

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 384**

51 Int. Cl.:

D21H 17/44 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

D21H 17/56 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 23/14 (2006.01)

D21H 23/16 (2006.01)

D21H 23/18 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013** PCT/EP2013/053696

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** WO13127731

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013** E 13705801 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **15.05.2024** EP 2820189

54 Título: **Proceso para la fabricación de papel y cartón**

30 Prioridad:

01.03.2012 US 201261605221 P
01.03.2012 EP 12157692

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
18.10.2024

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

GRAY, CHRISTOPHER ALAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 663 384 T5

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de papel y cartón

La presente invención se relaciona con un método para la fabricación de papel y cartón a partir de una suspensión celulósica, que emplea un novedoso sistema de retención.

- 5 Es bien conocido para fabricar papel mediante un proceso que comprende flocular un material delgado celulósico mediante la adición de un auxiliar de retención polimérico y luego drenar la suspensión floculada a través de una criba móvil (a menudo denominado alambre de máquina) y luego formar una lámina húmeda, que luego se seca.
- 10 Con el fin de aumentar la producción de papel, muchas máquinas modernas de fabricación de papel operan a velocidades más altas. Como una consecuencia del aumento de la velocidad de la máquina, se ha puesto un gran énfasis en los sistemas de drenaje y retención que proporcionan un mayor drenaje. Sin embargo, se sabe que el aumento del peso molecular de un auxiliar de retención polimérica que se añade inmediatamente antes del drenaje tenderá a aumentar la tasa de drenaje pero daña la formación. Es difícil obtener el equilibrio óptimo de retención, drenaje, secado y formación añadiendo un único auxiliar de retención polimérico y, por lo tanto,
- 15 es una práctica común añadir dos materiales separados en secuencia.
- El documento EP-A-235893 proporciona un proceso en el que se aplica un polímero catiónico sustancialmente lineal soluble en agua al material de fabricación de papel antes de una etapa de cizallamiento y luego se flocula nuevamente introduciendo bentonita después de esa etapa de cizallamiento. Este proceso proporciona un drenaje mejorado y también una buena formación y retención. Este proceso que es comercializado por BASF
- 20 bajo el Hydrocol® (marca comercial) ha demostrado ser exitoso durante más de dos décadas.
- Este sistema de fabricación de papel Hydrocol® (marca registrada) es un sistema de micropartículas muy eficiente para una amplia gama de tipos de papel, que incluyen papel delgado, cartón recubierto y producción de cajas de cartón plegables. Los beneficios de este sistema incluyen altos niveles de retención, buen drenaje, buena formación, buena limpieza de la máquina, buen funcionamiento y un sistema rentable.
- 25 Posteriormente, se han hecho varios intentos para proporcionar variaciones sobre este tema haciendo modificaciones menores a uno o más de los componentes.
- El documento EP-A-335575 divulga un proceso de este tipo en el que se agrega un polímero principal seleccionado de almidón catiónico y polímero catiónico soluble en agua de alto peso molecular a una suspensión celulósica después de lo cual la suspensión pasa a través de una o más etapas de cizallamiento
- 30 seguido de la adición de material inorgánico seleccionado de bentonita y sílice coloidal. En este sistema, se agrega un polímero catiónico de bajo peso molecular en la suspensión antes de la adición del polímero principal. Se indica que el polímero de bajo peso molecular usualmente tiene un peso molecular por debajo de 500,000 y usualmente por encima de 50,000, a menudo por encima de 100,000. Los polímeros catiónicos de bajo peso molecular sugeridos incluyen polietilenimina, poliaminas, polímeros de dicianidamidas-formaldehído, polímeros
- 35 y copolímeros de cloruro de dialil dimetil amonio, de dialquil amino alquil (met) acrilatos y de dialquil amino alquil (met) acrilamidas (ambas generalmente como adición de ácido o sales de amonio cuaternario). Se dijo que el proceso mejora los procesos en los que hay una gran cantidad de niveles o procesos con una alta demanda catiónica.
- Un desarrollo adicional de este tipo de proceso se divulgó posteriormente en el documento EP-A-910701 en el que dos polímeros catiónicos diferentes solubles en agua o añadidos en sucesión a pulpas seguido de someter las pulpas a al menos una etapa de cizallamiento seguido de la adición de bentonita, sílice coloidal o arcilla. Específicamente, se agregan polietileniminas que tienen una masa molar de más de 500,000 o polímeros que contienen grupos vinilamina que tienen una masa molar de entre 5000 y 3 millones a la pulpa y luego poliacrilamidas catiónicas de alto peso molecular.
- 40 El documento EP-A-752496 divulga un proceso de fabricación de papel en el que un polímero catiónico de bajo peso molecular que tiene un peso molecular inferior a 700,000 y un polímero catiónico y/o anfotérico de alto peso molecular se añaden simultáneamente al material delgado con partículas inorgánicas aniónicas tales como sílice o bentonita siendo dosificado en la suspensión de material delgada. El polímero catiónico de bajo peso molecular incluye polietilenimina y polivinilamina. Los polímeros generalmente se agregan por separado,
- 45 aunque se indica que los dos polímeros catiónicos se pueden agregar como una mezcla. También se indica que los polímeros pueden agregarse antes de una etapa de cizallamiento, aunque los puntos de adición exactos no están indicados. Se afirma que este proceso da como resultado un drenaje y/o retención mejorados en comparación con los procesos en los que el polímero catiónico o anfotérico de alto peso molecular se usa solo junto con partículas inorgánicas aniónicas.
- 50 El documento US 6103065 divulga un proceso de fabricación de papel que incluye la adición a un material de papel después del último punto de alto cizallamiento de al menos un polímero catiónico de alta densidad de carga de peso molecular entre 100,000 y 2 millones con una densidad de carga superior a 4 meq/g y ya sea
- 55

