

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 659**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01958739 .3**  
96 Fecha de presentación: **02.08.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1309756**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2002**

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:  
**17.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2012**

73 Titular/es:  
**Akzo Nobel N.V.**  
**P.O. Box 9300**  
**6800 SB Arnhem , NL**

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

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 388 659 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

**Campo técnico**

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 aniónica o catiónica, y un promotor de apresto que comprende un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos; y un polímero aniónico, que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, que tiene uno o más grupos aromáticos, un polisacárido y un polímero aromático natural, y conformar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

10 **Antecedentes**

Las dispersiones o emulsiones de agentes de apresto se usan en la fabricación de papel con el fin de dar al papel y al cartón una mejor resistencia a la humedad y a la penetración de varios líquidos. Las dispersiones de apresto se añaden usualmente a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, cargas opcionales y varios aditivos. La suspensión acuosa se alimenta a un cajón de cabezal que eyecta la suspensión sobre un hilo metálico en el que se forma una bobina húmeda de papel. Además, a la suspensión se añaden normalmente compuestos tales como almidones y materiales en forma de micropartículas los cuales facilitan la deshidratación de la suspensión sobre el hilo metálico. El agua que drena del hilo metálico, 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 cenizas aniónicas, electrólitos, sustancias coloidales, etc. El material no fibroso tiene influencia sobre la eficiencia del apresto y normalmente deteriora la eficiencia del apresto. Elevadas cantidades de compuestos cargados en la suspensión, tales como altos contenidos de sales, dan una suspensión que es crecientemente difícil de aprestar, es decir de obtener un papel con propiedades de apresto satisfactorias. Otros compuestos contenidos en la suspensión que deterioran el apresto son varios extractos lipófilos de la madera que pueden proceder fibras recicladas y pastas de papel mecánicas. Añadir una cantidad mayor de agente de apresto mejora con frecuencia el apresto conduciendo, sin embargo, a mayores costes así como a una mayor acumulación de agentes de apresto en el agua blanca. La acumulación de material no fibroso así como de 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 sólo pequeñas cantidades de agua dulce en el procedimiento de fabricación de papel. Así, es un objetivo de la presente invención mejorar más el apresto. Otro objetivo de la presente invención es mejorar el apresto cuando se aprestan suspensiones acuosas que contienen material celulósico que tienen elevada conductividad y/o altas cantidades de extractos lipófilos de la madera. Aún otros objetivos se presentarán más adelante.

35 El documento US 6001166 se refiere a dispersiones acuosas de dialquil dicetenas que contienen almidón catiónico y agentes dispersantes aniónicos tales como ácidos lignin-sulfónicos, condensados de ácido naftalenosulfónico y formaldehído.

El documento WO 0023851 se refiere a dispersiones de apresto aniónicas y catiónicas que contienen dímeros de cetenas y al menos un agente dispersante aniónico.

40 El documento EP 984101 describe composiciones de apresto que comprenden dímeros de cetenas o anhídridos de ácido y un agente complejante seleccionado de ácidos aminopolicarboxílicos, N-bia o tria-((1,2-dicarboxiletoxi)etil)aminas y ácidos fosfónicos.

El documento US 5972094 se refiere a composiciones de apresto que comprenden una resina termoplástica seleccionada del grupo que consiste en resinas termoplásticas, resinas de hidrocarburos termoplásticos, poliamidas termoplásticas y ceras tipo amidas termoplásticas.

45 El documento US 5595629 describe un procedimiento de fabricación de papel que comprende formar una suspensión celulósica acuosa para fabricar papel y añadir un polímero catiónico y un polímero aniónico a la suspensión para aumentar la retención y/o el drenaje. El polímero aniónico comprende un condensado de formaldehído de una sal del ácido naftalenosulfónico.

50 El documento WO 98/33979 describe una dispersión acuosa que contiene un agente de apresto reactivo con materiales celulósicos. El documento US 6074468 se refiere a una composición de apresto que comprende una resina termoplástica, almidón y un tensioactivo. El documento EP 56876 A describe dispersiones estables de colofonia fortificada.

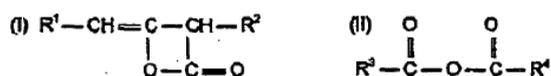
**Invención**

55 Se ha encontrado que la invención según las reivindicaciones resuelve sorprendentemente los problemas delineados en la solicitud. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para aprestar papel que comprende añadir a una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, y cargas opcionales, una dispersión de apresto

aniónica o catiónica, y un promotor de apresto que comprende un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos y un polímero aniónico, que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, que tiene uno o más grupos aromáticos, un polisacárido o un polímero aromático natural, y conformar y drenar la suspensión obtenida, en el que la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.

