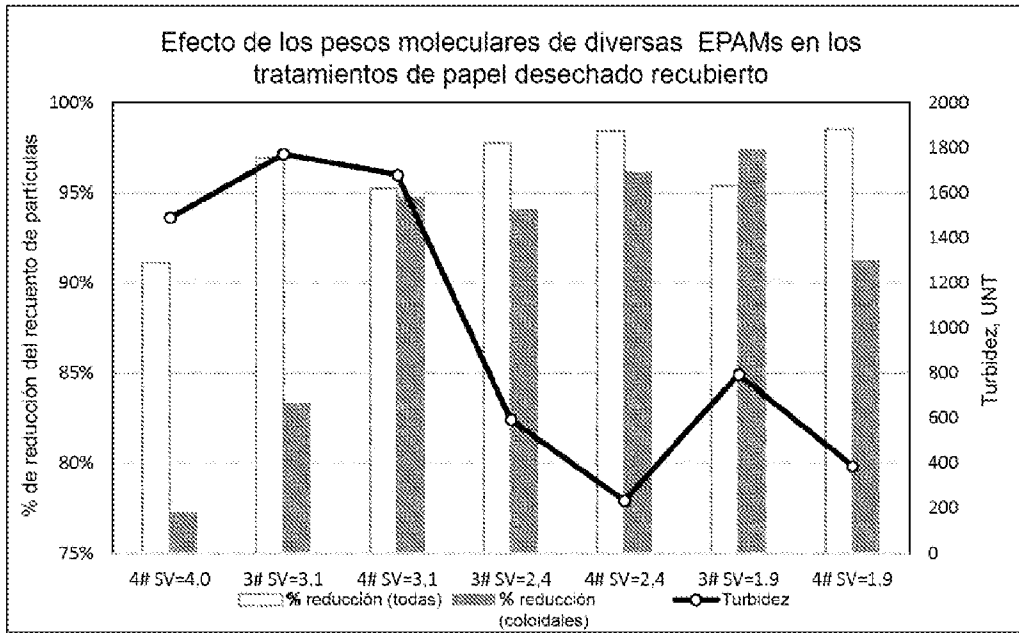


Fig. 5

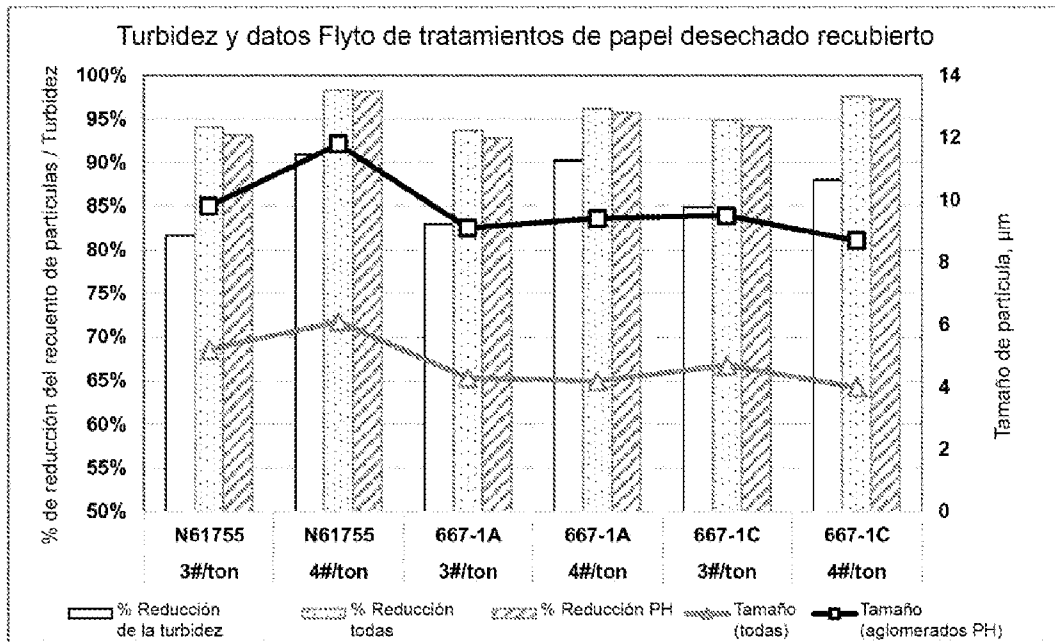


Fig. 6

