

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 022 459**

(51) Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/36 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/51 (2006.01)
D21H 17/66 (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: **15.06.2018 PCT/FI2018/050465**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2018 WO18229345**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2018 E 18736969 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025 EP 3638845**

(54) Título: **Sistema y método de aditivos de resistencia para fabricar una banda que comprende fibras celulósicas**

(30) Prioridad:

**16.06.2017 US 201762520657 P
05.07.2017 FI 20175646**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2025

(73) Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.00%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

(72) Inventor/es:

**JACKSON, LOGAN;
LU, CHEN y
RABIDEAU, JENNA**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 022 459 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

Sistema y método de aditivos de resistencia para fabricar una banda que comprende fibras celulósicas

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar papel, cartón, papel tisú o similares, es decir, una banda que comprende fibras celulósicas, según el preámbulo de la reivindicación independiente adjunta.

La poliacrilamida glixilada se usa en la fabricación de papel, cartón, papel tisú o similares para potenciar la resistencia en seco y temporal en húmedo del papel, cartón o papel tisú producido. La poliacrilamida glixilada 10 se usa, por ejemplo, para aumentar la resistencia inicial en húmedo de muchos tejidos domésticos que entran en contacto con el agua en uso. La resistencia en húmedo inicial obtenida mediante el uso de poliacrilamida glixilada es típicamente temporal, es decir, la resistencia en húmedo del producto disminuye o desaparece en función del tiempo cuando el producto entra en contacto con agua. La resistencia en húmedo temporal es importante para todos los productos de papel dispuestos después de su uso en sistemas sépticos, para evitar 15 la obstrucción de esos sistemas. La resistencia en húmedo temporal también es importante para productos de papel que se van a reciclar, facilitando la repulpabilidad en condiciones menos duras y con menor consumo de energía. La capacidad de lavado o repulpabilidad son las razones principales por las que los fabricantes están usando cada vez más aditivos de resistencia en húmedo temporales para proporcionar una resistencia en húmedo que sea suficiente para el uso previsto, pero que luego se desintegra en contacto con el agua.

20 La poliacrilamida glixilada también se aplica para aumentar la resistencia a la compresión y la estabilidad dimensional de muchos productos de papel de calidad para cartón. Sin embargo, el pH alcalino y/o los niveles de alcalinidad altos (por ejemplo >30 ppm) en el proceso de fabricación pueden afectar negativamente al rendimiento de la poliacrilamida glixilada, incluso dando como resultado una mejora de la resistencia baja o 25 insignificante.

La poliacrilamida glixilada se puede usar junto con agentes de resistencia aniónicos, tales como carboximetilcelulosa o poliacrilamida aniónica de grado de resistencia con bajo peso molecular. Sin embargo, 30 cuando se usan a niveles de adición, que proporcionan una mejora de la resistencia, estos agentes de resistencia aniónicos pueden conducir a un drenaje deficiente o permanecer sin ser retenidos, terminando así en las aguas circulantes. Por otra parte, la poliacrilamida aniónica de alto peso molecular puede usarse a bajas dosificaciones para mejorar la retención o el drenaje, pero un nivel de dosificación aumentado puede provocar la sobrefloreculación de la materia prima de fibras, lo que puede conducir a una formación deficiente. Por 35 consiguiente, existe el deseo de nuevos sistemas aditivos de resistencia alternativos, que puedan proporcionar una mejora en la resistencia en seco y/o en húmedo temporal del papel, cartón, papel tisú o similares producidos, y al mismo tiempo mejorar aún el drenaje.

El documento US 2003/0234089 se refiere a un promotor funcional que comprende un polímero aniónico soluble en agua que tiene un peso molecular de al menos 50.000 Da y un valor de índice de carga molecular 40 de al menos aproximadamente 10.000, y un componente de resistencia catiónica.

El documento WO 2015/075318 divulga un método para aumentar la resistencia del papel en un proceso de fabricación de papel que comprende añadir a una pasta una composición que comprende una poliacrilamida aniónica y una poliacrilamida glixilada catiónica de alta carga.

45 El documento US 2012/0118523 divulga una composición de aditivos de resistencia en seco que incluye una poliacrilamida aniónica y/o anfótera que tiene un peso molecular de menos de 1.000.000 Da, un almidón catiónico y/o anfótero, y un polímero catiónico que no es de almidón.

50 El documento WO 2016/034776 divulga una composición y un método para el encolado de una superficie de papel, cartón o similar. Se añade a la pasta una primera composición de resistencia que comprende un agente catiónico, y se aplica una segunda composición de resistencia que comprende un polímero hidrófilo aniónico y almidón sobre la superficie de la banda.

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

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una mejora tanto en el drenaje de la banda como en las propiedades iniciales de resistencia en húmedo y resistencia a la tracción en seco del producto de fibra 60 producido.

Estos objetivos se consiguen con la invención que tiene las características que se presentan a continuación en la parte que caracteriza la reivindicación independiente. Algunas realizaciones preferidas de la invención se presentan en las reivindicaciones dependientes.

Las realizaciones mencionadas en este texto se refieren, siempre que sea aplicable, a todos los aspectos de la invención, incluso si esto no siempre se menciona por separado.

