

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 790**

51 Int. Cl.:
D21H 21/16 (2006.01)
D21H 23/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01958738 .5**
96 Fecha de presentación: **02.08.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1309755**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

54 Título: **Procedimiento para aprestar papel**

30 Prioridad:
07.08.2000 EP 00850135
07.08.2000 EP 00850136
07.08.2000 EP 00850137
16.11.2000 EP 00850195

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2012

73 Titular/es:
AKZO NOBEL N.V.
P.O. BOX 9300
6800 SB ARNHEM, NL

72 Inventor/es:
LINDGREN, Erik;
FRÖLICH, Sten;
PERSSON, Michael y
MAGNUSSON, Barbro

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 790 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

Procedimiento para aprestar papel.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para aprestar papel que comprende añadir a una suspensión que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto y un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, y un promotor de apresto que comprende un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

Antecedentes

10 Se usan dispersiones o emulsiones de agentes de apresto en la fabricación de papel para dar al papel y al cartón resistencia mejorada al humedecimiento y penetración por varios líquidos. Las dispersiones de apresto se añaden usualmente a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, opcionalmente cargas y varios aditivos. La suspensión acuosa se alimenta a la caja de entrada que eyecta la suspensión sobre una tela metálica en la que se forma una banda continua húmeda de papel. A la suspensión se añaden común y adicionalmente compuestos tales como almidones y materiales de micropartículas que facilitan la desecación de la suspensión sobre la tela metálica.

15 El agua drenada de la tela metálica, denominada agua blanca, usualmente se recircula parcialmente en el procedimiento de fabricación de papel. La suspensión celulósica contiene una cierta cantidad de material no fibroso, por ejemplo, cargas, polímeros cargados, agentes de apresto y varios contaminantes cargados, es decir, desechos aniónicos, electrólitos, substancias coloidales, etc.. Parte del material no fibroso tiene una influencia sobre la eficiencia de apresto y probablemente afectará a la eficiencia de apresto. Altas cantidades de compuestos cargados tales como altos contenidos de sales en la suspensión dan una suspensión que es cada vez más difícil de aprestar, es decir, obtener un papel con propiedades satisfactorias de apresto. Otros compuestos contenidos en la suspensión que deterioran el apresto son varios extractos lipófilos de la madera que pueden venir de fibras recicladas y pastas papeleras de alto rendimiento, es decir, pastas papeleras mecánicas. Una cantidad incrementada de agente de apresto añadido a menudo mejora el apresto, conduciendo sin embargo a más altos costes así como a una

20 acumulación incrementada de agentes de apresto en el agua blanca. La acumulación de material no fibroso así como cualquier otro componente presente en la suspensión será incluso más pronunciada en fábricas en las que el agua blanca se recircula extensivamente con la introducción de solo pequeñas cantidades de agua de nueva aportación en el procedimiento de fabricación de papel. De este modo, es un objetivo de la presente invención mejorar adicionalmente el apresto. Otro objetivo de la presente invención es mejorar el apresto aplicando aprestos a suspensiones celulósicas que tienen alta conductividad y/o altas cantidades de extractos lipófilos de la madera. Más objetivos adicionales aparecerán aquí a continuación.

25 30

El documento WO 99/55964 se refiere a un procedimiento para la producción de papel, en el que se añade una ayuda de drenaje y retención a una suspensión que comprende un polisacárido catiónico o anfótero que tiene un grupo hidrófobo. El polisacárido se puede usar junto con materiales de micropartículas aniónicas y agentes de apresto.

35

El documento WO 99/55965 se refiere a un procedimiento para la producción de papel, en el que se añade una ayuda de drenaje y retención a una suspensión que comprende un polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático. El polímero orgánico catiónico se usa apropiadamente junto con materiales de micropartículas aniónicas.

El documento US 6001166 se refiere a dispersiones acuosas de alquil-dicetena que contienen almidón catiónico y dispersantes aniónicos tales como ácidos ligninasulfónicos, condensados de ácido naftalenosulfónico y formaldehído.

40

El documento WO 9833979 describe dispersiones acuosas de agentes de apresto reactivos con celulosa que comprenden compuestos orgánicos catiónicos y estabilizantes aniónicos.

Invención

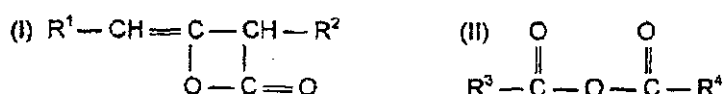
45 Se ha encontrado que la invención según las reivindicaciones sorprendentemente mejora el apresto en general y específicamente mejora el apresto de suspensiones acuosas que contienen fibras celulósicas que tienen altas conductividades. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para aprestar papel que comprende añadir a una suspensión que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto y un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, y un promotor de apresto que comprende un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

50

El agente de apresto comprendido en la dispersión del presente procedimiento añadido a la suspensión es apropiadamente cualquier agente de apresto conocido, tal como agentes no reactivos con celulosa que incluyen colofonias, por ejemplo, colofonias enriquecidas y/o esterificadas, ceras, ácidos grasos y derivados ácidos de resina, por ejemplo, amidas grasas y ésteres grasos, por ejemplo, triésteres de glicerol de ácidos grasos naturales, y/o agentes reactivos con celulosa. Preferentemente, la dispersión de apresto contiene agentes de apresto reactivos con

55

celulosa. Los agentes de apresto reactivos con celulosa comprendidos en la dispersión de apresto se pueden seleccionar de cualquier agente reactivo con celulosa conocido en la técnica. Apropriadamente, el agente de apresto se selecciona de dímeros de cetena hidrófobos, multímeros de cetena, anhídridos de ácido, isocianatos orgánicos, cloruros de carbamoilo y sus mezclas, preferentemente dímeros de cetena y anhídridos de ácido, lo más preferentemente dímeros de cetena. Los dímeros de cetena apropiados tienen la fórmula general (I) a continuación, en la que R¹ y R² representan grupos hidrocarbonados saturados o insaturados, usualmente hidrocarburos saturados, teniendo los grupos hidrocarbonados apropiadamente de 8 a 36 átomos de carbono, siendo usualmente grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, tales como grupos hexadecilo y octadecilo. Los dímeros de cetena pueden ser líquidos a temperatura ambiente, es decir, a 25°C, apropiadamente a 20°C. Comúnmente, los anhídridos de ácido se pueden caracterizar por la fórmula general (II) a continuación, en la que R³ y R⁴ pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos hidrocarbonados saturados o insaturados que contienen apropiadamente de 8 a 30 átomos de carbono, o R³ y R⁴ junto con el resto -C-O-C- pueden formar un anillo de 5 a 6 miembros, estando opcionalmente substituido adicionalmente con grupos hidrocarbonados que contienen hasta 30 átomos de carbono. Los ejemplos de anhídridos de ácido que se usan comercialmente incluyen anhídridos alquil- y alquenil-succínicos y particularmente anhídrido isoocatadecenilsuccínico.



Los dímeros de cetena, anhídridos de ácido e isocianatos orgánicos apropiados incluyen los compuestos descritos en la patente de EE.UU. No. 4.522.686, que se incorpora aquí como referencia. Los ejemplos de cloruro de carbamoilo apropiado incluyen los descritos en la patente de EE.UU. No. 3.887.427.

La dispersión de apresto añadida a la suspensión puede tener un contenido de agente de apresto de 0,1 a 50% en peso basado en la suspensión/dispersión total, aproximadamente alrededor de 20% en peso. Las dispersiones que comprenden agentes de apresto de dímeros de cetena pueden tener contenidos de dímero de cetena de 5 hasta 50% en peso basado en la dispersión total, preferentemente de 10 hasta 35% en peso. Las dispersiones o emulsiones que comprenden agentes de apresto de anhídrido de ácido pueden tener contenidos de anhídrido de ácido de 0,1 hasta 30% en peso basado en la dispersión/emulsión total, apropiadamente de 0,1 hasta 20% en peso. Las dispersiones que contienen agente de apresto no reactivo con celulosa apropiadamente tienen contenidos de agente de apresto de 5 hasta 50% en peso, preferentemente de 10 hasta 35% en peso. El polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, es decir, polímero tanto catiónico como aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos, comprendido en la dispersión de apresto está apropiadamente presente en una cantidad de alrededor de 0,1% en peso hasta alrededor de 15% en peso basado en el agente de apresto.

La cantidad de agente de apresto añadido a la suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas puede ser de 0,01 a 5% en peso, apropiadamente de 0,05 a 1,0% en peso, basado en el peso en seco de fibras celulósicas y cargas opcionales, en la que la dosis depende de la calidad de la pasta papelera o papel que se va a aprestar, el agente de apresto y el nivel de apresto.