### Dispersión de apresto

El agente de apresto comprendido en la dispersión de apresto aniónica o catiónica usada en el procedimiento según la presente invención es convenientemente cualquier agente de apresto que proporcione un papel o cartón con mayor resistencia a la humedad y a la penetración de líquidos, tales como agentes no reactivos con la celulosa que incluyen colofonias, es decir, colofonias fortificadas y/o esterificadas, ceras, derivados de ácidos grasos y de ácidos de resina, por ejemplo amidas grasas y ésteres grasos, por ejemplo triésteres de glicerol de ácidos grasos naturales, y /o agentes reactivos con la celulosa. Preferiblemente, la dispersión de apresto contiene agentes de apresto reactivos con la celulosa. Los agentes de apresto reactivos con la celulosa, comprendidos en la dispersión de apresto pueden seleccionarse de cualquier agente conocido en la técnica reactivo con la celulosa. Convenientemente, el agente de apresto se selecciona de un dímero de cetenas hidrófobo, multímeros de cetenas, anhídridos de ácidos, isocianatos orgánicos, cloruros de carbamoilo y sus mezclas, preferiblemente dímeros de cetenas y/o anhídridos de ácidos. Convenientemente, los dímeros de cetenas tienen la fórmula general (I) siguiente, en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan grupos hidrocarburos saturados o insaturados, usualmente hidrocarburos saturados, grupos hidrocarburos que convenientemente tienen de 8 a 38 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 cetenas pueden ser líquidos a temperatura ambiente, es decir a 25°C, convenientemente a 20°C. Comúnmente, los anhídridos de ácidos pueden caracterizarse por la fórmula general (II) siguiente, en la que  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos hidrocarburos saturados o insaturados que convenientemente tienen de 8 a 38 átomos de carbono, o  $R^3$  y  $R^4$  junto con el resto -C-O-C- pueden formar un anillo de 5 a 6 miembros, estando además opcionalmente sustituidos con grupos hidrocarburo que contienen hasta 30 átomos de carbono. Ejemplos de anhídridos de ácidos que se usan comercialmente incluyen anhídridos de ácidos alquil y alquencil-succínicos y particularmente anhídrido del ácido isoocatadecencil-succínico.



Los dímeros de cetenas, anhídridos de ácidos e isocianatos orgánicos adecuados incluyen los compuestos descritos en la patente de EE.UU. n° 4.522.686. Ejemplos de cloruros de carbamoilo adecuados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. n° 3.887.427.

El procedimiento según la presente invención comprende añadir a una suspensión que contenga fibras celulósicas una dispersión de apresto acuosa aniónica o catiónica, es decir, los agentes dispersantes y/o estabilizantes presentes en la dispersión, que pueden denominarse como el sistema dispersante, tienen una carga global aniónica o catiónica, respectivamente. El sistema dispersante puede incluir cualquier agente que facilite la formación de una dispersión o emulsión tal como agentes dispersantes y/o estabilizantes ejemplificados por polielectrólitos, tensioactivos y electrólitos. Las dispersiones de apresto acuosas aniónicas pueden comprender compuestos catiónicos, es decir polielectrólitos catiónicos (polielectrólitos catiónicos o anfóteros con una carga global catiónica) y/o tensioactivos catiónicos y/u otro compuesto catiónico conocido por un experto siempre que la carga global del sistema dispersante sea aniónica. Por otra parte, las dispersiones de apresto acuosas catiónicas pueden comprender compuestos aniónicos (polielectrólitos aniónicos o anfóteros con una carga global aniónica) y/o tensioactivos aniónicos y/u otro compuesto aniónico conocido por un experto siempre que la carga global del sistema dispersante sea catiónica. La carga aniónica o catiónica de la dispersión de apresto puede determinarse mediante un equipo ZetaMaster S versión PCS.

Según una realización preferida de la presente invención, la dispersión de apresto aniónica o catiónica contiene un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos. El polímero orgánico catiónico y el polímero aniónico pueden ser cualquiera de los descritos más adelante comprendidos en el promotor de apresto.