- añadiendo posteriormente al menos un polímero que tiene un peso molecular superior a 2 millones con una densidad de carga inferior a 4 meq/g. Después de los dos polímeros, una arcilla hinchable de bentonita se agrega al material. El polímero de alta densidad de carga puede ser homopolímeros o copolímeros de polietilenimina o polímeros producidos a partir de vinil aminas. Este documento indica que el proceso mejora los programas de bentonita convencionales al emplear menos polímero y mejorar la deshidratación de la sección de prensa, lo que aumenta los sólidos que entran en los secadores, que reducen así los requisitos de secado. Sin embargo, este proceso puede a veces sufrir la desventaja cuando se fabrica papel delgado de tendencia amarillenta.
- El documento US 7306701 pretende proporcionar un proceso de fabricación de papel mejorado adicionalmente y, en particular, uno en el que se evita la tendencia al amarillamiento antes mencionada. El proceso divulgado empleó un proceso para fabricar papel, cartón o cartulina que implicaba cizallar un material de papel y luego la adición de un sistema de micropartículas que comprende un polímero catiónico y un componente inorgánico finamente dividido, tal como bentonita, al material de papel. Tanto el polímero catiónico como el componente inorgánico finamente dividido se agregan después de la última etapa de corte y antes de la caja de entrada. El proceso requiere además que el sistema de micropartículas está libre de uno o más polímeros que tienen una densidad de carga de más de 4 meq/g.
- En la producción de papel, cartón y cartulina, a pesar de todos los desarrollos antes mencionados, la velocidad de la máquina puede verse limitada por la cantidad de agua retenida en la red de fibra después de la sección de prensa cuando la máquina usa la energía máxima de secado. La retención de fibra y partículas de relleno también es limitada cuando se usan sistemas estándar de retención y auxiliar de drenaje (RDA) debido a los posibles problemas de calidad del papel. El rendimiento de retención y deshidratación se puede mejorar mediante el uso de altas adiciones de productos químicos RDA estándar tales como poliácridamida y bentonita. Sin embargo, las adiciones más altas de estos productos químicos pueden tener un impacto negativo en las propiedades físicas de la hoja de papel, como la formación, la resistencia y las propiedades ópticas.
- Sería deseable proporcionar un proceso en el que la desventaja antes mencionada de la velocidad de máquina limitada se supere sin impactar en las propiedades físicas de la hoja de papel.
- Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, proporcionamos un proceso de fabricación de papel, cartón o cartulina en el que se proporciona un material delgado celulósico y se somete a una o más etapas de cizallamiento y luego se drena en una criba móvil para formar una lámina que se seca, en el que el proceso emplea un sistema de tratamiento que se aplica al material delgado, donde dicho sistema de tratamiento comprende como componentes,
- a) un polímero catiónico orgánico de densidad de carga de al menos 3.0 meq/g con una masa molar Mw de **750,000 Daltons** hasta 3 millones de Daltons,
 - b) un polímero catiónico que tiene una masa molar promedio Mw de al menos 500,000 Daltons y una densidad de carga que no excede 4.0 meq/g;
 - c) un material en micropartículas;
- en el cual los componentes (b) y (c) se agregan al material delgado celulósico después de la última etapa de cizallamiento antes de que la caja de entrada y el componente (a) se agreguen al material delgado celulósico antes de la última etapa de corte.
- Se ha encontrado que la presente invención proporciona un mejor rendimiento de retención y drenaje sin impactar negativamente en las propiedades finales del papel.
- Sin limitarse a la teoría, se cree que el componente de polímero catiónico orgánico (a) provoca una agregación inicial de los sólidos celulósicos y otros componentes del material en el material fino principalmente mediante neutralización de carga. Este material fino tratado pasa a través de la última etapa de cizallamiento antes de la caja de cabeza que genera alguna alteración de los agregados que puede mejorar los efectos del componente (b) de polímero catiónico y el componente (c) de material en micropartículas.
- De acuerdo con la presente invención, el material delgado, que a menudo se denomina suspensión celulósica de material delgado, puede proporcionarse formando primero una suspensión de material celulósico grueso habitualmente a partir de al menos un componente de material celulósico seguido de dilución del material grueso con agua de dilución. Deseablemente, el material delgado puede tener una concentración de entre 0.01% hasta máximo 2%, 2.5% o en algunos casos incluso 3%, en base al peso seco de sólidos sobre el peso total de material delgado. A menudo, la concentración puede ser de al menos 0.05% o incluso al menos 0.1%. Con frecuencia, la concentración del material delgado puede ser al menos del 0.2% o al menos 0.5% y, en algunos casos, puede ser al menos 1%.
- El material delgado puede contener otros componentes tales como rellenos, agentes blanqueadores, agentes de brillo óptico, colorantes, etc.