La dispersión de apresto que comprende un polímero que contiene por lo menos un grupo aromático puede ser aniónica o catiónica, es decir, los agentes dispersantes y/o estabilizantes presentes en la dispersión que se pueden denominar sistema dispersante tienen una carga aniónica o catiónica total, respectivamente. El sistema dispersante puede incluir cualquier agente que facilita la formación de una dispersión o emulsión tales como los agentes dispersantes y/o estabilizantes ejemplificados por polielectrólitos, tensioactivos y electrólitos. Las dispersiones acuosas aniónicas de apresto pueden comprender compuestos catiónicos, es decir, polielectrólitos catiónicos (polielectrólitos catiónicos o anfóteros con carga catiónica global) y/o tensioactivos catiónicos y/o cualquier otro compuesto catiónico conocido por el experto en la técnica con tal de que la carga total del sistema dispersante sea aniónica. Las dispersiones acuosas catiónicas de apresto, por otra parte, pueden comprender compuestos aniónicos, es decir, polielectrólitos aniónicos (polielectrólitos aniónicos o anfóteros con una carga aniónica global) y/o tensioactivos aniónicos y/o cualquier otro compuesto aniónico conocido por el experto en la técnica con tal de que la carga total del sistema de dispersión sea aniónica. La carga aniónica o catiónica de la dispersión de apresto se puede determinar por medio de un ZetaMaster S versión PCS.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento que comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto y un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, y un promotor de apresto que comprende un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, siendo añadidos la dispersión y el promotor de apresto separadamente a la suspensión. El polímero que tiene uno o más grupos aromáticos puede ser sin cargar o cargado, apropiadamente cargado, es decir, el polímero puede ser catiónico o aniónico, tal como ser anfótero y tener una carga total (neta) aniónica o catiónica. El polímero puede ser un polímero orgánico apropiadamente derivado de fuentes naturales tales como polisacáridos, por ejemplo, almidones, gomas guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas de xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferentemente almidones y gomas guar, almidones

apropiados que incluyen patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz ceroso, cebada, etc., o puede ser un polímero sintético tal como polímeros de crecimiento de cadena, por ejemplo, polímeros de adición de vinilo como polímeros basados en acrilato, acrilamida y vinilamida, y polímeros de crecimiento por etapas, por ejemplo, poliuretanos. Apropiadamente, polímeros orgánicos seleccionados de polisacáridos, por ejemplo, almidones y polímeros de adición de vinilo como polímeros basados en acrilamida.

El grupo aromático del polímero puede estar presente en la cadena principal del polímero, o preferentemente, el grupo aromático puede ser una ramificación unida o que se extiende desde la cadena principal de polímero o estar presente en una ramificación que está unida o se extiende desde la cadena principal del polímero. El polímero es apropiadamente un polímero orgánico que tiene una carga aniónica o catiónica global.

Apropiadamente, el promotor de apresto comprende un polímero adicional que tiene uno o más grupos aromáticos que pueden ser cualquiera de los denominados anteriormente. Apropiadamente, la carga neta de los dos polímeros que contienen por lo menos un grupo aromático comprendido en el promotor de apresto es opuesta y se añaden usualmente separadamente a la suspensión acuosa. Preferentemente, el polímero o ambos polímeros comprendidos en el promotor de apresto tiene/tienen un grupo aromático con la condición de que el(los) polímero(s) no contiene(n) melamina o derivados de melamina.

Según la presente invención la dispersión de apresto que comprende un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos y un promotor de apresto que comprende un primer polímero que tiene uno o más grupos aromáticos y opcionalmente un segundo polímero adicional que tiene uno o más grupos aromáticos, se añaden separadamente a la suspensión acuosa. Por adición separada se entiende que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden en distintas localizaciones de la suspensión celulósica (pasta papelera ligera) o sustancialmente en la misma localización pero separados en el tiempo. Además, si el promotor de apresto comprende dos polímeros que tienen grupos aromáticos se añaden apropiadamente también separadamente.

Según una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento para aprestar papel que comprende añadir a una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, apropiadamente un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos y/o un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos, siendo el polímero aniónico un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, más preferentemente un polímero aniónico que tiene grupos aromáticos, siendo un polímero de crecimiento por etapas o un polímero aromático natural; y un promotor de apresto que comprende un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, siendo polímeros orgánicos catiónicos que tienen uno o más grupos aromáticos, tales como polisacárido catiónico o polímero de adición vinílico catiónico, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural tal como un polímero de condensación de naftalenosulfonato, un polímero de poliestirenosulfonato o un polímero de lignina modificada, formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente.

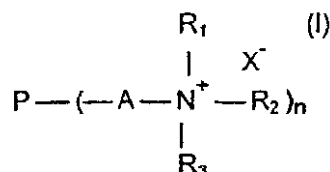
Según una realización preferida de la presente invención el procedimiento para aprestar papel comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto, un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos y/o un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos, siendo el polímero aniónico un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, más preferentemente un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas o un polímero aromático natural, y un promotor de apresto que comprende un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos seleccionado de polímeros de crecimiento por etapas, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales, formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

Según otra realización preferida más de la presente invención el procedimiento para aprestar papel comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, siendo la cantidad de dispersión de apresto añadida a la suspensión de alrededor de 0,01% hasta 5,0% en peso calculado como agente de apresto basado en fibras secas, y un promotor de apresto que comprende un polímero catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, que es apropiadamente un polisacárido catiónico o un polímero de adición de vinilo catiónico más preferentemente un polisacárido catiónico, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, siendo la cantidad de polímero catiónico añadido a la suspensión de alrededor de 0,001% hasta alrededor de 3% en peso basado en fibras secas, y siendo la cantidad de polímero aniónico añadido a la suspensión de alrededor de 0,001% hasta alrededor de 3% en peso basado en fibras secas, formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

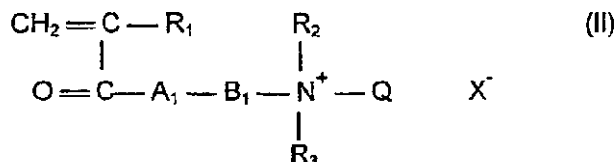
Según otra realización preferida de la presente invención el procedimiento para aprestar papel comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que

comprende un agente de apresto, un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, tal como un polisacárido catiónico o un polímero de adición de vinilo catiónico apropiadamente un polisacárido catiónico, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, siendo la cantidad de dispersión de apresto añadida a la suspensión de alrededor de 0,01% hasta alrededor de 5,0% en peso calculado como agente de apresto basado en fibras secas, y un promotor de apresto que comprende un polímero catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, que es apropiadamente un polisacárido catiónico o un polímero de adición de vinilo catiónico más preferentemente un polisacárido catiónico, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, siendo la cantidad de polímero catiónico añadido a la suspensión de alrededor de 0,001% hasta 3% en peso basado en fibras secas, y siendo la cantidad de polímero aniónico añadido a la suspensión de alrededor de 0,001% hasta alrededor de 3% en peso en basado en fibras secas, formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

Según una realización adicional preferida más de la presente invención el procedimiento para aprestar papel comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto, como un agente de apresto reactivo con celulosa, y un polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático y/o un polímero aniónico que tiene un grupo aromático seleccionado de polímeros de crecimiento por etapas, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales, y un promotor de apresto que comprende un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):

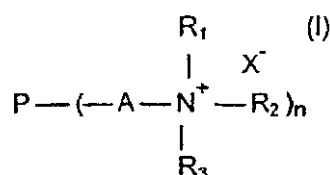


en la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende átomos de C e H que unen el N al resto de polisacárido, R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, R₃ es un grupo hidrocarbonado aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X⁻ es un contraión aniónico; o un polímero de adición de vinilo obtenido polimerizando un monómero catiónico o una mezcla monomérica que comprende un monómero catiónico representado por la fórmula general (II):



en la que R₁ es H o CH₃; R₂ y R₃ son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, A₁ es O o NH, B₁ es un grupo alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxipropileno, Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, y X⁻ es un contraión aniónico; y un polímero aniónico que tiene un grupo aromático que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural.