La dispersión de apresto aniónica o catiónica añadida a la suspensión puede tener un contenido de agente de apresto de 0,1 a 50% en peso basado en la dispersión/emulsión total, convenientemente sobre 20% en peso. Las dispersiones que comprenden agentes de apresto tipo dímeros de cetenas pueden tener un contenido de dímeros de cetenas de 5 hasta 50% en peso basado en la dispersión/emulsión total, preferiblemente de 10 hasta 35% en peso. Las dispersiones, o emulsiones, que comprenden agentes de apresto tipo anhídridos de ácidos pueden tener un contenido de anhídridos de ácidos de 0,1 hasta 30% en peso basado en la dispersión/emulsión total, convenientemente de 1 hasta 20% en peso. Las dispersiones que contienen agentes de apresto no reactivos con la celulosa tienen convenientemente un contenido de 5 hasta 50% en peso, preferiblemente de 10 hasta 35% en peso. Si un polímero aniónico y/o catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos está comprendido en la dispersión de

apresto, está convenientemente presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 15% en peso basado en el agente de apresto.

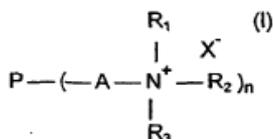
La cantidad de agente de apresto añadida a la suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas puede ser de 0,01 a 5% en peso, convenientemente de 0,05 a 1,0% en peso, basada en el peso seco de fibras celulósicas y cargas opcionales, en la que la dosificación depende de la calidad de la pasta de papel o papel a aprestar, del agente de apresto y del grado de apresto.

Según la presente invención, a la suspensión acuosa se añaden separadamente una dispersión de apresto aniónica o catiónica y un promotor de apresto que comprende un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos y un polímero aniónico, que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, que tiene uno o más grupos aromáticos, un polisacárido o un polímero aromático natural. Aunque la dispersión de apresto puede contener los mismos polímeros que comprende el promotor de apresto, sólo se observan mejoras significativas con respecto al apresto cuando el promotor de apresto y la dispersión de apresto se añaden separadamente a la suspensión celulósica. Por adición separada se quiere decir que la dispersión de apresto, que puede comprender cualquiera de los polímeros del promotor de apresto, y el promotor de apresto se añaden en diferentes lugares de la suspensión celulósica (suspensión madre diluida) o sustancialmente en el mismo lugar pero en momentos diferentes. Además, el polímero orgánico catiónico y el polímero aniónico que forman el promotor de apresto convenientemente también se añaden separadamente. Preferiblemente, el polímero aniónico se añade a la suspensión después tanto de la dispersión de apresto como del polímero orgánico catiónico.

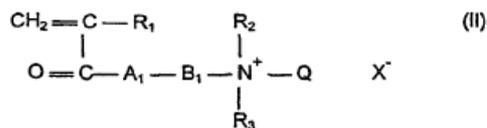
Según una realización preferida de la presente invención el procedimiento para aprestar papel comprende añadir a una suspensión que contiene fibras celulósicas, y cargas opcionales, una dispersión de apresto aniónica o catiónica que comprende un agente de apresto y un polímero aniónico, que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, que tiene uno o más grupos aromáticos, un polisacárido o un polímero aromático natural, siendo la cantidad de agente de apresto añadida a la suspensión de aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 5% en peso basada en las fibras secas; y un promotor de apresto que comprende un polímero catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos que convenientemente es un polisacárido catiónico o un polímero vinílico catiónico de adición, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, siendo la cantidad de polímero catiónico añadida a la suspensión de aproximadamente 0,001% hasta aproximadamente 3,0% en peso basada en las fibras secas, y conformar 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 aún otra realización preferida de la invención, la dispersión de apresto aniónica o catiónica comprende un agente de apresto, un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, tal como un polisacárido catiónico o un polímero vinílico catiónico de adición, y un polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural, polímero aniónico que convenientemente es un polímero obtenido por crecimiento en etapas o un polímero aromático natural.

Convenientemente, el polímero catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos es un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):



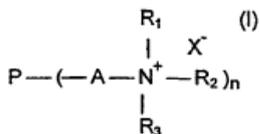
En la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende C y átomos de H que unen N al resto de polisacárido, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno H o un grupo hidrocarburo, R<sub>3</sub> es un grupo hidrocarburo aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico; o un polímero vinílico de adición obtenido polimerizando un monómero catiónico o una mezcla de monómeros que comprende un monómero catiónico representando por la fórmula general (II):



En la que R<sub>1</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, A<sub>1</sub> es O ó NH, B<sub>1</sub> es un grupo alqueno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxipropileno, Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico.

Más preferiblemente, el polímero catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos 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 C y átomos de H que unen N al resto de polisacárido, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno H o un grupo hidrocarburo, R<sub>3</sub> es un grupo hidrocarburo aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico.