La suspensión de material delgado celulósico puede contener fibra mecánica. Por fibra mecánica se hace referencia a que la suspensión celulósica comprende pulpa mecánica, que indica cualquier pulpa de madera fabricada total o parcialmente por un proceso mecánico, que incluye madera molida de piedra (SGW), madera molida presurizada (PGW), pulpa termomecánica (TMP), pulpa quimiotermomecánica (CTMP) o pulpa quimiotermomecánica blanqueada (BCTMP). Los grados de papel mecánico contienen diferentes cantidades de pulpa mecánica, que generalmente se incluye para proporcionar las propiedades ópticas y mecánicas deseadas. En algunos casos, la pulpa usada para fabricar el papel relleno puede estar formada completamente por una o más de las pulpas mecánicas antes mencionadas. Además de pulpas mecánicas, a menudo se incluyen otras pulpas en la suspensión celulósica. Típicamente, las otras pulpas pueden formar al menos 10% en peso del contenido total de fibra. Estas otras pulpas incluidas en la receta del papel incluyen pulpa destintada y pulpa de sulfato (a menudo denominada pulpa kraft).

La suspensión de material delgado también puede contener relleno. El relleno puede ser cualquier material de relleno usado tradicionalmente. Por ejemplo, el relleno puede ser arcilla tal como caolín, o el relleno puede ser un carbonato de calcio que puede ser carbonato de calcio triturado o en particular carbonato de calcio precipitado, o puede preferirse usar dióxido de titanio como material de relleno. Los ejemplos de otros materiales de relleno también incluyen rellenos poliméricos sintéticos.

Generalmente, un material celulósico que comprende cantidades sustanciales de relleno es más difícil de flocular. Esto es particularmente cierto de los rellenos de tamaño de partícula muy delgado, como el carbonato de calcio precipitado. Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, proporcionamos un proceso para fabricar papel lleno. El material de fabricación de papel puede comprender cualquier cantidad adecuada de relleno. Generalmente, la suspensión celulósica comprende al menos 5% en peso de material de relleno. Típicamente, la suspensión celulósica comprende hasta 40% de relleno, preferiblemente entre 10% y 40% de relleno. Deseablemente, la hoja final de papel o cartón comprende hasta 40% en peso de relleno. En una forma alternativa de la forma de la invención proporcionamos un proceso de preparación de papel o cartón a partir de una suspensión de material celulósico que está sustancialmente libre de rellenos.

En un proceso de fabricación de papel o cartón, pueden haber varias etapas de cizallamiento, seleccionadas a partir de la mezcla, el bombeo y el cribado. Las etapas de cizallamiento habituales incluyen la una o más bombas de ventilador o la una o más cribas de presión. Normalmente, la etapa de cizallamiento final suele ser una criba de presión. Después de esta etapa de cizallamiento final, el material delgado puede alimentarse típicamente en una caja de entrada o en una caja de flujo constante que entrega el material delgado en la criba móvil a menudo denominado alambre de máquina.

El componente de polímero catiónico orgánico (a) que tiene una densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo puede ser uno cualquiera de una serie de tipos de polímeros catiónicos. Se puede seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en polietileniminas, poliaminas, polivinilaminas, polivinilcarboxamidas parcialmente hidrolizadas, polímeros de cloruro de dialil dimetil amonio, poliacrilamidas catiónicas y poliacrilatos catiónicos.

La masa molar del componente (a) de polímero catiónico orgánico puede ser tan alta como 3,000,000 Da, pero generalmente es de hasta 2,000,000 Da o 2,500,000 Da. La masa molar es al menos 750,000 Da y a menudo puede ser de al menos 800,000 Da. Típicamente, la masa molar será de al menos 900,000 Da o incluso al menos 1,000,000 Da o en algunos casos al menos 1,100,000 Da. La masa molar puede estar, por ejemplo, entre 1,000,000 Da y 2,000,000 Da, por ejemplo 1,100,000 Da a 1,800,000 Da. La densidad de carga puede ser al menos 3.5 mEq por gramo o, en algunos casos, al menos 4 mEq por gramo. La densidad de carga puede ser, por ejemplo, cualquier valor superior a esto, por ejemplo, hasta 8 o 10 mEq por gramo o más. Adecuadamente, este polímero catiónico puede ser cualquiera de los polímeros generalmente descritos como polietileniminas, poliaminas, polímeros de diciandiamidas con formaldehído o incluso polímeros de adición de vinilo catiónicos. Los polímeros de adición de vinilo catiónicos típicos incluirían polímeros de monómeros etilénicamente insaturados catiónicos solubles en agua. Los monómeros insaturados etilénicamente catiónicos típicos incluyen haluro de dimetil amonio (por ejemplo, cloruro), sales de adición de ácidos o sales de amonio cuaternario de dialquil amino alquil (met) acrilatos y sales de adición de ácido o amonio cuaternario de dialquil amino alquil (met) acrilamidas. Dichos polímeros pueden ser homopolímeros de uno o más de los monómeros o copolímeros catiónicos de uno o más monómeros catiónicos con insaturación etilénica no iónica. Otros polímeros catiónicos incluyen polímeros de vinil carboxamidas, tales como N-vinil formamida, seguido de hidrólisis parcial o completa para producir unidades de vinil amina. Los polímeros preferidos se seleccionan del grupo que consiste en polímeros que contienen grupos amino, en particular polietileniminas, polietileniminas modificadas, polivinilaminas y polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas.