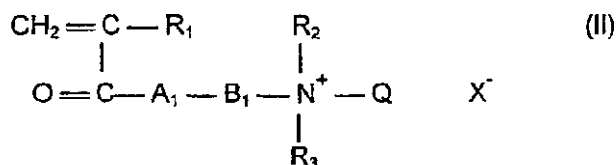
Según otra realización preferida más de la presente invención el procedimiento para aprestar papeles comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto, un polímero orgánico catiónico que tiene grupos aromáticos y/o un polímero aniónico que tiene grupos aromáticos, siendo el polímero aniónico un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, más preferentemente un polímero aniónico que tiene grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas o un polímero aromático natural, y un promotor de apresto que comprende un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):



en la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende átomos de C y H que unen el N al resto de polisacárido, R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, R₃ es un grupo hidrocarbonado

aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X⁻ es un contraión aniónico; y un polímero aniónico que tiene grupos aromáticos que son un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

5 Según otra realización preferida más de la presente invención el procedimiento para aprestar papel comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto, un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos y/o un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, y un promotor de apresto que comprende un polímero de adición de
10 vinilo catiónico obtenido polimerizando un monómero catiónico o una mezcla monomérica que comprende un monómero catiónico representado por la fórmula general (II):



en la que R₁ es H o CH₃; R₂ y R₃ son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, A₁ es O o NH, B₁ es un grupo alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxipropileno, Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, y X⁻ es un contraión aniónico; y adicionalmente un polímero aniónico
15 que tiene un grupo aromático seleccionado de polímeros de crecimiento por etapas, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

Preferentemente, el polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos (comprendido en el promotor y/o dispersión, apropiadamente en el promotor) se selecciona de polímeros de crecimiento por etapas, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales con la condición de que el polímero aniónico no sea un polímero de condensación de ácido melaminasulfónico. Usualmente, el polímero aniónico se selecciona de polímeros de condensación de naftalenosulfonato como naftalenosulfonato condensado, polímeros de poliestirenosulfonato y polímeros de lignina modificada tales como sulfonatos de lignina. Lo más preferentemente, el polímero aniónico es naftalenosulfonato condensado o ligninasulfonato.

25 Según la presente invención la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa. Aunque la dispersión de apresto puede contener los mismos polímeros comprendidos en el promotor de apresto, se observan mejoras significativas con respecto al apresto solo cuando el promotor de apresto y la dispersión de apresto se añaden separadamente a la suspensión celulósica. Por adición separada se entiende que la dispersión de apresto que puede comprender cualquiera de los polímeros del promotor de apresto y el
30 promotor de apresto se añaden en diferentes localizaciones en la fábrica de papel o sustancialmente en la misma localización pero separados en el tiempo. Además, el polímero orgánico catiónico y el polímero aniónico que forman el promotor de apresto apropiadamente se añaden también separadamente. Preferentemente, el polímero aniónico que tiene un grupo aromático comprendido en el promotor de apresto se añade a la suspensión después de tanto la dispersión de apresto como el polímero orgánico catiónico.

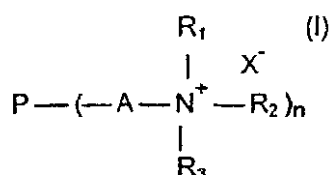
35 Polímero catiónico

El polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos del promotor de apresto y que puede también estar comprendido en la dispersión de apresto se puede derivar de fuentes naturales o sintéticas, y puede ser lineal, ramificado o reticulado. Preferentemente el polímero catiónico es soluble en agua o dispersable en agua. Los
40 ejemplos de polímeros catiónicos apropiados incluyen polisacáridos catiónicos, por ejemplo, almidones, gomas guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas de xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferentemente almidones y gomas guar, los almidones apropiados incluyen patata, maíz, trigo, tapioca arroz, maíz ceroso, cebada, etc.; polímeros orgánicos catiónicos sintéticos tales como polímeros catiónicos de crecimiento de la cadena, por ejemplo, polímeros de adición de vinilo catiónico como polímeros basados en acrilato, acrilamida y
45 vinilamida, y polímeros catiónicos de crecimiento por etapas, por ejemplo, poliuretanos catiónicos. Apropiadamente, polímeros orgánicos catiónicos seleccionados del grupo que consiste en polisacáridos, es decir, almidones, y polímeros de adición de vinilo catiónico como polímeros basados en acrilamida que tienen grupos aromáticos.

El grupo aromático del polímero orgánico catiónico puede estar presente en la cadena principal de polímero o en un grupo sustituyente que está unido a la cadena principal de polímero, preferentemente en un grupo sustituyente. Los
50 ejemplos de grupos aromáticos apropiados incluyen grupos arilo, aralquilo y alcarilo, por ejemplo, fenilo, fenileno, naftilo, xilileno, bencilo y feniletilo; preferentemente bencilo, grupos aromáticos (arilo) que contienen nitrógeno, por ejemplo, piridinio y quinolinio, así como derivados de estos grupos. Los ejemplos de grupos catiónicamente cargados que pueden estar presentes en el polímero catiónico así como en monómeros usados para preparar el polímero catiónico incluyen grupos amonio cuaternario, grupos amino terciario y sus sales de adición de ácido.

Según una realización preferida el polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático se selecciona de polisacáridos catiónicos. El grupo aromático del polisacárido puede estar unido a un heteroátomo como nitrógeno u oxígeno presente en el polisacárido, estando el heteroátomo opcionalmente cargado, por ejemplo, cuando es un nitrógeno. El grupo aromático puede estar unido también a un grupo que comprende un heteroátomo, por ejemplo, amida, éster o éter, tales grupos pueden estar unidos a la cadena principal de polisacárido, por ejemplo, vía una cadena de átomos. El ejemplo de grupos aromáticos apropiados y grupos que comprenden un grupo aromático incluyen grupos arilo y aralquilo, por ejemplo, fenilo, fenileno, naftilo, fenileno, xilileno, bencilo y feniletilo; grupos aromáticos (arilo) que contienen nitrógeno, por ejemplo, piridinio y quinolinio, así como derivados de estos grupos en los que uno o más sustituyentes unidos a dichos grupos aromáticos se pueden seleccionar de hidroxilo, haluros, por ejemplo, cloruro, nitro, y grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, el polímero orgánico catiónico se selecciona de polisacáridos catiónicos que tienen la fórmula estructural general (I):



en la que P es un resto de un polisacárido; A es un grupo que une N al resto polisacárido, apropiadamente una cadena de átomos que comprenden átomos de C e H, y opcionalmente átomos de O y/o N, usualmente un grupo alquilenos con 2 a 18 y apropiadamente de 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpidos o substituidos con uno o más heteroátomos, por ejemplo, O o N, por ejemplo, un grupo alquilenoxi o grupo hidroxipropileno (-CH₂-CH(OH)-CH₂-); R₁ y R₂ son cada uno H o, preferentemente, un grupo hidrocarbonado, apropiadamente alquilo, que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, apropiadamente 1 o 2 átomos de carbono; R₃ es apropiadamente un grupo hidrocarbonado aromático que incluye grupos aralquilo, por ejemplo, grupos bencilo y feniletilo; n es un número entero de alrededor de 2 a alrededor de 300.000, apropiadamente de 5 a 200.000 y preferentemente de 6 a 125000 o, alternativamente, R₁, R₂ y R₃ junto con N forman un grupo aromático que contiene de 5 a 12 átomos de carbono; y X⁻ es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro.

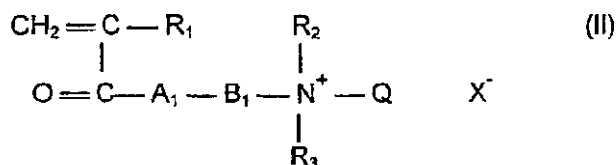
El polisacárido catiónico modificado con un grupo aromático puede tener un grado de substitución que varía en un amplio intervalo; el grado de substitución catiónica (DS_C) puede ser de 0,01 a 0,5, apropiadamente de 0,02 a 0,3, preferentemente de 0,025 a 0,2, el grado de substitución aromática (DS_{Ar}) puede ser de 0,01 a 0,5, apropiadamente de 0,02 a 0,3, preferentemente de 0,025 a 0,2, y el grado de substitución aniónica (DS_A) puede ser de 0 a 0,2, apropiadamente de 0 a 0,1, preferentemente de 0 a 0,05.