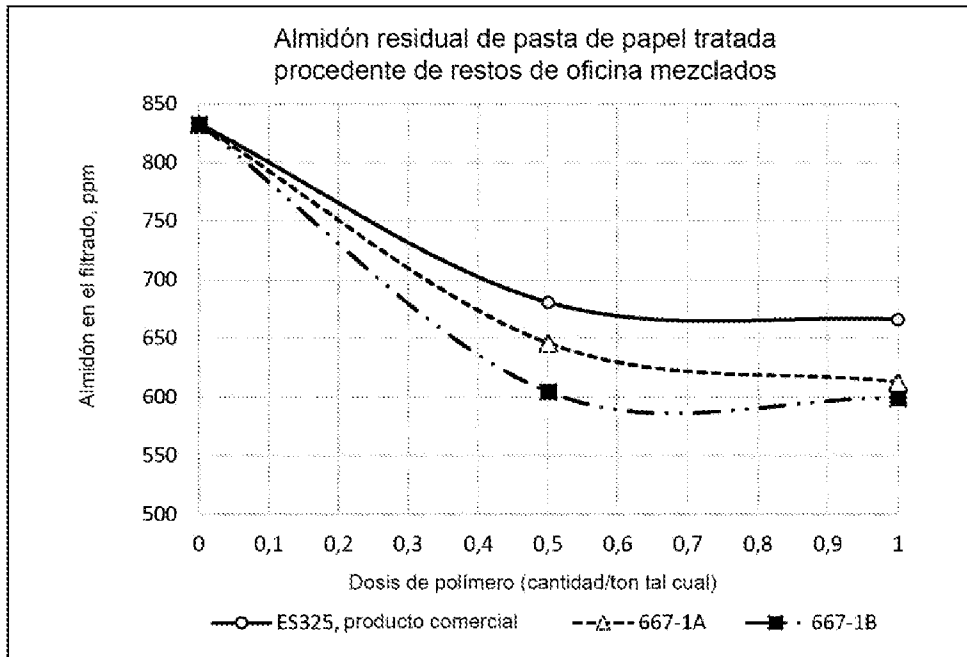


Fig. 7

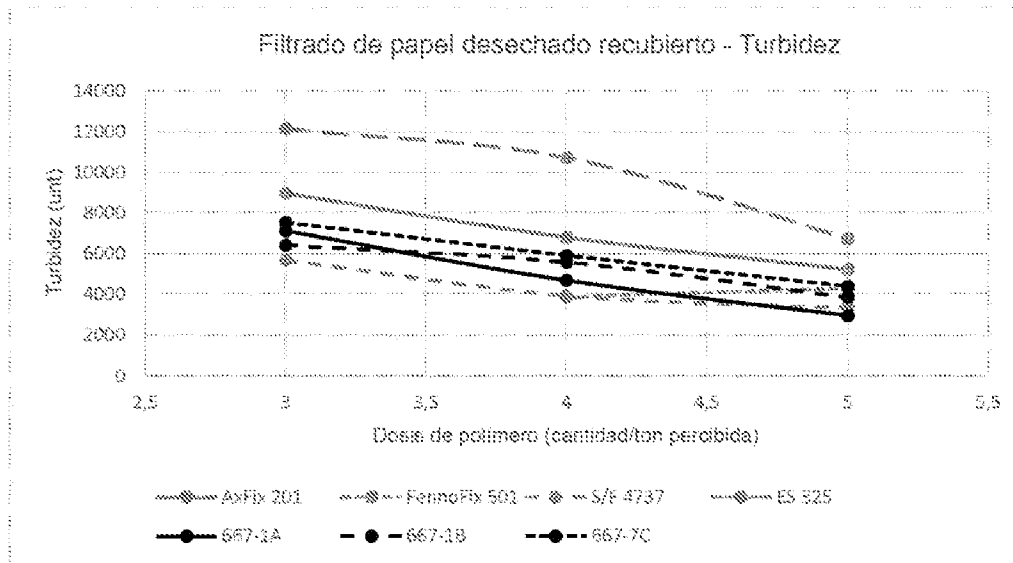


Fig. 8