Las polietileniminas o polietileniminas modificadas pueden ser como se definen a continuación, incluyen los productos de condensación que contienen nitrógeno descritos en la especificación descriptiva alemana DE 24 34 816. Estos se obtienen haciendo reaccionar compuestos de poliamidoamina con derivados de óxido de polialquileño cuyos grupos hidroxilo terminales se han hecho reaccionar con epiclohidrina. Otras polietileniminas adecuadas se describen en los documentos WO 97/25367 A1, WO 94/14873 A1 y WO

94/12560 A1. Las polietileniminas o polietileniminas modificadas pueden someterse posteriormente a ultrafiltración como se describe en los documentos WO 00/67884 A1 y WO 97/23567 A1. Polietileniminas y polietileniminas modificadas adecuadas incluyen polialquileniminas, polialquilen poliaminas, poliamidoaminas, polialquilen glicol poliaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina y posteriormente reaccionan con al menos reticulantes difuncionales, y mezclas y copolímeros de los mismos

Otra categoría preferida de polímeros catiónicos de densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo incluye polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas. Más preferiblemente, estos polímeros catiónicos son homopolímeros o copolímeros de N-vinilformamida. Estos se pueden obtener polimerizando N-vinilformamida para obtener homopolímeros o copolimerizando N-vinilformamida junto con al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Las unidades de vinilformamida de estos polímeros no se hidrolizan, en contraposición a la preparación de polímeros que comprenden unidades de vinilamina. Los copolímeros pueden ser catiónicos, aniónicos o anfóteros. Los polímeros catiónicos se obtienen, por ejemplo, copolimerizando N-vinilformamida con al menos otro monómero soluble en agua etilénicamente insaturado compatible, por ejemplo acrilamida. Dichos polímeros se pueden producir, por ejemplo, en forma de solución acuosa, como un polvo, como una emulsión o dispersión de fase inversa o como una dispersión acuosa.

Se conocen polímeros que comprenden unidades de vinilformamida. Por ejemplo, el documento EP-A 0 071 050 describe polímeros básicos lineales que comprenden 90 a 10% en moles de unidades de vinilamina y 10 a 90% en moles de unidades de vinilformamida. Estos polímeros se producen polimerizando N-vinilformamida mediante el proceso de polimerización en solución en agua, el proceso de polimerización en suspensión inversa, el proceso de polimerización en emulsión de agua en aceite o el proceso de polimerización por precipitación y, en cada caso, desprendimiento parcial posterior de grupos formilo de las polivinilformamidas para formar unidades de vinilamina.

También es adecuado producir un polvo de polímero que comprende unidades de vinilformamida mediante polimerización por radicales libres de una solución acuosa de N-vinilformamida y, dado el caso, otros monómeros y secado del polímero. Típicamente, esto comprende una solución acuosa de monómero que comprende N-vinilformamida y al menos un iniciador de polimerización que se dispensa por atomización como un aerosol o se forma por gotas en la parte superior de un reactor que se puede calentar en forma de torre. Entonces el aerosol o gotas se polimerizan en una atmósfera de gas inerte para formar un sólido finamente dividido seguido de la descarga del polímero finamente dividido del reactor. Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP 1948648.

Otra forma particularmente deseable de tales poli vinil carboxamidas incluye dispersiones acuosas. Dichas dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de N-vinilcarboxamidas, se pueden caracterizar por estar sustancialmente libres de sal y que comprenden estabilizadores poliméricos aniónicos que tienen una estructura molecular similar a un peine. Las dispersiones acuosas pueden contener al menos un estabilizador polimérico que tiene una estructura molecular similar a un peine, que se obtiene por copolimerización de mezclas de monómeros que comprenden macromonómeros y que están presentes como un anión bajo las condiciones de polimerización. La estructura de los estabilizadores se puede describir, por ejemplo, como una estructura principal de hidrocarburo con grupos aniónicos y cadenas laterales de polialquilen glicol no polar. En el medio de polimerización acuoso, estos estabilizadores actúan, por ejemplo, como un estabilizador y/o como un agente de precipitación para la formación de las partículas de polímero. Estos polímeros se pueden obtener por copolimerización de mezclas de monómeros que comprenden macromonómeros, por ejemplo como se describe en el documento EP 1945683.

Las mezclas de 50 a 100% en peso de N-vinilformamida y de 0 a 50% en peso de uno o más de dichos comonómeros son adecuadas para la preparación de los polímeros de N-vinilcarboxamida solubles en agua. Las dispersiones acuosas pueden estar sustancialmente libres de sal. Aquí, "sustancialmente libre de sal" indica que cualquier cantidad de sales inorgánicas que todavía está presente en las dispersiones es muy pequeña, preferiblemente menos de aproximadamente 1% en peso, particularmente preferiblemente menos de 0.5% en peso y muy particularmente preferiblemente menos de 0.3 % en peso en total, en base en cada caso en el peso total de la dispersión acuosa. Las dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de N-vinilcarboxamidas tienen preferiblemente un alto contenido de polímero y preferiblemente comprenden polímeros que tienen masas molares altas y simultáneamente una baja viscosidad.

Los polímeros catiónicos orgánicos del componente (a) se proporcionan con frecuencia en forma de soluciones acuosas que se pueden diluir adicionalmente a una concentración apropiada. Alternativamente, los polímeros se pueden proporcionar en una forma diferente, por ejemplo agua en dispersiones acuosas, polvo grado sólido o perlas, emulsiones de fase inversa. Para tales casos, estos polímeros se pueden disolver en agua para formar soluciones acuosas. Esto se puede lograr, por ejemplo, en un dispositivo de compensación de solución de polímero adecuado. Tal equipo se describe en la técnica anterior y, por ejemplo, se comercializa por BASF bajo la marca registrada Jet Wet™.