Los polisacáridos se pueden preparar sometiendo un polisacárido a modificación catiónica y aromática de una manera conocida usando uno o más agentes que contienen un grupo catiónico y/o un grupo aromático, por ejemplo, haciendo reaccionar el agente con el polisacárido en presencia de una sustancia alcalina tal como un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo. El polisacárido que se va a someter a modificación catiónica y aromática puede ser no iónico, aniónico, anfótero y catiónico. Los agentes modificadores apropiados incluyen agentes no iónicos tales como, por ejemplo, haluros de aralquilo, por ejemplo, cloruro de bencilo y bromuro de bencilo; los productos de reacción de epíclorhidrina y dialquilaminas que tienen por lo menos un sustituyente que comprende un grupo aromático como se define anteriormente, que incluye 3-dialquilamino-1,2-epoxipropanos; y agentes catiónicos tales como, por ejemplo, el producto de reacción de epíclorhidrina y aminas terciarias que tienen por lo menos un sustituyente que comprende un grupo aromático como se define anteriormente, que incluyen alcarildialquilaminas, por ejemplo, dimetilbencilamina; arilaminas, por ejemplo, piridina y quinolina. Los agentes catiónicos apropiados de este tipo incluyen haluros de 2,3-epoxipropiltrialquilamonio y haluros de halohidroxipropiltrialquilamonio, por ejemplo, cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-N-(alquilo hidrófobo)-N,N-di(alquilo inferior)amonio y cloruro de N-glicidil-N-(alquilo hidrófobo)-N,N-di(alquilo inferior)amonio en el que el grupo aromático es como se define anteriormente, notablemente octilo, decilo y dodecilo, y el alquilo inferior es metilo o etilo; y haluros de halohidroxipropil-N,N-dialquil-N-alcarilamonio y cloruro de N-glicidil-N-(alcaril)-N,N-dialquilamonio, por ejemplo, cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-N-(alcaril)-N,N-di(alquilo inferior)amonio en el que los grupos alcarilo y alquilo inferior son como se define anteriormente, particularmente cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-N-bencil-N,N-dimetilamonio; y cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)piridinio. Generalmente, cuando se usa un agente aromático no iónico, el polisacárido apropiadamente se vuelve catiónico usando cualquiera de los agentes catiónicos conocidos en la técnica antes o después de la modificación hidrófoba. Los ejemplos de agentes modificantes catiónicos y/o aromáticos apropiados, polisacáridos modificados con grupos aromáticos y métodos para su preparación incluyen aquellos descritos en las patentes de EE.UU. Nos 4.687.519 y 5.463.127; solicitud de patente internacional WO 94/24169, solicitud de patente europea No. 189 935; y S.P. Pate, R.G. Patel y V.S. Patel, Starch/Stärke, 41(1989), No. 5, pp. 192-196.

Según otra realización preferida más el polímero orgánico catiónico se selecciona de homopolímeros y copolímeros preparados de uno o más monómeros que comprenden por lo menos un monómero que tiene un grupo aromático,

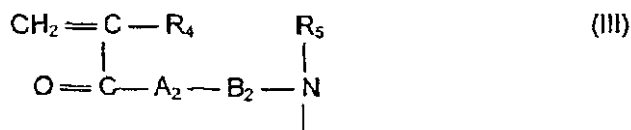
apropiadamente un monómero etilénicamente insaturado. El polímero catiónico puede ser lineal o ramificado. El grupo aromático del polímero catiónico puede estar presente en la cadena principal del polímero o, preferentemente, puede ser una ramificación unida o que se extiende desde la cadena principal del polímero o estar presente en una ramificación que está unida o se extiende desde la cadena principal del polímero. Los grupos aromáticos (arilo) apropiados incluyen aquellos que comprenden un grupo fenilo, opcionalmente sustituido, un grupo fenileno, opcionalmente sustituido, y un grupo naftilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo, grupos que tienen las fórmulas generales $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4$ -, $-\text{C}_6\text{H}_3$ -, y $-\text{C}_6\text{H}_2$ -, por ejemplo, en la forma de fenileno ($-\text{C}_6\text{H}_4$ -), xilileno ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ -), fenilo ($-\text{C}_6\text{H}_5$), bencilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), y fenilo sustituido (por ejemplo $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$, $-\text{C}_6\text{H}_3\text{Y}_2$, y $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Y}_3$) en las que uno o más sustituyentes (Y) unidos al anillo fenilo se pueden seleccionar de hidroxilo, haluros, por ejemplo, cloruro, nitro y grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, el polímero catiónico es un polímero de adición de vinilo. La expresión "polímero de adición de vinilo" como se usa aquí, se refiere a un polímero preparado por polimerización de adición de uno o más monómeros vinílicos o monómeros etilénicamente insaturados que incluyen, por ejemplo, monómeros basados en acrilamida y basados en acrilato. Apropiadamente, el polímero catiónico se selecciona de polímeros catiónicos de adición de vinilo obtenidos polimerizando un monómero catiónico o una mezcla de monómeros que comprende un monómero catiónico representado por la fórmula general (II):



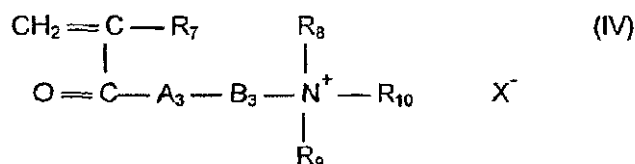
en la que R_1 es H o CH_3 ; R_2 y R_3 son cada uno, preferentemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, usualmente de 1 a 2 átomos de carbono; A_1 es O o NH; B_1 es un grupo alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, apropiadamente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno; Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, apropiadamente un grupo fenilo o fenilo sustituido, que puede estar unido al nitrógeno por medio de un grupo alquileo que tiene usualmente de 1 a 3 átomos de carbono, apropiadamente de 1 a 2 átomos de carbono, y preferentemente Q es un grupo bencilo ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); y X^- es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro. Los ejemplos de monómeros apropiados representados por la fórmula general (II) incluyen monómeros cuaternarios obtenidos tratando (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de dimetilaminohidroxipropilo, y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, por ejemplo, dimetilaminoetil(met)acrilamida, dietilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida, y dietilaminopropil(met)acrilamida, con cloruro de bencilo. Los monómeros catiónicos preferidos de la fórmula general (II) incluyen la sal cuaternaria cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo y la sal cuaternaria cloruro de dimetilaminoetilmetacrilato de bencilo.

El polímero de adición de vinilo catiónico puede ser un homopolímero preparado de un monómero catiónico que tiene un grupo aromático o un copolímero preparado de una mezcla monomérica que comprende un monómero catiónico que tiene un grupo aromático y uno o más monómeros copolimerizables. Los monómeros no iónicos copolimerizables apropiados incluyen monómeros representados por la fórmula general (III):



en la que R_4 es H o CH_3 ; R_5 y R_6 son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, apropiadamente alquilo, que tiene de 1 a 6, apropiadamente de 1 a 4 y usualmente de 1 a 2 átomos de carbono; A_2 es O o NH; B_2 es un grupo alquileo de 2 a 8 átomos de carbono, apropiadamente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno o, alternativamente, A y B no son ambos nada por lo que hay un enlace sencillo entre C y N ($\text{O}=\text{C}-\text{NR}_5\text{R}_6$). Los ejemplos de monómeros copolimerizables apropiados de este tipo incluyen (met)acrilamida; monómeros basados en acrilamida como N-alquil(met)acrilamidas y N,N-dialquil(met)acrilamidas, por ejemplo, N-n-propilacrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-n-butil(met)acrilamida, N-isobutil(met)acrilamida y N-t-butil(met)acrilamida; y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, por ejemplo, dimetilaminoetil(met)acrilamida, dietilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida y dietilaminopropil(met)acrilamida; monómeros basados en acrilato como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de t-butilaminoetilo y acrilato de dimetilaminohidroxipropilo; y vinilamidas, por ejemplo, N-vinilformamida y N-vinilacetamida. Los monómeros no iónicos copolimerizables preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida, es decir, (met)acrilamida, y el polímero principal es preferentemente un polímero basado en acrilamida.

Los monómeros catiónicos copolimerizables apropiados incluyen los monómeros representados por la fórmula general (IV)



5 en la que R_7 es H o CH_3 ; R_8 , R_9 y R_{10} son cada uno H o, preferentemente, un grupo hidrocarbonado, apropiadamente alquilo, que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, usualmente de 1 a 2 átomos de carbono; A_3 es O o NH; B_3 es un grupo alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, apropiadamente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno, y X^- es un contraión aniónico, usualmente metilsulfato o un haluro como cloruro. Los ejemplos de monómeros copolimerizables catiónicos apropiados incluyen sales de adición de ácido y sales de amonio cuaternario de los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas mencionadas
10 anteriormente, usualmente preparadas usando ácidos como HCl, H_2SO_4 , etc., o agentes cuaternizantes como cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, etc.; y cloruro de dialquildimetilamonio. Los monómeros catiónicos copolimerizables preferidos incluyen la sal cuaternaria cloruro de dimetilaminoetil(met)acrilato de metilo y cloruro de dialildimetilamonio. Se pueden emplear también monómeros aniónicos copolimerizables como ácido acrílico, ácido metacrílico, varios monómeros de adición de vinilo sulfonados, etc., y preferentemente, en cantidades pequeñas.