5 El método para fabricar papel, cartón o papel tisú, según la presente invención, es decir, una banda que comprende fibras celulósicas, comprende, preferiblemente como componentes separados,

- un agente de resistencia catiónico, que es un polímero catiónico con grupos funcionales aldehído, que tiene una densidad de carga de 0,1-5,5 meq/g, por ejemplo, poliacrilamida catiónica gioxalada o almidón aldehído catiónico, tal como almidón catiónico gioxalado, y

10 - un copolímero aniónico obtenido por polimerización de una mezcla de reacción que comprende (met)acrilamida y monómeros aniónicos, estando la viscosidad estándar del copolímero obtenido en el intervalo de 1,8-3,0 mPas.

15 Ahora, se ha encontrado sorprendentemente que un sistema de aditivos de resistencia de dos componentes que comprende tanto un agente de resistencia catiónico, tal como un polímero catiónico con grupos funcionales aldehído, como un copolímero aniónico especificado cuidadosamente es capaz de proporcionar resistencia a la tracción en seco mejorada y otras propiedades de resistencia, por ejemplo, propiedades de resistencia en húmedo inicial, para el producto de fibra producido. Convencionalmente, se asume que la adición de polímeros

20 de resistencia aniónicos disminuye el drenaje. Sin embargo, se ha observado inesperadamente que el drenaje durante la fabricación de la banda de fibras se mantiene simultáneamente al nivel aceptable o incluso se mejora. Se ha encontrado especialmente que, cuando la viscosidad estándar del copolímero obtenido está en el intervalo de 1,8-3,0 mPas, los problemas conocidos se reducen y se pueden lograr ventajas inesperadas tanto en el drenaje como en las propiedades de resistencia a la tracción. El sistema de aditivos de resistencia también muestra una buena tolerancia al ambiente alcalino y una alcalinidad elevada, lo que lo hace adecuado también para procesos que usan fibras recicladas.

25 Además, cuando se usa el sistema de aditivos de resistencia, puede ser posible observar efectos positivos en una o más de las siguientes propiedades del producto de fibra producido: resistencia superficial, resistencia SCT/STFI (Ensayo de Compresión de Corto Intervalo), rigidez a la flexión, resistencia a la rotura, resistencia al aplastamiento del anillo, resistencia a la tracción en la dirección Z, unión Scott y/o unión de capas.

30 En el presente contexto, el sistema de aditivos de resistencia se entiende como una combinación de productos químicos, que se usan juntos para proporcionar un efecto ventajoso en vista de las propiedades descritas del proceso y/o producto, especialmente el drenaje y la resistencia a la tracción.

35 Según la invención, el copolímero aniónico puede tener la viscosidad estándar, SV, en el intervalo de 1,8 - 3,0 mPas, a veces incluso 1,9 - 3,0 mPas o 2,0 - 2,5 mPas. Todas las viscosidades estándar dadas en esta solicitud se miden a partir de una solución polimérica al 0,1 % en peso en NaCl 1 M a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL a 60 rpm, si no se indica lo contrario. La viscosidad estándar del copolímero corresponde a la longitud y/o peso de las cadenas poliméricas en el copolímero. Se ha observado que estos intervalos de viscosidad proporcionan buenos resultados tanto en vista del drenaje como de la resistencia a la tracción, y la viscosidad del polímero está todavía dentro del intervalo que garantiza su fácil manipulación, aplicación y uso en un proceso industrial, tal como un proceso de fabricación de papel.

40 45 El copolímero aniónico se obtiene mediante polimerización por radicales libres de una mezcla de reacción que comprende (met)acrilamida y monómeros aniónicos. Preferiblemente, los monómeros aniónicos se pueden seleccionar del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico, ácido tíglico, ácido vinilsulfónico, ácido allisulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-fenilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sus sales y cualquier combinación de los mismos. Incluso más preferiblemente, los monómeros aniónicos se seleccionan de ácidos monocarboxílicos, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, aún más preferiblemente, el monómero aniónico es ácido acrílico. La mezcla de reacción para el copolímero aniónico puede comprender 1-90 % en moles, preferiblemente 3-70 % en moles, más preferiblemente 7-50 % en moles, de monómeros aniónicos.

50 55 El copolímero aniónico también puede contener grupos catiónicos, siempre que la carga neta del copolímero sea aniónica.

60 65 Según una realización de la invención, el copolímero aniónico tiene una densidad de carga aniónica en el intervalo de 0,1 - 10 meq/g de copolímero seco, preferiblemente 0,5 - 8,0 meq/g de copolímero seco, más preferiblemente 1,0 - 4,0 meq/g de copolímero seco, a veces incluso 1,0 - 3,5 meq/g de copolímero seco, a pH 8,0. La densidad de carga puede medirse, por ejemplo, mediante titulación de carga usando Mütek PCD después de ajustar el pH del copolímero a 8,0. Se ha observado que estos valores de densidad de carga son capaces de reforzar la combinación óptima de los efectos deseados, es decir, drenaje y resistencia inicial a la tracción y en seco del producto de fibra producido.