El polímero catiónico del componente (b) puede ser un polímero catiónico adecuado que tiene una densidad de carga inferior a 4 meq/g. Adecuadamente, el polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en

poliacrilamidas catiónicas, polímeros que contienen unidades de vinil aminas, poliacrilatos catiónicos y polímeros de cloruro de dialil dimetil amonio.

Típicamente, el componente (b) polimérico catiónico puede tener una densidad de carga inferior a 3.5 mEq por gramo y usualmente por debajo de 3.0 meq/g.

5 Deseablemente, los polímeros del componente (b) pueden prepararse usando un monómero insaturado etilénicamente soluble en agua o una mezcla de monómeros insaturados etilénicamente solubles en agua en los que al menos uno de los monómeros es catiónico. Cuando los polímeros se forman a partir de más de un monómero, los otros monómeros pueden ser catiónicos o no iónicos o una mezcla. Sin embargo, se prefiere que los dos auxiliares de retención poliméricos estén formados completamente a partir de monómero catiónico o una mezcla de monómeros que contengan al menos un monómero catiónico y al menos un monómero no iónico.

10 Los monómeros catiónicos incluyen dialquilamino alquil (met) acrilatos, dialquilamino alquil (met) acrilamidas, que incluyen sales de adición ácida y de amonio cuaternario de los mismos, cloruro de dialil dimetil amonio. Los monómeros catiónicos preferidos incluyen las sales de amonio cuaternario de cloruro de metilo de dimetilamino etil acrilato y dimetil aminoetil metacrilato. Los monómeros no iónicos adecuados incluyen monómeros no iónicos insaturados, por ejemplo acrilamida, metacrilamida, hidroxietil acrilato, N-vinilpirrolidona. Un polímero particularmente preferido incluye el copolímero de acrilamida con las sales de amonio cuaternario de cloruro de metilo de dimetilamino etil acrilato.

15 Este polímero catiónico contiene preferiblemente al menos 5% en moles de unidades de monómeros catiónicos y hasta 60% en moles de unidades de monómeros catiónicos, más preferiblemente entre 5 y 40% en moles de unidades de monómeros catiónicos, especialmente entre 5 y 20% en moles. Unos primeros auxiliares de retención poliméricos particularmente preferidos son también poliacrilamidas catiónicas que comprenden acrilamida y al menos un monómero insaturado etilénicamente catiónico soluble en agua, preferiblemente sales de amonio cuaternario de dialquil amino alquil (met)-acrilatos o acrilamidas sustituidas en N, especialmente las sales de amonio cuaternario de cloruro de metilo de dimetilamino etil acrilato.

20 Generalmente, estos polímeros del componente (b) tenderán a tener una masa molar alta, habitualmente superior a 500,000 Da y a menudo al menos 1,000,000 Da. Los polímeros adecuados exhibirán una viscosidad intrínseca de al menos 3 dl/g y preferiblemente al menos 4 dl/g. En algunos casos, los polímeros pueden exhibir viscosidades intrínsecas de al menos 5 y a menudo al menos 6 dl/g. En muchos casos puede ser al menos 7 o incluso al menos 8.5 o 9 dl/g, y a menudo al menos 10 dl/g y más preferiblemente al menos 12 dl/g y particularmente al menos 14 o 15 dl/g. No hay un peso molecular máximo necesario para este polímero catiónico del componente (b) y, por lo tanto, no existe un valor superior particular de la viscosidad intrínseca. De hecho, la viscosidad intrínseca puede incluso ser tan alta como 30 dl/g o mayor. En general, aunque el primer auxiliar de retención polimérico a menudo tiene una viscosidad intrínseca de hasta 25 dl/g, por ejemplo hasta 20 dl/g.

25 La viscosidad intrínseca de los polímeros se puede determinar preparando una solución acuosa del polímero (0.5-1% p/p) en base al contenido activo del polímero. Se diluyen 2 g de esta solución de polímero al 0.5-1% a 100 ml en un matraz volumétrico con 50 ml de solución de cloruro de sodio 2M que se amortigua a pH 7.0 (usando 1.56 g de dihidrogenofosfato de sodio y 32.26 g de hidrogenofosfato de sodio por litro de agua desionizada) y el conjunto se diluye a la marca de 100 ml con agua desionizada. La viscosidad intrínseca de los polímeros se mide usando un viscosímetro de nivel suspendido Número 1 a 25°C en solución salina tamponada 1M. Los valores de viscosidad intrínseca indicados se determinan de acuerdo con este método a menos que se indique lo contrario.

30 Deseablemente, los polímeros del componente (b) pueden proporcionarse como emulsiones de fase inversa preparadas mediante polimerización en emulsión de fase inversa, opcionalmente seguido de deshidratación bajo presión y temperatura reducidas y a menudo denominadas deshidratación azeotrópica para formar una dispersión de partículas de polímero en aceite. Alternativamente, el polímero puede proporcionarse en forma de perlas y prepararse por polimerización en suspensión en fase inversa, o prepararse como un polvo mediante polimerización en solución acuosa seguido de transformación en polvo, secado y luego trituración. Los polímeros se pueden producir como perlas mediante polimerización en suspensión o como una emulsión o dispersión de agua en aceite mediante polimerización en emulsión de agua en aceite, por ejemplo de acuerdo con un proceso definido por los documentos EP-A-150933, EP-A-102760 o EP-A-126528.