15 El polímero de adición de vinilo catiónico se puede preparar de una mezcla monomérica que comprende generalmente de 1 a 99% en moles, apropiadamente de 2 a 50% en moles y preferentemente de 5 a 20% en moles de monómero catiónico que tiene un grupo aromático, preferentemente representado por la fórmula general (II), y de 99 a 1% en moles, apropiadamente de 98 a 50% en moles, y preferentemente de 95 a 80% en moles de otros monómeros copolimerizables que preferentemente comprenden acrilamida o metacrilamida ((met)acrilamida),
20 comprendiendo apropiadamente la mezcla monomérica de 98 a 50% en moles y preferentemente de 95 a 80% en moles de (met)acrilamida, siendo la suma de los porcentajes 100.

El polímero catiónico se puede seleccionar también de polímeros preparados por reacción de condensación de uno o más monómeros que contienen un grupo aromático. Los ejemplos de tales monómeros incluyen diisocianatos de tolueno, bisfenol A, ácido ftálico, anhídrido ftálico, etc., que se pueden usar en la preparación de poliuretanos catiónicos, poliamida-aminas catiónica, etc.
25

Alternativamente el polímero catiónico puede ser un polímero sometido a modificación aromática usando un agente que contiene un grupo aromático. Los agentes modificantes apropiados de este tipo incluyen cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-N-bencil-N,N-dimetilamonio, y cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)piridinio. Los polímeros apropiados para tal modificación aromática incluyen polímeros de adición de vinilo. Si el polímero contiene un nitrógeno terciario que se puede cuaternizar por el agente modificante, el uso de tales agentes usualmente da como resultado que el polímero se vuelve catiónico. Alternativamente, el polímero que se va a someter a modificación aromática puede ser catiónico, por ejemplo, un polímero de adición de vinilo catiónico.
30

Usualmente la densidad de carga del polímero catiónico está dentro del intervalo de 0,1 a 6,0 meqv/g de polímero seco, apropiadamente de 0,2 a 4,0 y preferentemente de 0,5 a 3,0. El peso molecular promedio en peso de los polímeros sintéticos es usualmente por lo menos alrededor de 500.000, apropiadamente por encima de alrededor de 1.000.000 y preferentemente por encima de alrededor 2.000.000. El límite superior no es crítico; puede ser alrededor de 50.000.000, usualmente 30.000.000 y apropiadamente 25.000.000.
35

Polímero aniónico

40 El polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos comprendido en el promotor de apresto y que puede estar contenido en la dispersión de apresto se selecciona del grupo que consiste en polímeros de crecimiento por etapas, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales. La expresión "polímero de crecimiento por etapas", tal como se usa aquí, se refiere a un polímero obtenido por polimerización de crecimiento por etapas, denominado también polímero de reacción por etapas y polimerización de reacción por etapas, respectivamente. Preferentemente, el
45 polímero aniónico tiene un grupo aromático con la condición de que el polímero aniónico no sea un polímero de condensación de ácido melaminasulfónico. El polímero aniónico puede ser un polímero de crecimiento por etapas o un polímero aromático natural. Los polímeros aniónicos según la invención pueden ser lineales, ramificados o reticulados. Preferentemente el polímero aniónico es soluble en agua o dispersable en agua. El polímero aniónico es preferentemente orgánico.

50 Los polímeros aromáticos aniónicos preferidos son polímeros de condensación de naftalenosulfonato, polímeros de poliestirenosulfonato y polímeros de lignina modificada, incluso más preferidos son los polímeros de condensación de naftalenosulfonato como naftalenosulfonato condensado, y polímeros de lignina modificada tales como sulfonato

de lignina.

El grupo aromático del polímero aniónico puede estar presente en la cadena principal de polímero o en un grupo sustituyente que está unido a la cadena principal. Los ejemplos de grupos aromáticos apropiados incluyen grupos arilo, aralquilo y alcarilo y sus derivados, por ejemplo, fenilo, toliilo, naftilo, fenileno, xilileno, bencilo, feniletilo y derivados de estos grupos. Los ejemplos de grupos aniómicamente cargados que pueden estar presentes en el polímero aniónico así como en los monómeros usados para preparar el polímero aniónico incluyen grupos que llevan una carga aniónica y grupos ácido que llevan una carga aniónica cuando se disuelven o dispersan en agua, siendo denominados los grupos colectivamente aquí grupos aniónicos, tales como grupo fosfato, fosfonato, sulfato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido carboxílico, carboxilato, alcóxido y fenólico, es decir, fenilos y naftilos substituidos con hidroxilo. Los grupos que llevan una carga aniónica son usualmente sales de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o amoníaco.

Los ejemplos de productos de polimerización de crecimiento por etapas aniónicos apropiados según la presente invención incluyen polímeros de condensación, es decir, polímeros obtenidos por polimerizando de condensación de crecimiento por etapas, por ejemplo, condensados de un aldehído tal como formaldehído con uno o más compuestos aromáticos que contienen uno o más grupos amino, específicamente polímeros del tipo de naftaleno-sulfonato condensado, y opcionalmente otros comonómeros útiles en la polimerización por condensación tales como urea. Los ejemplos de compuestos aromáticos apropiados que contienen grupos aniónicos incluyen compuestos fenólicos o naftólicos tales como fenol, naftol, resorcinol y sus derivados, ácidos aromáticos y sus sales tales como ácidos y sales fenílicos, fenólicos, naftílicos y naftólicos, usualmente ácidos sulfónicos y sulfonatos, por ejemplo, ácido bencenosulfónico y sulfonato, ácido xilensulfónico y sulfonato, ácido naftaleno-sulfónico y sulfonato, ácido fenolsulfónico y sulfonato.

Los ejemplos de productos de polimerización de crecimiento por etapas aniónicos apropiados adicionales según la presente invención incluyen polímeros de adición, es decir, polímeros obtenidos por polimerización de adición de crecimiento por etapas, por ejemplo, poliuretanos aniónicos preparados de una mezcla monomérica que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos. Los ejemplos de isocianatos aromáticos apropiados incluyen diisocianatos, por ejemplo, tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos y difenilmetano-4,4'-diisocianato. Los ejemplos de alcoholes aromáticos apropiados incluyen alcoholes dihidroxilados, es decir, dialcoholes, por ejemplo, bisfenol A, fenildietanolamina, monotereftalato de glicerol y monotereftalato de trimetilolpropano. Se pueden emplear también alcoholes aromáticos monohidroxilados tales como fenol y sus derivados. La mezcla monomérica puede contener también isocianatos no aromáticos y/o alcoholes, usualmente diisocianatos y dialcoholes, por ejemplo, cualquiera de los que se sabe que son útiles en la preparación de poliuretanos. Los ejemplos de monómeros apropiados que contienen grupos aniónicos incluyen los productos de reacción de monoéster de trialcoholes, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano y glicerol, con ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, por ejemplo, ácido y anhídrido succínico, ácido y anhídrido tereftálico, tales como monosuccinato de glicerol, monotereftalato de glicerol, monosuccinato de trimetilolpropano, monotereftalato de trimetilolpropano, N,N-bis-(hidroxietil)glicina, ácido di-(hidroximetil)propiónico, ácido N,N-bis-(hidroxietil)-2-aminoetanosulfónico, y similares, opcionalmente y usualmente en combinación con la reacción con una base tal como hidróxidos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, por ejemplo, hidróxido de sodio, amoníaco o una amina, por ejemplo, trietilamina, formando por ello un contraión de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio.

Los ejemplos de productos de polimerización de crecimiento de cadena aniónicos apropiados según la invención incluyen polímeros aniónicos de adición de vinilo obtenidos de una mezcla de monómeros vinílicos o etilénicamente insaturados que comprenden por lo menos un monómero que tiene un grupo aromático y por lo menos un monómero que tiene un grupo aniónico, usualmente copolimerizado con monómeros no iónicos tales como monómeros basados en acrilato y acrilamida. Los ejemplos de monómeros aniónicos apropiados incluyen ácido (met)acrílico y paravinilfenol (hidroxiestireno).

Los ejemplos de polisacáridos aniónicos apropiados incluyen almidones, gomas guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas de xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferentemente almidones, gomas guar y derivados de celulosa, almidones apropiados que incluyen patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz ceroso y cebada, preferentemente patata. Los grupos aniónicos en el polisacárido pueden ser nativos y/o introducidos por tratamiento químico. Los grupos aromáticos en el polisacárido se pueden introducir por métodos químicos conocidos en la técnica.

Los ejemplos de polímeros aniónicos aromáticos naturales apropiados (modificados) de esta invención incluyen lignina kraft, tal como polímeros de lignina modificada como aductos de lignina polimerizados con formaldehído y lignina sulfonada, por ejemplo, sulfonato de lignina y extractos de tanino, es decir, sustancias polifenólicas naturales que están presentes en los extractos orgánicos de corteza de algunas especies de madera.