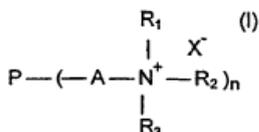
#### Polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos

El polímero orgánico catiónico del promotor de apresto y convenientemente presente en la dispersión de apresto puede derivarse de fuentes naturales o sintéticas, y puede ser lineal, ramificado o reticulado. Preferiblemente, el polímero catiónico es soluble o dispersable en agua. Ejemplos de polímeros catiónicos adecuados incluyen polisacáridos catiónicos, por ejemplos almidones, gomas guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferiblemente almidones y gomas guar, almidones adecuados incluyen los de patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz céreo, cebada, etc.; polímeros orgánicos catiónicos sintéticos tales como polímeros catiónicos obtenidos por crecimiento de la cadena, por ejemplo polímeros vinílicos catiónicos de adición como polímeros basados en acrilatos, acrilamida y vinilamida, y polímeros catiónicos obtenidos por crecimiento en etapas, por ejemplo poliuretanos catiónicos. Los particularmente preferidos son los polímeros orgánicos catiónicos sintéticos seleccionados de polisacáridos, es decir almidones, y los polímeros vinílicos catiónicos de adición como los polímeros basados en acrilamida que tienen un grupo aromático.

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

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, por ejemplo nitrógeno u oxígeno, presente en el polisacárido, heteroátomo que opcionalmente está cargado, por ejemplo cuando es un átomo de nitrógeno. El grupo aromático también puede estar unido a un grupo que comprende un heteroátomo, por ejemplo amida, éster o éter, grupos que pueden estar unidos a la cadena macromolecular del polisacárido (cadena principal), por ejemplo vía una cadena de átomos. Ejemplos de grupos aromáticos adecuados y de grupos que comprenden un grupo aromático incluyen grupos arilo y aralquilo, por ejemplo fenilo, fenileno, naftilo, 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 pueden seleccionarse de hidroxilo, haluros, por ejemplo grupos cloruro, nitro e hidrocarburos que tienen de 1 a átomos de carbono.

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



En la que P es un resto de un polisacárido; A es un grupo que une N al resto de polisacárido, convenientemente una cadena de átomos que comprenden C y átomos de H, y opcionalmente átomos de O y/o N, usualmente un grupo alquileo con 2 a 18 y convenientemente 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido por uno o más heteroátomos, por ejemplo O ó N, por ejemplo un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxipropileno (-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-); R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, convenientemente alquilo, que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 1 ó 2 átomos de carbono; R<sub>3</sub> es convenientemente un grupo hidrocarburo aromático, que incluye grupos aralquilo, por ejemplo grupos bencilo o feniletilo; n es un número entero de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 300000, convenientemente de 5 a 200.000 y preferiblemente de 6 a 125.000 ó, alternativamente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> junto con un átomo de N forman un grupo aromático que contiene de 5 a 12 átomos de carbono; y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro.

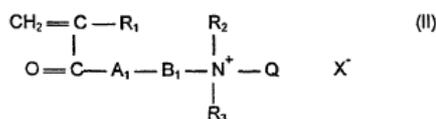
El polisacárido catiónico modificado con un grupo aromático puede tener un grado de sustitución que varía en un

amplio intervalo; el grado de sustitución catiónica (DSc) puede ser de 0,01 a 0,5, convenientemente de 0,02 a 0,3, preferiblemente de 0,025 a 0,2, el grado de sustitución aromática (DS<sub>N</sub>) puede ser de 0,01 a 0,5, convenientemente de 0,02 a 0,3, preferiblemente de 0,025 a 0,2, y el grado de sustitución aniónica (DS<sub>A</sub>) puede ser de 0 a 0,2, convenientemente de 0 a 0,1, preferiblemente de 0 a 0,05.