35 Típicamente, el componente (b) polimérico catiónico se puede agregar al material delgado como una solución acuosa. Adecuadamente, el polímero se puede proporcionar como una solución acuosa o en alguna otra forma que se disuelva en agua para formar una solución acuosa. Las soluciones acuosas adecuadas del polímero se pueden lograr disolviendo individualmente los respectivos polímeros en agua. Esto se puede lograr, por ejemplo, en un dispositivo de compensación de solución de polímero adecuado. Tal equipo se describe en la técnica anterior y, por ejemplo, se comercializa por BASF bajo la marca registrada Jet Wet™.

El componente (c) de material en micropartículas empleado en la presente invención puede ser cualquier material en partículas finamente dividido adecuado. Adecuadamente, se puede seleccionar del grupo que consiste en partículas en base a sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónica, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas, bentonita, hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas, sepiolitas, micropartículas poliméricas reticuladas aniónicas de tamaño de partícula por debajo de 750 nm y nanocelulosa.

La sílice puede ser, por ejemplo, cualquier sílice coloidal, por ejemplo como se describe en el documento WO-A-8600100. El polisilicato puede ser un ácido silícico coloidal como se describe en el documento US-A-4.388.150. Los polisilicatos se pueden preparar acidificando una solución acuosa de un silicato de metal alcalino. Los polialuminosilicatos pueden ser, por ejemplo, ácido polisilícico aluminizado, formado formando primero micropartículas de ácido polisilícico y luego tratamiento posterior con sales de aluminio, por ejemplo como se describe en el documento USA-5,176,891. Tales polialuminosilicatos consisten en micropartículas silícicas con el aluminio localizado preferiblemente en la superficie.

Alternativamente, los polialuminosilicatos pueden ser microgeles polisilícicos poliparticulados de área superficial superior a 1000 m²/g formados haciendo reaccionar un silicato de metal alcalino con sales de aluminio ácidas y solubles en agua, por ejemplo como se describe en el documento US-A-5,482,693. Típicamente, los polialuminosilicatos pueden tener una proporción molar de alúmina:sílice de entre 1:10 y 1:1500.

El material silíceo puede ser un borosilicato coloidal, por ejemplo como se describe en el documento WO-A-9916708.

Las arcillas hinchables pueden ser, por ejemplo, típicamente una arcilla de tipo bentonita. Las arcillas preferidas son hinchables en agua e incluyen arcillas que son naturalmente hinchables en agua o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo, mediante intercambio iónico para volverlas hinchables en agua. Las arcillas hinchables en agua adecuadas incluyen, pero no se limitan a arcillas, a menudo denominadas hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas y sepiolitas. Las arcillas hinchables aniónicas típicas se describen en los documentos EP-A-235893 y EP-A-335575.

Más preferiblemente, la arcilla es una arcilla de tipo bentonita. La bentonita puede proporcionarse como una bentonita de metal alcalino. Las bentonitas se producen naturalmente ya sea como bentonitas alcalinas, como la bentonita de sodio o como la sal de metal alcalinotérreo, usualmente la sal de calcio o magnesio. En general, las bentonitas de metales alcalinotérreos se activan por tratamiento con carbonato de sodio o bicarbonato de sodio. La arcilla de bentonita hinchable activada a menudo se suministra a la fábrica de papel como polvo seco. Alternativamente, la bentonita se puede proporcionar como una pasta fluida con alto contenido de sólidos, por ejemplo al menos 15 o 20% de sólidos, por ejemplo como se describe en los documentos EP-A-485124, WO-A-9733040 y WO-A-9733041.

Las micropartículas poliméricas reticuladas se pueden preparar como microemulsiones mediante un proceso que emplea una solución acuosa que comprende un monómero catiónico o aniónico y un agente de reticulación, un aceite que comprende un hidrocarburo saturado; y una cantidad efectiva de un agente tensioactivo suficiente para producir partículas de menos de aproximadamente 0.75 micrones en diámetro de tamaño de partícula no hinchado promedio nominal. Las microperlas también se fabrican como microgeles mediante los procesos descritos por Ying Huang et. al., Makromol. Chem. 186, 273-281 (1985) o se pueden obtener comercialmente como microálces. El término "micropartícula", como se usa aquí, pretende incluir todas estas configuraciones, es decir, microperlas por se, microgeles y microálces.

Las micropartículas poliméricas de esta invención se preparan preferiblemente por polimerización de los monómeros en una emulsión como se divulga en la solicitud, EP-484617. La polimerización en microemulsiones y emulsiones inversas se puede usar como es conocido por aquellos expertos en esta técnica.

Se prefiere que el polímero catiónico orgánico del componente (a) tenga una densidad de carga más alta que el polímero catiónico del componente (b). A este respecto, la densidad de carga del polímero catiónico orgánico del componente (a) preferiblemente tiene una densidad de carga de al menos 0.5 mEq por gramo más alta que el componente (b) de polímero catiónico. Más preferiblemente, el componente (a) polimérico tiene una densidad de carga de al menos 1.0 mEq por gramo, particularmente al menos 1.5 mEq por gramo, especialmente al menos 2.0 mEq por gramo más alto que el del componente (b) de polímero catiónico.