El peso molecular promedio en peso del polímero aniónico puede variar dentro de amplios límites que dependen, entre otros, del tipo de polímero usado, y usualmente es por lo menos alrededor de 500, apropiadamente por encima de alrededor de 2.000 y preferentemente por encima de alrededor de 5.000. El límite superior no es crítico; puede ser alrededor de 200.000, usualmente 150.000.000, apropiadamente 100.000.000 y preferentemente 1.000.000.

5 El polímero aniónico puede tener un grado de sustitución aniónica (DS_A) que varía en un amplio intervalo dependiendo, entre otros, del tipo de polímero usado; el DS_A es usualmente de 0,01 a 2,0, apropiadamente de 0,02 a 1,8 y preferentemente de 0,025 a 1,5; y el grado de sustitución aromática (DS_O) puede ser de 0,001 a 1,0, usualmente de 0,01 a 0,8, apropiadamente de 0,02 a 0,7 y preferentemente de 0,025 a 0,5. En el caso en el que el polímero aniónico contenga grupos catiónicos, el grado de sustitución catiónica (DC_C) puede ser, por ejemplo, de 0 a 0,2, apropiadamente de 0 a 0,1 y preferentemente de 0 a 0,025, teniendo el polímero aniónico una carga aniónica global. Usualmente la densidad de carga aniónica del polímero aniónico está dentro del intervalo de 0,1 a 6,0 meq/g de polímero seco, apropiadamente de 0,5 a 5,0 y preferentemente de 1,0 a 4,0.

10 El polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático y el polímero aniónico que tiene un grupo aromático del promotor de apresto se pueden añadir a la suspensión acuosa (pasta papelera) en cualquier orden separadamente de la adición de la dispersión de apresto y en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites dependiendo, entre otros, del tipo de pasta papelera, contenido de sal, tipo de sales, contenido de carga, tipo de carga, punto de adición, etc. Generalmente los polímeros se añaden en una cantidad que da mejor apresto del que se obtiene cuando no se añaden y usualmente el polímero orgánico catiónico se añade a la pasta papelera previamente a añadir el polímero aniónico. El polímero catiónico se añade usualmente en una cantidad de por lo menos 0,001%, a menudo por lo menos 0,005% en peso, basado en la substancia de pasta papelera seca, mientras que el límite superior es usualmente 3% y apropiadamente 2,0% en peso. El polímero aniónico se añade usualmente en una cantidad de por lo menos 0,001%, a menudo por lo menos 0,005% en peso, basado en la substancia de pasta papelera en seco, mientras que el límite superior es usualmente 3% y apropiadamente 1,5% en peso.

20 Aparte del polímero orgánico catiónico y del polímero aniónico el promotor de apresto puede contener otros compuestos que mejoran la eficiencia de apresto tales como materiales de micropartículas aniónicas, por ejemplo, partículas basadas en sílice y arcillas de tipo de esmectita, polímeros orgánicos catiónicos de bajo peso molecular, compuestos de aluminio como alumbre, aluminatos, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y poli(compuestos de aluminio) tales como poli(cloruros de aluminio), poli(sulfatos de aluminio), poli(compuestos de aluminio) que contienen iones tanto cloruro como sulfato, poli(silicato-sulfatos de aluminio) y sus mezclas, polímeros de adición de vinilo aniónico y sus combinaciones.

30 El procedimiento de la invención se usa preferentemente en la fabricación de papel de una suspensión que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, que tiene una alta conductividad. Usualmente, la conductividad de la pasta papelera es por lo menos 0,20 mS/cm, apropiadamente por lo menos 0,5 mS/cm, preferentemente por lo menos 3,5 mS/cm. Se han observado muy buenos resultados de apresto a niveles de conductividad por encima de 5,0 mS/cm e incluso por encima de 7,5 mS/cm. La conductividad se puede medir por equipo estándar tal como, por ejemplo, un instrumento WTW LF 539 suministrado por Christian Berner. Los valores citados anteriormente se determinan apropiadamente midiendo la conductividad de la suspensión celulósica que se alimenta a o está presente en la caja de entrada de la maquina de papel o, alternativamente, midiendo la conductividad del agua blanca obtenida por desecación de la suspensión. Altos niveles de conductividad significa altos contenidos de sales (electrólitos) en los que las distintas sales pueden estar basadas en cationes mono- di- y multi-valentes como metales alcalinos, por ejemplo, Na^+ y K^+ , alcalinotérreos, por ejemplo, Ca^{2+} y Mg^{2+} , iones aluminio, por ejemplo, Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ y iones polialuminio, y aniones mono-, di- y multi-valentes como haluros, por ejemplo, Cl^- , sulfatos, por ejemplo, SO_4^{2-} y HSO_4^- , carbonatos, por ejemplo, CO_3^{2-} y HCO_3^- , silicatos y ácidos orgánicos inferiores. La invención es particularmente útil en la fabricación de papel de pastas papeleras que tienen alto contenido de sales de cationes di- y multi-valentes, y usualmente el contenido de catión es por lo menos 200 ppm, apropiadamente por lo menos 300 ppm y preferentemente por lo menos 400 ppm. Las sales se pueden derivar de las fibras celulósicas y cargas usadas para formar la pasta papelera, en particular en fábricas integradas en las que una suspensión acuosa de fibra concentrada de la pasta molida normalmente se mezcla con agua para formar una suspensión diluida apropiada para la fabricación de papel en una fábrica de papel. La sal se puede derivar también de varios aditivos introducidos en la pasta papelera, del agua de nueva aportación suministrada al procedimiento, o se puede añadir deliberadamente, etc. Adicionalmente, el contenido de sales es usualmente más alto en los procedimientos en los que el agua blanca se recircula extensamente, lo que puede conducir a una considerable acumulación de sales en el agua que circula en el procedimiento.

50 La presente invención incluye adicionalmente procedimientos de fabricación de papel en los que el agua blanca se recircula (recicla) extensamente, es decir, con un alto grado de cierre de agua blanca, por ejemplo, en los que se usan de 0 a 30 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel seco producido, usualmente menos de 20, apropiadamente menos de 15, preferentemente menos de 10 y notablemente menos de 5 toneladas de agua de nueva aportación por tonelada de papel. La recirculación del agua blanca obtenida en el procedimiento apropiadamente comprende la mezcla del agua blanca con fibras celulósicas y/o cargas opcionales para formar una suspensión a aprestar, preferentemente comprende mezclar el agua blanca con una suspensión que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, antes de que la suspensión entre en la tela metálica de formación para el apresto.

60 Se pueden usar por supuesto aditivos adicionales que son convencionales en la fabricación de papel en combinación con aditivos según la invención, tales como, por ejemplo, agentes de resistencia en seco adicionales, gentes de resistencia en húmedo. La suspensión celulósica, o pasta papelera, puede contener también cargas minerales de tipos convencionales tales como, por ejemplo, caolín, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos tales como tiza, mármol molido y carbonato de calcio precipitado.

5 El procedimiento de esta invención se usa para la producción de papel. El término "papel" tal como se usa aquí por supuesto incluye no solo papel y su método de producción, sino también otros productos del tipo de banda o lámina, tales como, por ejemplo, tablero y cartón, y su producción. El procedimiento se puede usar en la producción de papel de diferentes tipos de suspensiones de fibras que contienen celulosa y las suspensiones deben contener apropiadamente por lo menos 25% en peso y preferentemente por lo menos 50% en peso de tales fibras, basadas en la substancia en seco. Las suspensiones pueden estar basadas en fibras de pasta papelera química tales como pasta de sulfato, sulfito y organosolv, pasta mecánica tal como pasta termomecánica, pasta quimio-termomecánica, pasta de refinería y pasta de madera molida, tanto de madera dura como blanda, y pueden estar basadas también en fibras recicladas, opcionalmente de pastas papeleras destintadas, y sus mezclas. La invención es particularmente útil en la fabricación de papel de suspensiones basadas en pastas papeleras que comprenden fibras recicladas y pastas papeleras destintadas, y el contenido de fibras celulósicas de tal origen puede ser hasta 100%, sustancialmente de 20% a 100%.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes Ejemplos que, sin embargo, no se desea que limiten la misma. Las partes y % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se diga lo contrario.

15 En todos los Ejemplos aquí a continuación, la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añadieron separadamente a la suspensión celulósica. Además, en el caso en el que el promotor comprenda más de un polímero que tiene un grupo aromático, estos polímeros se añadieron separadamente a la suspensión con respecto a cada uno y a la dispersión.