Según una realización preferible de la invención, el copolímero aniónico puede tener una densidad de carga aniónica en el intervalo de 1,0 - 4,0 meq/g de polímero seco, a pH 8,0, y/o una viscosidad estándar en el intervalo de 1,8 - 3,0 mPas, medida desde el 0,1 % en peso de solución de polímero en NaCl 1 M a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL a 60 rpm. Este copolímero aniónico, especialmente la combinación de densidad de carga aniónica y viscosidad estándar, puede proporcionar al sistema de aditivos de resistencia una excelente eficiencia combinada en resistencia en seco, resistencia en húmedo inicial, así como en drenaje.

El copolímero aniónico se obtiene preferiblemente mediante polimerización en emulsión inversa, polimerización en gel o polimerización por precipitación. Los procedimientos para la polimerización en emulsión inversa, la polimerización en gel y la polimerización por precipitación para la fabricación de copolímero aniónico de poliacrilamida son conocidos como tales por un experto en la técnica. Estos métodos de polimerización son ventajosos, ya que proporcionan de manera efectiva copolímeros aniónicos que tienen la viscosidad estándar requerida y son fáciles de manipular a niveles de concentración comercialmente relevantes, incluso a escala industrial. Según una realización preferible, el copolímero aniónico puede obtenerse mediante polimerización en emulsión inversa. Con este método de polimerización, es posible producir copolímeros dentro de todo el intervalo de la viscosidad estándar deseada, mientras se mantienen los costes de producción relativamente bajos y se logra un contenido de polímero relativamente alto. Además, los copolímeros aniónicos obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa se disuelven fácilmente.

El sistema de aditivos de resistencia comprende además un agente de resistencia catiónico. El agente de resistencia catiónico puede seleccionarse de polímeros de resistencia reactivos catiónicos, así como otros agentes de resistencia catiónicos que mejoran o potencian el efecto de resistencia obtenible por el copolímero aniónico. En el presente contexto, "agente de resistencia reactivo" se entiende como un agente de resistencia que es capaz de formar enlaces covalentes con los otros componentes de la materia prima, por ejemplo, fibras.

Según una realización, el sistema comprende al menos un agente de resistencia catiónico, que puede seleccionarse de alumbre, cloruro de polialuminio, polivinilamina (PVAm), polietilenimina (PEI), homopolímeros o copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), poliamina, polímeros en solución a base de poliacrilamida catiónica, almidones catiónicos o cualquier combinación de los mismos.

Según otra realización de la presente invención, el agente de resistencia catiónico puede comprender un polímero de resistencia reactivo catiónico, que puede seleccionarse de resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, polímeros catiónicos con grupos funcionales aldehído, resinas de urea-formaldehído y resinas de melamina-formaldehído, o cualquier combinación de los mismos. El agente de resistencia catiónico también puede ser una combinación de uno o más polímeros de resistencia reactivos catiónicos y uno o más de otros agentes de resistencia catiónicos.

El sistema de aditivos de resistencia comprende preferiblemente al menos un agente de resistencia catiónico, que es un polímero de resistencia reactivo catiónico con grupos funcionales aldehído, tal como poliacrilamida catiónica glixalada o almidón de aldehído catiónico, tal como almidón catiónico glixalado.

Según una realización preferible, el sistema de aditivos de resistencia comprende al menos un polímero de resistencia reactivo catiónico, que es una poliacrilamida catiónica glixilizada, que se obtiene por polimerización de la mezcla de polimerización de monómeros de acrilamida y monómeros catiónicos. En el presente contexto, el término "monómero de acrilamida" abarca no solo acrilamida, sino también otros monómeros que contienen amida, tales como metacrilamida, etilacrilamida, N-etil metacrilamida, N-butil metacrilamida o N-etil metacrilamida y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el monómero de acrilamida es acrilamida. La cantidad de monómeros de acrilamida en la mezcla de polimerización puede estar en el intervalo de 20-95 % en peso, preferiblemente 30-85 % en peso, calculado a partir del peso total de los monómeros en la mezcla de polimerización.

Cuando el polímero de resistencia reactivo catiónico es una poliacrilamida catiónica glixilizada, el monómero catiónico puede seleccionarse de un grupo que consiste en alil amina; vinil amina; (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o ácidas, tales como sal cuaternaria de cloruro de metilo y acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA.MCQ), sal cuaternaria de sulfato de metil acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo y acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico y acrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico y acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de sulfato de metilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de bencilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido sulfúrico de metacrilato de dimetilaminoetilo, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminoetilo y metacrilato; (met)acrilamidas de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o ácidas, tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropilacrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropilacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropilacrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de metilsulfato de dimetilaminopropilmetacrilamida, sal de ácido sulfúrico de dimetilaminopropilmacrilamida, sal de ácido clorhídrico de dimetilaminopropilmacrilamida;

dietilaminoethylacrilato, cloruro de metacrilato de dietilaminoetilo y dialildietilamonio; y cualquier combinación de los mismos. En general, los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo C1-C4.