5 Los polisacáridos pueden prepararse sometiendo un polisacárido a modificación catiónica y aromática de manera conocida usando uno o más agentes que contengan 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 un metal alcalino o alcalino-térreo. El polisacárido a ser sometido a modificación catiónica y aromática puede ser no iónico, aniónico, anfótero o catiónico. Los agentes de modificación adecuados 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 al menos tienen un sustituyente que comprende un grupo aromático como se definió anteriormente, incluyendo 3-dialquilamino-1,2-epoxipropanos; y agentes catiónicos tales como, por ejemplo, los productos de reacción de epíclorhidrina y aminas terciarias que al menos tienen un sustituyente que comprende un grupo aromático como se definió anteriormente, incluyendo alcarildialquilaminas, por ejemplo dimetilbencilamina; arilaminas, por ejemplo piridina y quinolina. Agentes catiónicos adecuados de este tipo incluyen haluros de 2,3-epoxipropil trialquilamonio y haluros de halohidroxipropil trialquilamonio, 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-(alquilo inferior)amonio en los que el grupo aromático es como se definió 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 el grupo alcarilo y los grupos alquilo inferiores son como se definieron anteriormente, particularmente cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-N-bencil-N,N-dimetilamonio; y cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)piridinio. En general, cuando se usa un agente aromático no iónico, el polisacárido se vuelve convenientemente catiónico usando cualquiera de los agentes catiónicos conocidos en la técnica antes o después de la modificación hidrófoba. Ejemplos de agentes de modificación catiónicos y/o aromáticos adecuados, polisacáridos modificados con grupos aromáticos y métodos para su preparación incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.687.519 y 5.463.127; la solicitud de patente internacional WO 94/24169, la solicitud de patente europea n.º 189935; y S.P. Patel y V.S. Patel, *Starch/Stärke*, 41(1989), n.º 5, pp 192-196.

Según aún otra realización preferida el polímero orgánico catiónico se selecciona de homopolímeros y copolímeros preparados de uno o más monómeros que comprenden al menos un monómero que tiene un grupo aromático, convenientemente un monómero etilénicamente insaturado. El polímero sintético puede ser lineal o ramificado. El grupo aromático del polímero sintético puede estar presente en la cadena macromolecular del polímero o, preferiblemente, puede ser un grupo colgante unido a o que se extiende de la cadena macromolecular del polímero. Los grupos aromáticos (arilo) adecuados incluyen los 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 -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-, y -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-, por ejemplo en forma de fenileno (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), xilileno (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), fenilo (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), bencilo (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), fenetilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), y fenetilo sustituido (por ejemplo, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Y, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>, y -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Y<sub>3</sub>) en los que uno o más sustituyentes (Y) unidos al anillo de fenilo pueden seleccionarse de grupos hidroxilo, haluros, por ejemplo cloruro, nitro e hidrocarburo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

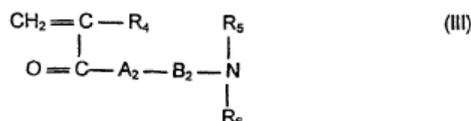
Preferiblemente, el polímero catiónico es un polímero vinílico de adición. Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "polímero vinílico de adición" se refiere a un polímero preparado por polimerización de adición de uno o más monómeros vinílicos o monómeros etilénicamente insaturados los cuales incluyen, por ejemplo, monómeros basados en acrilamida y en acrilatos. Convenientemente, el polímero catiónico se selecciona de polímeros vinílicos catiónicos de adición obtenidos polimerizando un monómero catiónico o una mezcla de monómeros catiónicos que comprende un monómero catiónico representado por la fórmula general (II):



En la que R<sub>1</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno H o, preferiblemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, usualmente 1 ó 2 átomos de carbono; A<sub>1</sub> es O ó NH; B<sub>1</sub> es un grupo alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, convenientemente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno; Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, convenientemente un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, el cual puede estar unido al átomo de nitrógeno por medio de un grupo alquileo que usualmente tiene de 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 1 a 2 átomos de carbono, y preferiblemente Q es un grupo bencilo (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro. Ejemplos de monómeros adecuados 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 dialquilamino alquil (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

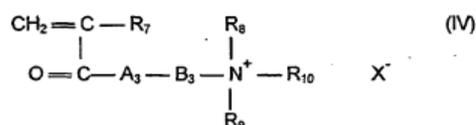
dimetilaminoetilacrilato y bencilo y la sal cuaternaria cloruro de dimetilaminoetilmetacrilato y bencilo.

- 5 El polímero vinílico catiónico (catiónico sintético) de adición puede ser un homopolímero preparado a partir de un monómero catiónico que tenga un grupo aromático o un copolímero preparado a partir de una mezcla que comprenda un monómero catiónico que tenga un grupo aromático y uno o más monómeros copolimerizables. Los monómeros no iónicos adecuados copolimerizables incluyen monómeros representados por la fórmula general (III):



- 10 En la que  $\text{R}_4$  es H o  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  son cada uno H o un grupo hidrocarburo, convenientemente alquilo que tiene de 1 a 6, convenientemente de 1 a 4 y usualmente de 1 a 2 átomos de carbono;  $\text{A}_2$  es O ó NH;  $\text{B}_2$  es un grupo alquileo de 2 a 8 átomos de carbono, convenientemente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno o, alternativamente, A y B no son ninguno mediante lo cual hay un enlace sencillo entre C y N ( $\text{O}=\text{C}-\text{NR}_5\text{R}_6$ ). Ejemplos de monómeros copolimerizables 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 acrilatos como (met)acrilato de dialquilaminoalquilo, (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 preferiblemente un polímero basado en acrilamida.