Ejemplo 1

20 Se evaluó el rendimiento de apresto del procedimiento usando el ensayo Cobb 60.

Se preparó una dispersión aniónica de apresto que contiene dímero de alquilcetena, naftalenosulfonato condensado y cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio. La dispersión de apresto tenía un contenido de AKD de 30% y contenía 4% de cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio y 6% de naftalenosulfonato condensado, basado en AKD. La dispersión de apresto se añadió a la pasta papelera en una cantidad de 5 kg de AKD/tonelada de pasta papelera seca.

25 Se añadió adicionalmente a la pasta papelera un almidón catiónico con un grado de sustitución catiónica DS de 0,065 respecto a grupos bencilo que contienen nitrógeno y/o naftalenosulfonato condensado (disponible con el nombre comercial Tamol®) comprendido en el promotor de apresto. Además, se añadieron a la pasta papelera componentes adicionales comprendidos en el promotor de apresto cuando fue apropiado e indicado por la tabla 1, incluyendo almidón catiónico sin grupos aromáticos con un DS de 0,065 y partículas de sílice inorgánica aniónica proporcionas en forma de sol.

30 La pasta papelera usada estaba basada en 80% en peso de pasta de sulfato de abedul/pino (60/40) blanqueada y 20% en peso de CaCO₃ refinado hasta 200 CSF y que contiene 0,3 g/litro de pasta papelera de Na₂SO₄ que tiene una conductividad de 461 μS/cm y un pH de 8,1.

35 Tabla 1

| Ensayo no. | Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/ [kg de almidón/tonelada de pasta papelera seca] |
|------------|--|---|--|
| Ensayo 1 | 0,5 | 0 | 10 |
| Ensayo 2 | 0,5 | 10 | 0 |
| Ensayo 3 | 0,5 | 10 | 0 |

| Ensayo no. | Naftalenosulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de pasta papelera seca] | Partículas de sílice aniónica/ [kg de partículas de sílice/tonelada de pasta papelera seca] | Cobb 60/[g/m ²] |
|------------|--|---|-----------------------------|
| Ensayo 1 | 0 | 1 | 45,2 |
| Ensayo 2 | 0 | 1 | 33,5 |
| Ensayo 3 | 1 | 0 | 29,3 |

Ejemplo 2

5 Se evaluó el rendimiento de apresto del procedimiento (ensayo Cobb 60) usando la misma dispersión de apresto aniónica, los mismos promotores de apresto y la misma pasta papelera que en el ejemplo 1, sin embargo, se añadió cloruro de calcio a la pasta papelera para ajustar la conductividad hasta 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las cantidades de polímeros del promotor y agente de apresto (AKD) añadidas se dan en la tabla 2.

Tabla 2

| Ensayo no. | Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de pasta papelera seca] |
|------------|--|---|---|
| Ensayo 1 | 0,5 | 0 | 12 |
| Ensayo 2 | 0,5 | 12 | 0 |
| Ensayo 3 | 0,5 | 10 | 0 |

| Ensayo no. | Naftalenosulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de pasta papelera seca] | Partículas de sílice aniónica/[kg de sílice/tonelada de pasta papelera seca] | Cobb 60/[g/m ²] |
|------------|--|--|-----------------------------|
| Ensayo 1 | 0 | 1,0 | 75 |
| Ensayo 2 | 0 | 1,0 | 28 |
| Ensayo 3 | 1 | 0 | 27,8 |

Ejemplo 3

10 Se preparó una dispersión de apresto aniónica que contenía 8,9% de un dímero de alquilcetena comercial, 0,89% de un almidón catiónico sustituido aromático que tiene un DS de 0,065 que contiene grupos bencilo, y 0,22% de naftalenosulfonato condensado disponible con el nombre comercial Tamol®. La dispersión aniónica se añadió en cantidades de 0,0115% a 0,0140 (en base seca, véase tabla 39 basada en el dímero de cetena a una suspensión celulósica (base seca) que contiene 30% de pino, 30% de haya, 40% de eucalipto, y 15% de CaCO₃ precipitado. La conductividad de la suspensión era 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A la suspensión se añadió también un promotor de apresto que contiene almidón sustituido con bencilo que tiene un DS de 0,065 y naftalenosulfonato condensado disponible con el nombre comercial Tamol® (ensayo 2).

15 A la misma suspensión se añadió también la misma dispersión aniónica. Sin embargo, el promotor de apresto añadido a la suspensión no contenía polímeros aromáticos. El promotor de apresto contenía almidón catiónico con un DS de 0,065 que no tiene grupos aromáticos y partículas de sílice inorgánica aniónica proporcionadas en forma de sol (ensayo 1). Las cantidades de polímeros del promotor y agente de apresto (AKD) de la dispersión se dan en la tabla 3.

Tabla 3

| Ensayo no. | Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de pasta papelera seca] |
|------------|--|---|---|
| Ensayo 1 | 0,115 | 0 | 5 |
| Ensayo 1 | 0,125 | 0 | 5 |
| Ensayo 1 | 0,140 | 0 | 5 |
| Ensayo 2 | 0,115 | 5 | 0 |
| Ensayo 2 | 0,125 | 5 | 0 |
| Ensayo 2 | 0,140 | 5 | 0 |

ES 2 382 790 T3

| Ensayo no. | Naftalenosulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de pasta papelera seca] | Partículas de sílice aniónica/ [kg de part. de sílice/tonelada de pasta papelera seca] | Cobb 60/[g/m ²] |
|------------|--|--|-----------------------------|
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 90,0 |
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 50,0 |
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 29,0 |
| Ensayo 2 | 0,120 | 0 | 28,0 |
| Ensayo 2 | 0,120 | 0 | 27,0 |
| Ensayo 2 | 0,120 | 0 | 25,5 |

Ejemplo 4

5 En este ejemplo se usaron la misma dispersión, promotores de apresto y suspensión (pasta papelera) que en el ejemplo 3 excepto que la conductividad de la dispersión era 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las cantidades añadidas de agente de apresto y polímeros de los promotores se dan en la Tabla 4.

Tabla 4.

| Ensayo no. | Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de pasta papelera seca] |
|------------|--|---|---|
| Ensayo 1 | 0,140 | 0 | 5 |
| Ensayo 1 | 0,160 | 0 | 5 |
| Ensayo 1 | 0,180 | 0 | 5 |
| Ensayo 1 | 0,200 | 0 | 5 |
| Ensayo 2 | 0,100 | 5 | 0 |
| Ensayo 2 | 0,115 | 5 | 0 |
| Ensayo 2 | 0,125 | 5 | 0 |
| Ensayo 2 | 0,140 | 5 | 0 |

| Ensayo no. | Naftalenosulfonato condensado/[kg de agente de apresto/[tonelada de pasta papelera seca] | Partículas de sílice aniónica/ [kg de part. de sílice/tonelada de pasta papelera seca] | Cobb 60/[g/m ²] |
|------------|--|--|-----------------------------|
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 150 |
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 137 |
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 138 |
| Ensayo 1 | 0 | 0,120 | 110 |
| Ensayo 2 | 0,120 | 0 | 47 |
| Ensayo 2 | 0,120 | 0 | 35 |
| Ensayo 2 | 0,120 | 0 | 33 |
| Ensayo 1 | 0,120 | 0 | 25 |

Ejemplo 5

5 Se evaluó el rendimiento de apresto usando una dispersión de apresto catiónica que contenía 15% de dímero de alquilcetena, 2% de almidón catiónico y 0,6% de lignosulfonato de sodio basados en AKD (agente de apresto). La dispersión de apresto catiónica se añadió a la pasta papelera en una cantidad de 0,5 kg/agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca. Los polímeros comprendidos en los promotores de apresto (tabla 5), incluían naftalenosulfonato condensado, almidón catiónico sin grupos aromáticos que tiene un DS de 0,065, almidón catiónico que contiene grupos aromáticos que tiene un DS de 0,065 y partículas de sílice inorgánica aniónica proporcionadas en forma de sol. La cantidad de polímeros añadidos de los promotores es evidente de la tabla 5. La pasta papelera usada era la del ejemplo 2 que tiene un pH de 8,1 y una conductividad de 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por la adición de cloruro de calcio a la pasta papelera.

Tabla 5

| Ensayo no. | Dispersión de apresto catiónica/[kg de agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/ [kg de almidón/tonelada de pasta papelera seca] |
|------------|---|---|--|
| Ensayo 1 | 0,5 | 0 | 10 |
| Ensayo 2 | 0,5 | 0 | 10 |
| Ensayo 3 | 0,5 | 10 | 0 |

| Ensayo no. | Naftalenosulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de pasta papelera seca] | Partículas de sílice aniónica/ [kg de part. de sílice/tonelada de pasta papelera seca] | Cobb 60/[g/m ²] |
|------------|--|--|-----------------------------|
| Ensayo 1 | 0 | 1 | 55 |
| Ensayo 2 | 1 | 0 | 34 |
| Ensayo 3 | 1 | 0 | 27,8 |

Ejemplo 6

15 Se evaluó el rendimiento de apresto del procedimiento usando el ensayo Cobb 60. Se preparó una dispersión de apresto aniónica que contiene dímero de alquilcetena, naftalenosulfonato condensado y cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio. La dispersión de apresto tenía un contenido de AKD del 30% y contenía 4% de cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio basado en AKD, y 6% de naftalenosulfonato condensado, basado en AKD. La dispersión de apresto se añadió en una cantidad de 0,3 kg de AKD/tonelada de pasta papelera seca.