Cuando el polímero de resistencia reactivo catiónico es una poliacrilamida catiónica gioxilada, el monómero catiónico puede seleccionarse además de un grupo que consiste en cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC), 5 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinil piridina, cloruro de 2-vinil-N-metilpiridinio, cloruro de p-viniifeniltrimetilamonio, cloruro de p-vinilbenciltrimetilamonio, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, cloruro de trimetil(p-vinilbencil)amonio, p-dimetilaminoetilestireno, dimetilaminopropil acrilamida, metilsulfato de 10 2-metilacrioxi-etiltrimetil amonio, cloruro de 3-acrilamido-3-metilbutil trimetilamonio, acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, cloruro de [2-(acrilamido)etil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrilamido)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrilamido)propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrilamido)-propil]trimetilamonio, N-metil-2-vinilpiridinio, N-metil-4-vinilpiridinio, cloruro de [2-(acrioxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrioxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrioxi)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrioxi)propil]trimetilamonio y cualquier combinación de 15 los mismos.

La poliacrilamida catiónica gioxilada puede comprender sólo un tipo de monómeros catiónicos, o puede comprender más de un tipo de monómeros catiónicos. La poliacrilamida catiónica gioxilada puede comprender además grupos aniónicos, es decir, grupos que se originan a partir de monómeros aniónicos, siempre que la 20 carga neta del polímero sea catiónica. La cantidad de monómeros catiónicos en la mezcla de polimerización puede estar en el intervalo de 10-90 % en peso, preferiblemente 20-70 % en peso.

Según una realización preferible, el polímero de resistencia reactivo catiónico es poliacrilamida catiónica gioxilada obtenida por polimerización de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). 25

Según la invención, el agente de resistencia catiónico, especialmente el polímero de resistencia reactivo catiónico, tiene una densidad de carga de 0,1 - 5,5 meq/g de polímero seco, preferiblemente 0,3 - 4,5 meq/g de polímero seco, más preferiblemente 0,5 - 3,0 meq/g de polímero seco, a veces 1,2 - 2,7 meq/g de polímero seco. Estos valores de densidad de carga son capaces de reforzar la combinación óptima de los efectos deseados, es decir, drenaje y resistencia inicial a la tracción y en seco del producto de fibra producido. 30

La preparación de polímeros de resistencia reactivos catiónicos con grupos funcionales aldehído es conocida como tal. Los polímeros se pueden preparar haciendo reaccionar un polímero que incluye uno o más grupos hidroxilo, amina o amida con uno o más aldehídos. Por ejemplo, la poliacrilamida catiónica gioxalada se puede preparar haciendo reaccionar gioxal con un copolímero catiónico de poliacrilamida en una solución acuosa ligeramente alcalina y estabilizando bajo condiciones ácidas. Para la poliacrilamida gioxalada, la relación del número de grupos gioxal sustituidos al número de grupos amida reactivos con gioxal puede ser superior a 0,03:1, preferiblemente superior a 0,10:1, más preferiblemente superior a 0,15:1. 35

Según una realización de la invención, el polímero de resistencia reactivo catiónico puede ser o comprender almidón de aldehído catiónico. Los almidones de aldehído catiónicos son aditivos de extremo húmedo útiles para proporcionar resistencia en húmedo temporal al papel. Pueden producirse mediante una variedad de métodos, por ejemplo, tratando almidón catiónico con gioxal, mediante oxidación con ácido peryódico de almidones de amonio cuaternario o amino terciario, tratando almidones funcionalizados con aldehído con compuestos de hidrazina o hidrazida que contienen grupos amonio cuaternario o amino terciario en reacción de dispersión o suspensión de sólidos, haciendo reaccionar almidón funcionalizado con aldehído con sales de aminoguanidina, o mediante reacciones en autoclave de almidón funcionalizado con aldehído con amoniaco o dimetilamina. 45

El sistema de aditivos de resistencia puede comprender 5-95 % en peso, preferiblemente 10-70 % en peso, más preferiblemente 20-50 % en peso, del agente de resistencia catiónico, tal como polímero de resistencia reactivo catiónico, y 5-95 % en peso, preferiblemente 10-70 % en peso, más preferiblemente 20-50 % en peso, del copolímero aniónico. El sistema de aditivos de resistencia puede tener carga neta aniónica o catiónica. Según una realización preferible, el sistema de aditivos de resistencia tiene carga catiónica neta, ya que se ha observado que la carga neta catiónica proporciona una mejora eficaz en los valores de resistencia a la tracción, así como un buen drenaje. Sin embargo, también se obtienen beneficios similares con los sistemas de aditivos de resistencia que tienen carga neta aniónica. Según otra realización, el sistema tiene carga neta aniónica. 50

El sistema de aditivos de resistencia también puede comprender otros polímeros catiónicos adicionales además de agentes de resistencia catiónicos, tales como polímeros de resistencia reactivos catiónicos con grupos funcionales aldehído, tales como poliamina, poliamidoamina, poliamidoamina, epiclorhidrina, polivinilamina, polietilenimina, homo o copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y/o poliacrilamida catiónica. 60

Los componentes del sistema de aditivos de resistencia se añaden preferiblemente como soluciones acuosas.

Según una realización del sistema de aditivos de resistencia es un sistema de dos componentes en el sentido de que el número de agentes de resistencia es dos. El sistema puede comprender otros polímeros y 5 componentes, que se añaden para potenciar otras propiedades del proceso y/o propiedades del producto distintas de la resistencia.