Deseablemente, el polímero catiónico del componente (b) puede tener una masa molar más alta que el polímero catiónico orgánico del componente (a). Preferiblemente, la masa molar del polímero del componente (b) es al menos 10% mayor que la masa molar del polímero del componente (a). Más preferiblemente, la masa molar de polímero del componente (b) es al menos 50%, en particular al menos 100%, mayor que la masa molar del polímero del componente (a). La masa molar del polímero del componente (b) puede ser hasta 5 veces mayor, en algunos casos hasta 10 veces mayor, e incluso hasta 20 veces mayor o más, que la masa molar del polímero del componente (a).

Más preferiblemente, el componente (a) de polímero catiónico orgánico y el componente (b) de polímero catiónico diferirán tanto con respecto a la mayor densidad de carga para el componente (a) como a la mayor masa molar para el componente (b). Más preferiblemente aún, las diferencias de densidad de carga y masa molar pueden ser como se indicó anteriormente.

5 En el proceso de acuerdo con la presente invención, el polímero catiónico orgánico o cloruro de poli aluminio del componente (a) se puede añadir en cualquier posición en el material delgado hasta la última etapa de cizallamiento antes de la caja de entrada. Por ejemplo, puede dosificarse inmediatamente después de la dilución del material grueso.

10 En un proceso típico, la máquina de papel puede tener una o más bombas de ventilador para impulsar el material delgado hacia la etapa final de cizallamiento que se produce antes de la caja de entrada. Puede ser deseable agregar el componente (a) al material delgado en cualquier lugar entre una bomba de ventilador y la etapa de cizallamiento final antes mencionada. Alternativamente, cuando se emplean bombas de ventilador múltiples para la corriente de material delgado, puede ser deseable introducir el componente (a) entre cualquiera de las bombas de ventilador.

15 Por lo general, la etapa de cizallamiento final antes de la caja de entrada podría ser la criba de centrífuga a veces conocida como criba de presión.

20 En general, la dosificación del componente (a) puede ser al menos del 0.005% (en base al peso seco del material delgado) y, a menudo, al menos 0.01%. Con frecuencia, la dosificación puede ser de al menos 0.02% y en algunos casos al menos 0.05%. La dosificación puede ser tan alta como 0.5% o mayor, pero a menudo será de hasta 0.25% o 0.3%; en algunos casos puede ser de hasta 0.2%.

25 El componente (b) polimérico catiónico y el componente (c) de material en micropartículas se añaden al material delgado posteriormente a la etapa de cizallamiento final pero antes de la caja de entrada. Los dos componentes se pueden agregar en cualquier orden o alternativamente de forma sustancialmente simultánea, por ejemplo mediante dosificación en el mismo punto al material delgado. Deseablemente, el componente (b) polimérico catiónico se agrega al material delgado antes del material en micropartículas.

En general, la dosificación del polímero catiónico del componente (b) puede ser al menos 0.005% (en base al peso seco del material delgado) y a menudo al menos 0.01%. A menudo, la dosificación puede ser al menos 0.02% y en algunos casos al menos 0.05%. La dosificación puede ser tan alta como 0.5% o mayor, pero a menudo será de hasta 0.25% o 0.3%; en algunos casos puede ser de hasta 0.2%.

30 El componente (c) de material en micropartículas se puede agregar al material delgado si existe cualquier cantidad de al menos 0.01% en peso de material delgado seco. Preferiblemente, la cantidad de componente (c) puede ser al menos 0.02% y en algunos casos al menos 0.05%. La dosificación puede ser al menos 0.1% o al menos 0.15%, pero en algunos casos podría ser de hasta 0.2%, hasta 0.25% o hasta 0.3%. Puede ser deseable que la dosificación sea de hasta 0.5% o incluso hasta 1.0% o más.

35 Como un ejemplo, en un proceso de fabricación de papel, se procesa una suspensión fina que tiene una consistencia de 0.9% en base al peso seco de sólidos sobre el peso total de suspensión que contiene 30% de carbonato de calcio, en una máquina Fourdrinier con un formador híbrido para producir un papel delgado de calidad de impresión.

40 Una polietilenimina con una densidad de carga de 11 mEq por gramo y una masa molar de 800,000 Da se dosifica en el material delgado al 0.03% en peso seco de material delgado inmediatamente antes de la criba de presión (última etapa de cizallamiento antes de la caja de entrada). Una poliácridamida catiónica comercial de alto peso molecular con una masa molar promedio de 6,000,000 Da y una densidad de carga de 2.0 mEq por gramo se dosifica inmediatamente después de la criba de centrífuga a una dosificación del 0.025% en peso del material delgado. Posteriormente, la bentonita (un material en micropartículas) se dosifica en el material delgado al 0.25% en peso del material delgado.

Ejemplo

50 Se preparó un material de papel que comprendía una pulpa libre de madera que contenía 70% de papel libre de madera sin recubrir y 30% de papel recubierto y que incluía 15% de relleno de carbonato de calcio molido, 4.6 kg/t de almidón catiónico y 0.5 kg/t de agente de encolado de dímero de alquilceteno. Se añadió cloruro de calcio al material de papel para proporcionar una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que es típica para la fabricación de papel. El material de papel tenía una consistencia de 0.99% y un contenido total de cenizas de 28%.