- 20 Los monómeros catiónicos adecuados copolimerizables incluyen monómeros representados por la fórmula general (IV):



- 25 En la que  $\text{R}_7$  es H o  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$  y  $\text{R}_{10}$  son cada uno H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, convenientemente alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, usualmente de 1 a 2 átomos de carbono;  $\text{A}_3$  es O ó NH;  $\text{B}_3$  es un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono, convenientemente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno y  $\text{X}^-$  es un contraión, usualmente metilsulfato o un haluro como cloruro. Ejemplos de monómeros catiónicos copolimerizables adecuados incluyen sales de adición de ácidos y sales de amonio cuaternario de los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo y las dialquilaminoalquil (met)acrilamidas mencionadas anteriormente, usualmente preparadas usando ácidos como HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc., o agente cuaternizantes como cloruro de metilo; sulfato de dimetilo, etc.; y cloruro de dialildimetilamonio. Los monómeros catiónicos copolimerizables preferidos incluyen la sal de amonio cuaternaria cloruro de metilo y (met)acrilato de dimetilaminoetilo y cloruro de dialildimetilamonio. También se pueden emplear monómeros aniónicos copolimerizables como ácido acrílico, ácido metacrílico, varios monómeros vinílicos sulfonados de adición, etc., y preferiblemente, en cantidades menores.

- 35 El polímero vinílico catiónico de adición puede prepararse a partir de una mezcla de monómeros que generalmente comprende de 1 a 99% en moles, convenientemente de 2 a 50% en moles y preferiblemente de 5 a 20% en moles de monómero catiónico que tiene un grupo aromático, preferiblemente representado por la fórmula general (II), y de 99 a 1% en moles, convenientemente de 98 a 50% en moles y preferiblemente de 95 a 80% en moles de otros monómeros copolimerizables los cuales preferiblemente comprenden acrilamida o metacrilamida ((meta)acrilamida), mezcla de monómeros que convenientemente comprende de 98 a 50% en moles y preferiblemente de 95 a 80% en moles de (meta)acrilamida, siendo 100% la suma de los porcentajes.

- 40 El polímero catiónico también puede seleccionarse de polímeros preparados por reacción de condensación de uno o más monómeros que contienen un grupo aromático. Ejemplos de tales monómeros incluyen tolueno diisocianatos, bisfenol A, ácido ftálico, anhídrido ftálico, etc., los cuales pueden usarse en la preparación de poliuretanos catiónicos, poliamidaminas catiónicas, etc.

- 45 Alternativamente, el polímero orgánico puede ser un polímero sometido a modificación aromática usando un agente que contenga un grupo aromático. Agentes de modificación adecuados 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 adecuados para tal modificación aromática incluyen polímeros vinílicos de adición. Si el polímero contiene un átomo de nitrógeno terciario que puede cuaternizarse mediante el agente de modificación, el uso de tales agentes usualmente da lugar a que el polímero se vuelva catiónico. Alternativamente, el

polímero a ser sometido a modificación aromática puede ser catiónico, por ejemplo un polímero vinílico catiónico de adición.

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

#### **Polímero aniónico que tiene uno o más grupos aromáticos**

El polímero aniónico que tiene un grupo aromático comprendido en el promotor de apresto y opcionalmente comprendido en la dispersión de apresto de la presente invención es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural. La expresión "polímero obtenido por crecimiento en etapas", cuando se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero obtenido por crecimiento en etapas, también denominado como polímero obtenido por reacción en etapas y polimerización por crecimiento en etapas, respectivamente. Preferiblemente, el polímero aniónico comprendido en el promotor es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, un polisacárido o un polímero aromático natural con la condición de que el polímero aniónico no sea un polímero de condensación de melamina y un ácido sulfónico. El polímero aniónico puede ser un polímero obtenido por crecimiento en etapas o un polímero aromático natural. Los polímeros aniónicos según la invención pueden ser lineales, ramificados o reticulados. El polímero aniónico es comúnmente soluble o dispersable en agua. El polímero aniónico es preferiblemente orgánico. Los polímeros aniónicos aromáticos preferidos son polímeros de condensación naftaleno-sulfonatos con naftaleno-sulfonato condensado y polímeros de lignina modificados, por ejemplo lignin-sulfonato.