Según la invención, el sistema de aditivos de resistencia se añade a la materia prima acuosa que comprende fibras celulósicas. Los componentes del sistema de aditivos de resistencia pueden añadirse a la materia prima 10 en cualquier localización final húmeda adecuada, por ejemplo, a materia prima espesa, tal como materia prima que tiene una consistencia de al menos 20 g/l, o a materia prima delgada, tal como materia prima que tiene una consistencia de menos de 20 g/l. Los ejemplos de localizaciones adecuadas incluyen antes o después de refinar la pasta, en la bomba de ventilador, después de la bomba de ventilador, después del desaireador, 15 después del tamiz, por ejemplo, antes o en la caja de cabeza.

Según una realización de la invención, el agente de resistencia catiónico, tal como el polímero de resistencia reactivo catiónico, y el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añaden por separado a la materia prima. Los componentes pueden añadirse sucesivamente, en cualquier orden, o alternativamente, el agente de resistencia catiónico y el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia pueden añadirse 20 simultáneamente, pero por separado a la materia prima. Los componentes, es decir, el agente de resistencia catiónico y el copolímero aniónico, del sistema de aditivos de resistencia pueden añadirse a la materia prima espesa o a la materia prima fina, o uno de los componentes se añade a la materia prima espesa y otro a la materia prima fina.

Según una realización preferible, al menos parte del agente de resistencia catiónico, tal como polímero de resistencia reactivo catiónico, y/o al menos parte del copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añade a la materia prima fina, preferiblemente después de la bomba de ventilador o después del desaireador, 25 o más preferiblemente después del tamiz. Esta realización proporciona un rendimiento de resistencia mejorado, o alternativamente se pueden lograr las mismas especificaciones de resistencia usando una dosificación reducida del agente de resistencia catiónico y/o del copolímero aniónico, especialmente cuando la adición es 30 después del tamiz. También el rendimiento de retención y drenaje puede mejorarse adicionalmente cuando al menos parte del polímero catiónico y/o al menos parte del copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añade a la materia prima fina, especialmente después del tamiz. El mecanismo exacto no se entiende completamente, pero se asume, sin desear estar limitado por una teoría, que la retención mejorada 35 de finos puede participar en el rendimiento de resistencia mejorado en estas realizaciones. En algunas realizaciones, todo el agente de resistencia catiónico y/o todo el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añade a la materia prima fina.

El agente de resistencia catiónico, por ejemplo, polímero de resistencia reactivo catiónico, se puede añadir en 40 una cantidad de 0,5 - 40 lb/ton, preferentemente 1 - 30 lb/ton, más preferentemente 1,5 - 20 lb/ton, incluso más preferentemente 2 - 15 lb/ton, y el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añade en una cantidad de 0,1 - 20 lb/ton, preferentemente 0,2 - 15 lb/ton, más preferentemente 0,3 - 10 lb/ton.

El sistema de aditivos de resistencia y el método según la presente invención pueden utilizarse en la fabricación 45 de la mayoría de los grados de papel, por ejemplo, en papel tisú, cartón de embalaje, papel de periódico y papeles de impresión/escritura, para mejorar la resistencia a la tracción, rotura y superficial. El sistema de aditivos de resistencia y el método son especialmente adecuados para los procesos de fabricación, donde el material de fibra tiene un pH elevado y un valor de alcalinidad elevado. El pH del material de fibra puede ser superior a 6,5, por ejemplo, al menos 7,0, o a veces incluso superior a 7,5. En el presente contexto, la alcalinidad elevada se refiere a la alcalinidad de al menos 30 ppm, tal como más de 60 ppm, por ejemplo, al menos más de 90 ppm, expresada como CaCO₃. La alcalinidad es el nombre dado a la capacidad cuantitativa de una solución acuosa para neutralizar un ácido. La alcalinidad puede afectar al rendimiento del polímero a medida que cambia el pH de la solución y aumenta la ionicidad de la solución a medida que los grupos ionizables se desprotonan principalmente a alcalinidad elevada.

55 El sistema de aditivos de resistencia es adecuado para cualquier tipo de fibras celulósicas, que se pueden obtener por métodos de fabricación de pasta mecánicos, químicos o semiquímicos. Las fibras celulósicas pueden comprender cualquier fibra celulósica o lignocelulósica separada, por ejemplo, de madera, algodón, lino, cáñamo, yute, ramio, kenaf, abacá o sisal, o fibras de celulosa regenerada tal como rayón, lyocell, viscosa. 60 Las fibras celulósicas pueden estar blanqueadas, sin blanquear o una combinación de las mismas. Las fibras también pueden obtenerse a partir de papel o pasta papelera reciclada, por ejemplo, a partir de papel de desecho o envases corrugados viejos (OCC), o mezclas de tales pastas papeleras, y similares. Además de las fibras celulósicas, los productos de papel pueden comprender fibras poliméricas no celulósicas, tales como fibras de polietileno, polipropileno o poliéster, en forma de, por ejemplo, fibras de un solo componente o de dos componentes.

El producto de fibra producido que se obtiene puede ser, por ejemplo, papel laminado, cartón, papel tisú o cartón mural. Los productos de papel incluyen, por ejemplo, todas las calidades de papel, papel de periódico, cartón de revestimiento, medio de acanalado y Kraft, y otros materiales de papel. Los ejemplos específicos de papeles tisú incluyen papel tisú higiénico, tisúes faciales, toallas de papel, tisú de envoltura, tisú higiénico, servilletas de mesa y similares.