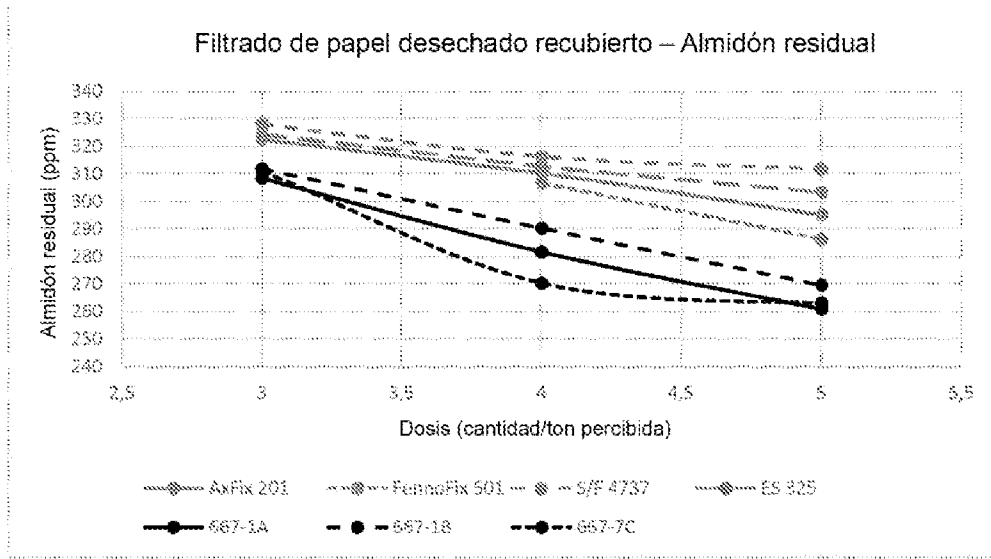


Fig. 9

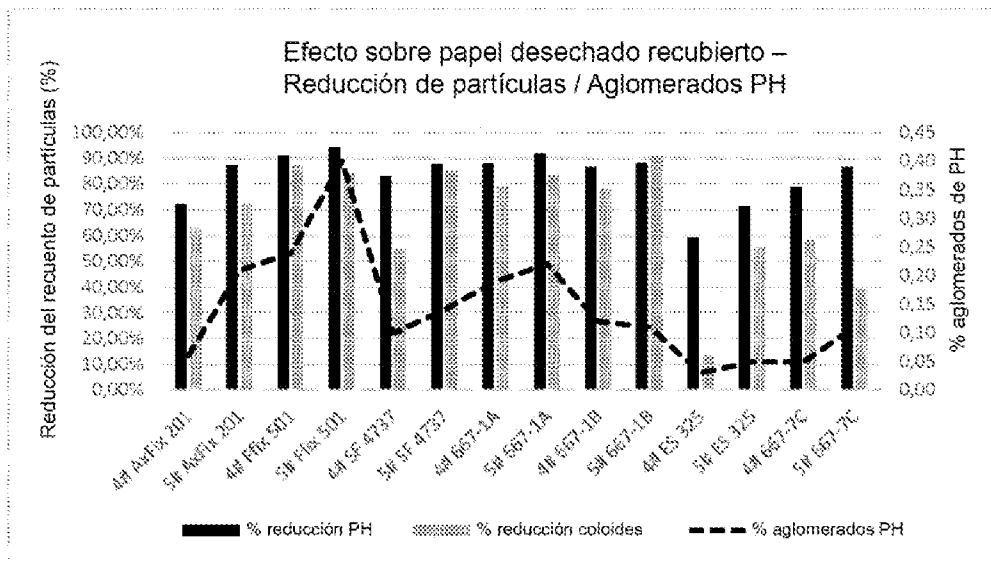


Fig. 10