El grupo aromático del polímero aniónico puede estar presente en la cadena macromolecular del polímero o en un grupo sustituyente que esté unido a la cadena macromolecular del polímero (cadena principal). Ejemplos de grupos aromáticos adecuados incluyen grupos arilo, aralquilo y alcarilo y sus derivados, por ejemplo fenilo, toliilo, naftilo, fenileno, xilileno, bencilo, feniletilo y derivados de estos grupos. Ejemplos de grupos cargados aniónicamente que pueden estar presentes en el polímero aniónico así como en los monómeros usados para preparar el polímero aniónico incluyen grupos que portan una carga aniónica y grupos ácidos que portan una carga aniónica cuando se disuelven o dispersan en agua, designándose colectivamente los grupos de la presente memoria como grupos aniónicos, tales como grupos fosfato, fosfonato, sulfato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido carboxílico, carboxilato, alcóxido y fenólicos, es decir fenilos y naftilos hidroxil sustituidos. Usualmente, los grupos que portan una carga aniónica son sales de un metal alcalino, alcalino-térreo o amoníaco.

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

Ejemplos de más productos aniónicos adecuados obtenidos por polimerización por crecimiento en etapas según la presente invención incluyen polímeros de adición, es decir polímeros obtenidos por polimerización de adición por crecimiento en etapas, por ejemplo poliuretanos aniónicos preparados a partir de una mezcla de monómeros que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos. Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianatos, por ejemplo tolueno-2,4- y 2,6-diisocianato y difenilmetano-4,4'-diisocianato. Ejemplos de alcoholes aromáticos adecuados incluyen alcoholes dihidricos, por ejemplo dioles, por ejemplo bisfenol A, fenil dietanolamina, monotereftalato de glicerol y monotereftalato de trimetilolpropano. También pueden emplearse alcoholes aromáticos monohídricos tales como fenol y sus derivados. La mezcla de monómeros también puede contener isocianatos no aromáticos y/o alcoholes, usualmente diisocianatos y dioles, por ejemplo cualquiera de los que se sabe son útiles en la preparación de poliuretanos. Ejemplos de monómeros adecuados que contienen grupos aniónicos incluyen los productos monoésteres de reacción de trioles, por ejemplo trimetiloletano, trimetilolpropano y glicerol, con ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, por ejemplo ácido succínico y anhídrido del ácido succínico, ácido tereftálico y anhídrido del ácido 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 semejantes, opcional y usualmente en combinación con reacción con una base, tal como hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, por ejemplo hidróxido de sodio, amoníaco o una amina, por ejemplo trietilamina, formando de este modo un contraión tipo metal alcalino, alcalino-térreo o amonio.

Ejemplos de productos aniónicos adecuados obtenidos por polimerización por crecimiento de la cadena según la

presente invención incluyen polímeros aniónicos vinílicos de adición obtenidos a partir de una mezcla de monómeros vinílicos o etilénicamente insaturados que al menos comprende un monómero que tiene un grupo aromático y al menos un monómero que tiene un grupo aniónico, usualmente copolimerizados con monómeros no iónicos tales como monómeros basados en acrilato y acrilamida. Ejemplos de monómeros aniónicos adecuados incluyen ácido (met)acrílico y para-vinil fenol (hidroxiestireno).

Ejemplos de polisacáridos aniónicos adecuados incluyen almidones, gomas guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferiblemente almidones, gomas guar y derivados de celulosa, almidones adecuados que incluyen los de patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz céreo y cebada, preferiblemente patata. Los grupos aniónicos del polisacárido pueden ser naturales y/o introducidos por tratamiento químico. Los grupos aromáticos del polisacárido pueden introducirse por métodos químicos conocidos en la técnica.

Ejemplos de polímeros aniónicos aromáticos naturales (modificados) adecuados de la invención incluyen lignina Krafft, tales como polímeros de lignina modificados como aductos de lignina copolimerizados con formaldehído y lignina sulfonada, por ejemplo lignin-sulfonato y extractos de taninos, es decir sustancias polifenólicas naturales que están presentes en los extractos orgánicos de corteza de algunas especies de madera.

Convenientemente, el polímero aniónico que tiene un grupo aromático se selecciona de polímeros obtenidos por crecimiento en etapas, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales. Los preferidos son los polímeros tipo naftaleno-sulfonato condensados como naftaleno-sulfonato condensado y polímeros de lignina modificados tales como lignin-sulfonatos.