20 Los promotores de apresto incluían almidón catiónico con un grado de sustitución catiónica DS de 0,065 que tiene grupos bencilo, almidón no aromático con un grado de sustitución catiónica DS de 0,065, naftalenosulfonato condensado y un melaminasulfonato. Los promotores de apresto y las cantidades de polímeros añadidos de los promotores se dan en la tabla 6.

Tabla 6

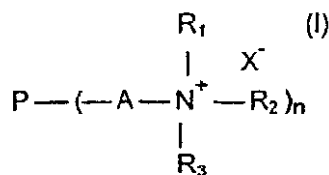
| Ensayo no. | Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Almidón catiónico sin grupos aromáticos/ [kg/tonelada de pasta papelera seca] |
|------------|--|---|---|
| Ensayo 1 | 0,3 | 10 | |
| Ensayo 2 | 0,3 | 10 | |
| Ensayo 3 | 0,3 | | 10 |
| Ensayo 4 | 0,3 | | 10 |

ES 2 382 790 T3

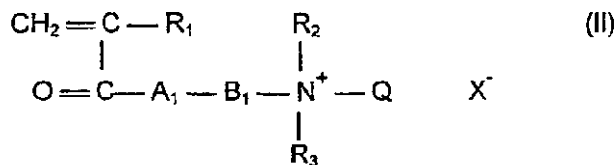
| Ensayo no. | Naftalenosulfonato condensado/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Melaminasulfonato/[kg/tonelada de pasta papelera seca] | Cobb 60 g/m ² |
|------------|--|--|--------------------------|
| Ensayo 1 | 1 | | 33 |
| Ensayo 2 | | 1 | 52 |
| Ensayo 3 | 1 | | 35 |
| Ensayo 4 | | 1 | 68 |

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar papel aprestado que comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales,
- 5 (i) una dispersión de apresto que comprende un agente de apresto y un polímero que tiene uno o más grupos aromáticos, y
- (ii) un promotor de apresto que comprende un polímero que tiene uno más grupos aromáticos,
- formar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero que tiene uno o más grupos aromáticos comprendido en el promotor de apresto está cargado.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero que tiene uno o más grupos aromáticos comprendido en la dispersión de apresto es aniónico o catiónico.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el promotor de apresto comprende un primer polímero que tiene uno o más grupos aromáticos y un segundo polímero que tiene uno o más grupos aromáticos.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que el primer y segundo polímero del promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.
6. El procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en el que el primer y segundo polímero comprendido en el promotor de apresto están cargados.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que las cargas netas del primer y
- 20 segundo polímero comprendido en el promotor de apresto son opuestas.
8. El procedimiento según la reivindicación 1 o 4, en el que el promotor de apresto comprende un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico catiónico del promotor de apresto
- 25 es un polisacárido catiónico o un polímero de adición de vinilo catiónico.
10. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico catiónico del promotor es un polisacárido catiónico.
11. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero aniónico del promotor es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural.
- 30 12. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero aniónico del promotor es un polímero de crecimiento por etapas o un polímero aromático natural.
13. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero aniónico del promotor es un polímero de condensación de naftalenosulfonato o un polímero de lignina modificada.
- 35 14. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero aniónico del promotor es naftalenosulfonato condensado o sulfonato de lignina.
15. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):

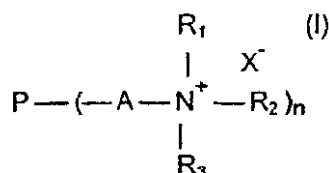


- 40 en la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende átomos de C e H que unen el N al resto de polisacárido, R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, R₃ es un grupo hidrocarbonado aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X⁻ es un contraión aniónico; o un polímero de adición de vinilo obtenido polimerizando un monómero catiónico o una mezcla monomérica que comprende un monómero catiónico representado por la fórmula general (II):



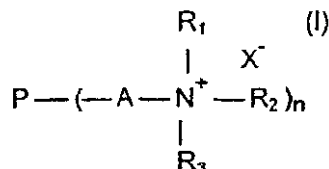
en la que R₁ es H o CH₃; R₂ y R₃ son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, A₁ es O o NH, B₁ es un grupo alquileno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxipropileno, Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, y X⁻ es un contraión aniónico.

- 5 16. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):

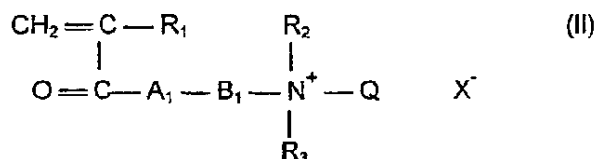


en la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende átomos de C e H que unen el N al resto de polisacárido, R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, R₃ es un grupo hidrocarbonado aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X⁻ es un contraión aniónico.

- 10 17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que A es un grupo alquileno con de 2 a 18 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido con uno o más heteroátomos; R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R₃ es un grupo bencilo o feniletilo.
- 15 18. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico catiónico y el polímero aniónico comprendido en el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.
19. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero aniónico comprendido en el promotor de apresto se añade a la suspensión acuosa después tanto de la dispersión de apresto como del polímero orgánico catiónico comprendido en el promotor de apresto.
- 20 20. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero que tiene uno o más grupos aromáticos comprendido en la dispersión de apresto es aniónico.
21. El procedimiento según la reivindicación 20, en el que la dispersión de apresto comprende adicionalmente un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos.
22. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico o un polímero de adición de vinilo catiónico.
- 25 23. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico.
24. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):

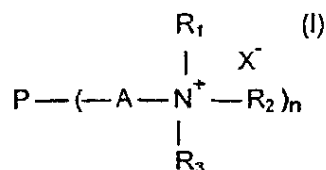


- 30 en la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende átomos de C e H que unen el N al resto de polisacárido, R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, R₃ es un grupo hidrocarbonado aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X⁻ es un contraión aniónico; o un polímero de adición de vinilo obtenido polimerizando un monómero catiónico o una mezcla monomérica que comprende un monómero catiónico representado por la fórmula general (II):



en la que R₁ es H o CH₃; R₂ y R₃ son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, A₁ es O o NH, B₁ es un grupo alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxipropileno, Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, y X⁻ es un contraión aniónico.

- 5 25. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):



10 en la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende átomos de C e H que unen el N al resto de polisacárido, R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo hidrocarbonado, R₃ es un grupo hidrocarbonado aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X⁻ es un contraión aniónico.

26. El procedimiento según la reivindicación 25, en el que A es un grupo alquileo con de 2 a 18 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o substituido con uno o más heteroátomos; R₁ y R₂ son cada uno H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R₃ es un grupo bencilo o feniletilo.

15 27. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el polímero aniónico es un polímero de crecimiento por etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural.

28. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el polímero aniónico de la dispersión de apresto y promotor es un polímero de crecimiento por etapas o un polímero aromático natural.

20 29. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el polímero aniónico es un polímero de condensación de naftalenosulfonato, un polímero de poliestirenosulfonato o un polímero de lignina modificada.

30. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el polímero aniónico es un polímero de condensación de naftalenosulfonato o un polímero de lignina modificada.

31. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el polímero aniónico es naftalenosulfonato condensado o sulfonato de lignina.

25 32. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 31, en el que la cantidad de polímero orgánico catiónico del promotor de apresto añadido a la suspensión es de alrededor de 0,001% hasta alrededor de 3% en peso basado en la fibra seca, y la cantidad de polímero aniónico del promotor de apresto añadido a la suspensión es de alrededor de 0,001% hasta alrededor de 3% en peso basado en la fibra seca.

30 33. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de dispersión de apresto añadida a la suspensión es de alrededor de 0,01% hasta alrededor de 5,0% en peso calculado como agente de apresto basado en las fibras secas.

34. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión de apresto es aniónica o catiónica.

35 35. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de apresto es un agente de apresto reactivo con celulosa.

36. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de apresto es un dímero de cetena o un anhídrido de ácido.

37. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de apresto es un dímero de cetena.

40 38. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la conductividad de la

suspensión es por lo menos 3,5 mS/cm.

39. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la conductividad de la suspensión es por lo menos 4,5 mS/cm.