Experimental

Determinación del peso molecular del polímero por viscosidad estándar (SV)

El peso molecular de un polímero puede determinarse mediante métodos viscométricos tales como viscosidad estándar ("SV", también conocida como "viscosidad en solución") o viscosidad intrínseca ("IV"). Ambos procesos son bien conocidos por los expertos en la técnica.

También se sabe en la técnica que la viscosidad intrínseca de un polímero se correlaciona con el peso molecular de ese polímero usando la Fórmula (1):

$$\text{IV} = 0,000373 \times \text{peso molecular} \quad (1)$$

Sin embargo, la viscosidad intrínseca es una propiedad cuya medición es engorrosa y consume tiempo. La medición de IV se toma comúnmente con un viscosímetro capilar Cannon-Ubbelohde a diversas concentraciones de, por ejemplo, 100, 250, 500 y 1.000 ppm en cloruro de sodio 1 molar a 30 °C y a velocidades de cizallamiento que varían entre 50 – 1.000 seg⁻¹. Los datos obtenidos de este modo se someten a regresión lineal para extrapolárselos a velocidad de cizallamiento cero y concentración de polímero cero. El valor obtenido con este cálculo es la viscosidad intrínseca del polímero.

Los valores de viscosidad estándar SV (es decir, solución) son relativamente más fáciles de obtener, es decir, menos engorrosos y con menor consumo de tiempo, que los valores de viscosidad intrínseca. Además, los valores de SV pueden correlacionarse con los valores de IV para un polímero particular. Por tanto, los pesos moleculares poliméricos pueden aproximarse mediante referencia a la viscosidad en solución del polímero. Es decir, cuanto mayor es el valor de SV para un polímero particular, mayor es su peso molecular. Por ejemplo (los siguientes valores son aproximados):

SV 4 mPas=IV 15 dl/g.=PM 10.000.000

SV 5 mPas=IV 25 dl/g.=PM 20.000.000

SV 6 mPas=IV 30 dl/g.=PM 26.000.000

SV 7 mPas=IV 32 dl/g.=PM 30.000.000

Para los fines de la presente invención, los valores de SV se determinan usando una solución de polímero al 0,1 % en peso en NaCl 1 molar a 25 °C. La medición se toma usando un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL a 60 rpm cuando la SV es 10 o menos.

Por tanto, aunque se puede calcular con un alto grado de exactitud el peso molecular de un polímero dentro de una solución usando el valor de IV del polímero objeto con la Fórmula 1 proporcionada anteriormente, la dificultad para obtener estos valores de IV, en términos de tiempo y atención al detalle requerida, se compensa por la facilidad relativa de usar los valores de SV para este propósito. Esto es porque tales valores de SV son relativamente simples de obtener y pueden correlacionarse matemáticamente con los valores de IV correspondientes, permitiendo así obtener una determinación aproximada del peso molecular del polímero basándose en el valor de SV de la solución sola. La IV y el peso molecular aproximado del polímero se pueden estimar a partir de SV asumiendo una relación lineal de dos extremos y usando después la Fórmula 1 anterior de la presente memoria.

Materiales

GPAM1 era una muestra de poliacrilamida glioxyilada catiónica que tiene una densidad de carga de aproximadamente 1,8 meq/g de polímero seco, preparada mediante la reacción de reticulación entre un polímero base de poli(acrilamida-co-cloruro de dimetildiallamonio) y glioal como se analiza, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. 4,605,702. Las muestras de poliacrilamida aniónica (APAM) A a D eran copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio preparados por polimerización en emulsión inversa como se describe en las patentes de EE. UU. 3,284,393; 4,650,827; 4,739,008 y 5,548,020. La poliacrilamida aniónica E era un copolímero de acrilamida y acrilato de sodio preparado por polimerización en solución acuosa estándar, bien conocida por los expertos en la técnica. Un ejemplo de tal polimerización se discutió en la patente de EE. UU. 6,939,443. La muestra E tenía un contenido final de polímero del 20 % y una viscosidad de 9.000 mPas a

temperatura ambiente. Todas las muestras de APAM de A a E tenían una densidad de carga aniónica del 20 % en moles. Los valores de SV de todas las muestras de APAM se muestran en la Tabla 1.