Los siguientes aditivos fueron empleados en las pruebas.

Producto A Una polietilenimina con un peso molecular de 2 millones y una densidad de carga catiónica de 6.5 meq/g

ES 2 663 384 T5

Producto B Un copolímero de acrilamida con acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado cloruro de metilo que tiene una viscosidad intrínseca superior a 7 dl/g y una densidad de carga catiónica de 1.2 meq/g.

Bentonita: bentonita activada con sodio preparada al 5% y luego diluida al 0.5% para pruebas de retención de ceniza.

- 5 Las dosificaciones de aditivos químicos empleados en las siguientes pruebas, cuando se emplean, son como sigue

Producto A 0.2%

Producto B 0.025%

Bentonita 0.2%

- 10 La Prueba 1 es el material en blanco en el que no se emplearon aditivos químicos;

La Prueba 2 (comparativa) empleó el Producto B seguido de una agitación de alta velocidad a 1200 rpm durante 30 segundos, que representa la última etapa de cizallamiento, seguida de bentonita;

La Prueba 3 (comparativa) empleó el Producto B seguido de la mezcla liviana seguida de bentonita, que representa la adición tanto del producto B como la bentonita después de la última etapa de cizallamiento;

- 15 La Prueba 4 (comparativa) empleó el producto A seguido de agitación a alta velocidad a 1200 rpm durante 60 segundos, seguido del Producto B seguido de agitación a alta velocidad a 1200 rpm durante 30 segundos, que representa la última etapa de cizallamiento, seguido de bentonita;

La Prueba 5 (invención) empleó el Producto A seguido de agitación a alta velocidad a 1200 rpm durante 60 segundos, que representa la última etapa de cizallamiento, seguido de la adición del Producto B, seguido de mezcla ligera y luego adición de bentonita, que representa la adición del producto A antes de la última etapa de cizallamiento y la adición de Producto B y bentonita después de la última etapa del año.

20

Los resultados se muestran en la Tabla 1

Las pruebas de retención de cenizas se realizan con un DFR 04 de la empresa BTG (malla de criba de cobre 60). La retención de cenizas se evalúa mediante la medición de la concentración total de sólidos de ceniza encontrada en una muestra de 200 ml de agua blanca (filtración del agua blanca hecha con un papel de filtro libre de cenizas tipo Whatmann 542). La retención de cenizas del primer pase (FPAR) se determina mediante la siguiente proporción:

25

$$FPAR (\%) = \left(\frac{[\% \text{ de conc. de ceniza proporcionada}] - [\text{conc. de ceniza de agua blanca}]}{[\text{conc. proporcionada}]} \right)$$

Tabla 1

Prueba No	Primera retención de ceniza de pase
1 (Material en blanco)	24.4
2 (Comparativo)	63.6
3 (Comparativo)	71.2
4 (Comparativo)	61.5
5 (Invención)	74.4

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación de papel, cartón o cartulina en el que se proporciona un material delgado celulósico y se somete a una o más etapas de cizallamiento y luego se drena en una criba móvil para formar una hoja que se seca, en la que el proceso emplea un sistema de tratamiento que se aplica al material delgado, donde dicho sistema de tratamiento comprende como componentes,
- 5 a) un polímero orgánico catiónico de densidad de carga de al menos 3.0 meq/g con una masa molar Mw de 750,000 Daltons hasta 3 millones de Daltons,
- b) un polímero catiónico que tiene una masa molar promedio Mw de al menos 500,000 Daltons y una densidad de carga que no excede 4.0 meq / g;
- 10 c) un material en micropartículas; en el que los componentes (b) y (c) se agregan al material delgado celulósico después de la última etapa de cizallamiento antes de añadir la caja de entrada y el componente (a) al material delgado celulósico antes de dicha etapa de cizallamiento final.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero orgánico catiónico del componente (a) se selecciona del grupo que consiste en polietileniminas, poliaminas, polivinilaminas, polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas, polímeros de cloruro de dialil dimetil amonio, poliacrilamidas catiónicas y poliácridatos catiónicos.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el componente (b) se selecciona del grupo que consiste en poliacrilamidas catiónicas, polímeros que contienen unidades de vinil aminas, poliácridatos catiónicos y polímeros de cloruro de dialil dimetil amonio.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el material en micropartículas se selecciona del grupo que consiste en partículas en base a sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónica, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas, bentonita, hectorita, somectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas, sepiolitas, micropartículas poliméricas reticuladas aniónicas de tamaño de partícula por debajo de 750 nm y nanocelulosa.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente (b) polimérico catiónico se agrega al material delgado antes del material en micropartículas.
6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el polímero orgánico catiónico del componente (a) tiene una densidad de carga más alta que el polímero catiónico del componente (b).
- 30 7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el polímero catiónico del componente (b) tiene una masa molar más alta que el polímero orgánico catiónico del componente (a).
8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el polímero orgánico catiónico o cloruro de poli aluminio del componente (a) se agrega al material delgado en una cantidad de 0.005 a 0.5% en peso en base a material de papel seco.
- 35 9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el componente (b) de polímero catiónico se agrega al material delgado en una cantidad de 0.005 a 0.5% en peso en base a material de papel seco.
10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el material en micropartículas se agrega al material delgado en una cantidad de 0.01 a 1.0% en peso en base a material de papel seco.