Preparación de hojas de prueba

- 5 Se prepararon hojas de prueba usando una mezcla de pasta (al 2,5 % en peso) de madera dura blanqueada virgen (al 50 %) y madera blanda blanqueada virgen (al 50 %). La norma canadiense de drenabilidad de la mezcla era de 450 ml. Se llevaron a cabo diluciones de pasta durante la preparación de la hoja de prueba usando un agua especialmente formulada para simular el agua blanca del molino de fabricación de papel. Esta agua formulada contenía 150 ppm de sulfato de sodio, 35 ppm de cloruro de calcio y 100 ppm de alcalinidad (ajustada mediante bicarbonato de sodio). El pH final se ajustó a 7,8 usando ácido clorhídrico diluido e hidróxido de sodio. La suspensión de pasta se diluyó primero hasta el 0,4 % en peso. Mientras se mezclaba con un agitador superior, se añadieron muestras de GPAM1 y APAM a la suspensión de pasta consecutivamente con un intervalo de tiempo de 30 segundos. Después de dos minutos adicionales de mezclado, a la suspensión de pasta tratada se añadió un molde de hojas de prueba estándar (20,3 cmx20,3 cm, 8"x8") Nobel & Woods para producir hojas de papel de 3 g para obtener un peso base de 0,007 g/cm² (52 lbs/3.470 ft²). A continuación, las hojas de prueba se prensaron entre fieltros en la línea de contacto de una prensa de rodillos neumáticos a aproximadamente 15 psig y se secaron en un secador rotatorio a 110 °C. Las muestras de papel se curaron en horno durante 10 minutos a la temperatura de 110 °C, después se acondicionaron en la sala de control TAPPI estándar durante la noche.

20 **Ensayo de resistencia a la tracción en seco**

La resistencia a la tracción se mide aplicando una tasa constante de alargamiento a una muestra y registrando la fuerza por unidad de anchura requerida para romper una muestra. Este procedimiento hace referencia al Método de Ensayo TAPPI T494 (2001), y se modifica como se describe.

Ensayo de resistencia a la tracción en húmedo inicial

30 El método de ensayo de resistencia a la tracción en húmedo inicial se usa para determinar la resistencia a la tracción en húmedo inicial de papel o cartón que ha estado en contacto con agua durante 2 segundos. Se coloca una muestra de tira de papel de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho en la máquina de ensayo de tracción y se humedece en ambos lados de la tira con agua desionizada mediante una brocha de pintura. Después de un tiempo de contacto de 2 segundos, la tira se alarga como se expone en el método de ensayo 6.8-6.10 TAPPI 494 (2001). La tracción inicial en húmedo es útil en la evaluación de las características de rendimiento del producto de papel tisú, toallas de papel y otros papeles sometidos a tensión durante el procesamiento o uso mientras se humedecen instantáneamente. Este método hace referencia a US 4.233.411 y se modifica como se describe.

Ensayo de drenaje

40 Se obtuvieron pastas de papel que contenían aproximadamente un 3,5 % de masa seca de una máquina de cartón para envasado y se diluyeron con agua blanca de la misma máquina hasta una masa seca final del 1,0 %. El pH se ajustó a 7,5 usando 0,5 N de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico. Las dosificaciones de adición de poliacrilamida glixolada y poliacrilamida aniónica se basaron en la masa química seca y la masa de fibra seca. Para la evaluación, se utilizó un analizador de drenaje dinámico (DDA) (AB Akribi Kemikonsulter). Se colocaron en primer lugar 800 ml de pasta papelera diluida en DDA. Después, se añadieron los productos químicos con mezclado. El tiempo de contacto detallado y la secuencia de adición de los productos químicos se muestran a continuación:

- 0 segundos	se inició el agitador a 950 rpm
- 10 segundos	se añadió GPAM1 y se ajustó a 1.400 rpm
- 20 segundos	se añadió APAM
- 28 segundos	se ajustó a 950 rpm
- 35 segundos	se paró el agitador

Después de que parar el agitador, la pasta tratada se filtró a través de un tamiz de malla 50 bajo un vacío de 165 mbar. La cantidad de tiempo requerido para interrumpir el vacío se registró como una indicación de la velocidad de drenaje. Un tiempo más corto sugirió una velocidad de drenaje más rápida.

5

Tabla 1 Valores de SV de muestras de APAM

Muestra	SV (mPas)
A	3,4
B	2,3
C	1,9
D	1,7
E (ref.)	1,2

Tabla 2 Propiedades de tracción del papel

Ejemplo	GPAM (3,63 kg/ton)	APAM (1,81 kg/ton)	Tracción en seco	Tracción inicial en húmedo
1	GPAM1	Ninguno	21,7	1,2
2	GPAM1	A	30,4	3,5
3	GPAM1	B	33,2	3,8
4	GPAM1	C	33,2	3,9
5	GPAM1	D	31	4,2
6	GPAM1	E	28,5	3,2

10

Tabla 3 Prueba de drenaje

Ejemplos	GPAM (3,63 kg/ton)	APAM (0,45 kg/ton)	Tiempo de drenaje (s)
7	GPAM1	Ninguno	26
8	GPAM1	A	18,9
9	GPAM1	B	19,2
10	GPAM1	D	25,3
11	GPAM1	E	30,8

Resultados y discusión

15

La combinación de un GPAM catiónico y un APAM aniónico se informó en las patentes de EE. UU. 9,347,181 y 9,328,462 para aumentar la resistencia del papel y también mejorar el proceso de retención/drenaje de la fabricación de papel. Las muestras de APAM aplicadas eran floculantes de peso molecular muy alto con una SV de al menos 5,5 mPas o productos de resistencia de peso molecular bajo con una SV de 1,2 mPas. Los floculantes de HMW sólo pueden aplicarse a bajas dosificaciones para mejorar la retención/drenaje. Las dosificaciones de floculante de HMW más altos podrían conducir a sobrefloculación, baja formación de papel y menor resistencia a la tracción. En contraste, la APAM de resistencia de bajo peso molecular puede aplicarse a dosificaciones considerablemente mayores para mejorar la resistencia del papel. Sin embargo, esas muestras de APAM de resistencia de bajo peso molecular pueden afectar negativamente a la retención/drenaje.

20

En este trabajo, desarrollamos nuevas muestras de APAM con valores medios de SV para mejorar la resistencia del papel y mejorar la retención/drenaje simultáneamente. La Tabla 1 enumeraba cinco muestras de APAM con un intervalo de SV de 1,2 a 3,4 mPas. La Tabla 2 demuestra el efecto de esas muestras de APAM sobre la resistencia en seco y en húmedo inicial del papel cuando se usan en combinación con una GPAM catiónica. Sorprendentemente, el programa de dos componentes de GPAM y APAM que tiene SV intermedia proporcionó un máximo local de resistencia en seco y un máximo local de resistencia en húmedo inicial, mediante valores de SV ligeramente diferentes. La mejor combinación de comportamiento de resistencia en seco e inicial en húmedo se puede ver en los valores de SV parcialmente superpuestos de 1,7-3,4 mPas, especialmente alrededor de SV 2 mPas. Los valores de SV demasiado altos o demasiado bajos condujeron a la disminución

25

30

de las propiedades de resistencia. La velocidad de drenaje fue una función del valor de SV de APAM. La Tabla 4 muestra que un valor de SV de APAM más alto dio como resultado una velocidad de drenaje más rápida. La muestra de APAM con un valor de SV de 1,2 condujo a una velocidad de drenaje más baja que la prueba de control sin APAM. El aumento del valor de SV a 2,3 mPas dio como resultado un aumento significativo de la velocidad de drenaje.

5

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un papel, cartón o papel tisú, comprendiendo el método
 - 5 - obtener una materia prima que comprende fibras celulósicas,
 - añadir a la materia prima un sistema de aditivos de resistencia que comprende
 - 10 - un agente de resistencia catiónico, que es un polímero catiónico con grupos funcionales aldehído, que tiene una densidad de carga de 0,1 - 5,5 meq/g, y
 - un copolímero aniónico obtenido por polimerización de una mezcla de reacción que comprende (met)acrilamida y monómeros aniónicos, estando la viscosidad estándar del copolímero obtenido en el intervalo de 1,8 - 3,0 mPas.
 - 15 2. Método según la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción para el copolímero aniónico comprende 1-90 % en moles, preferiblemente 3-70 % en moles, más preferiblemente 7-50 % en moles, de monómeros aniónicos.
 - 20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero aniónico tiene una densidad de carga aniónica en el intervalo de 0,1 - 10 meq/g, preferiblemente 0,5 - 8,0 meq/g, más preferiblemente 1,0 - 4,0 meq/g, a pH 8,0.
 - 25 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2 o 3, en donde el copolímero aniónico se obtiene por polimerización de una mezcla de reacción que comprende (met)acrilamida y monómeros aniónicos seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico, ácido tíglico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estrenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-fenilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, sus sales y cualquier combinación de los mismos.
 - 30 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, en donde el copolímero aniónico se obtiene mediante polimerización en emulsión inversa, polimerización en gel o polimerización por precipitación.
 - 35 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, en donde el sistema comprende al menos un agente de resistencia reactivo catiónico, que es un polímero catiónico con grupos funcionales aldehído seleccionado de poliacrilamida catiónica glioalada o almidón de aldehído catiónico.
 - 40 7. Método según la reivindicación 6, en donde el polímero de resistencia reactivo catiónico es una poliacrilamida catiónica glioalada, que se obtiene por polimerización de la mezcla de polimerización de monómeros de acrilamida y monómeros catiónicos.
 - 45 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, en donde el agente de resistencia catiónico tiene una densidad de carga de 0,3-4,5 meq/g, más preferiblemente 0,5-3,0 meq/g.
 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-8, en donde el sistema comprende 5-95 % en peso del agente de resistencia catiónico y 5-95 % en peso del copolímero aniónico.
 - 50 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-9, en donde el sistema tiene carga catiónica neta.
 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-10, en donde al menos parte del agente de resistencia catiónico y/o al menos parte del copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añade después de una bomba de ventilador, más preferiblemente después de un tamiz.
 - 55 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-11, en donde el agente de resistencia catiónico y el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añaden por separado.
 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-11, en donde el agente de resistencia catiónico y el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añaden simultáneamente.

- 5 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-13, en donde el agente de resistencia catiónico del sistema de aditivos de resistencia se añade en una cantidad de 0,2-18 kg/ton (0,5-40 lb/ton), preferiblemente 0,45-14 kg/ton (1-30 lb/ton), más preferiblemente 0,68-9 kg/ton (1,5-20 lb/ton), incluso más preferiblemente 0,9-6,8 kg/ton (2-15 lb/ton), y el copolímero aniónico del sistema de aditivos de resistencia se añade en una cantidad de 0,05-9 kg/ton (0,1-20 lb/ton), preferiblemente 0,09-6,8 kg/ton (0,2-15 lb/ton), más preferiblemente 0,14-4,5 kg/ton (0,3-10 lb/ton).