El peso molecular promedio en peso del polímero aniónico puede variar dentro de amplios límites y depende, entre otros, del tipo de polímero usado, y usualmente es al menos aproximadamente 500, convenientemente aproximadamente 2.000 y preferiblemente por encima de aproximadamente 5.000. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 200.000.000, usualmente 150.000.000, convenientemente 100.000.000 y preferiblemente 1.000.000.

El polímero aniónico puede tener un grado de sustitución aniónica ( $DS_A$ ) que varía en un amplio intervalo y depende de, entre otros del tipo de polímero usado; usualmente  $DS_A$  es de 0,01 a 2,0, convenientemente de 0,02 a 1,8 y preferiblemente de 0,025 a 1,5; y el grado de sustitución aromática ( $DS_Q$ ) puede ser de 0,001 a 1,0, usualmente de 0,01 a 0,8, convenientemente de 0,02 a 0,7 y preferiblemente de 0,025 a 0,5. En el caso de que el polímero aniónico contenga grupos catiónicos, el grado de sustitución catiónica ( $DS_C$ ) puede ser, por ejemplo de 0 a 0,2, convenientemente de 0 a 0,1 y preferiblemente de 0 a 0,05, 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, convenientemente de 0,5 a 5,0 y preferiblemente de 1,0 a 4,0.

El polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático y el polímero aniónico que tiene un grupo aromático del promotor de apresto pueden añadirse a la suspensión acuosa (suspensión madre) en cualquier orden separadamente desde la adición de la dispersión de apresto y en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites dependiendo de, entre otros el tipo de suspensión madre, del contenido de sales, del tipo de sales, del contenido de cargas, del tipo de cargas, del punto de adición, etc. En general, los polímeros se añaden en una cantidad que dé un mejor apresto que el que se obtiene si no se les añade y usualmente el polímero orgánico catiónico se añade a la suspensión madre antes de añadir el polímero aniónico. Usualmente, el polímero catiónico se añade en una cantidad de al menos 0,001%, con frecuencia al menos 0,005% en peso, basada en el peso de la sustancia madre seca, mientras que el límite superior es usualmente 3% y convenientemente 2,0% en peso. El polímero aniónico se añade usualmente en una cantidad de al menos 0,001%, con frecuencia al menos 0,005% en peso, basada en la sustancia madre seca, mientras que el límite superior es usualmente 3% y convenientemente 1,5% en peso.

Aparte del polímero orgánico catiónico y del polímero aniónico, el promotor de apresto puede contener otros compuestos que mejoren la eficiencia del apresto tales como materiales aniónicos en forma de micropartículas, por ejemplo, partículas basadas en sílice y arcillas del tipo esmectita, polímeros orgánicos catiónicos de bajo peso molecular, compuestos de aluminio como alumbre, aluminatos, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y compuestos de polialuminio, tales como cloruros de polialuminio, sulfatos de polialuminio, compuestos de polialuminio que contengan tanto iones cloruro como sulfato, silicato-sulfatos de polialuminio y sus mezclas, polímeros vinílicos aniónicos de adición y sus combinaciones.

El procedimiento de la invención se usa preferiblemente en la fabricación de papel a partir de una suspensión que contenga fibras celulósicas, y cargas opcionales, que tenga una conductividad elevada. Usualmente, la conductividad de la suspensión madre es al menos 0,20 mS/cm, convenientemente al menos 0,5 mS/cm, preferiblemente al menos 3,5 mS/cm. Se han observado resultados de apresto muy buenos con valores de la conductividad superiores a 5,0 mS/cm e incluso por encima de 7,5 mS/cm. La conductividad puede medirse con un equipo estándar tal como, por ejemplo, un instrumento WTW LF 539 suministrado por Christian Berner. Los valores anteriormente referidos se determinan convenientemente midiendo la conductividad de la suspensión celulósica que es alimentada a o está presente en el cajón de cabezal de la máquina de papel o, alternativamente, midiendo la

conductividad del agua blanca obtenida deshidratando la suspensión. Valores de conductividad elevados significan altos contenidos de sales (electrólitos), en las que varias sales pueden estar basadas en cationes mono, di y multivalentes como iones de metales alcalinos, por ejemplo  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , alcalino-térreos, por ejemplo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , de aluminio, por ejemplo  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  e iones de polialuminio, y aniones mono, di y multivalentes como haluros, por ejemplo  $\text{Cl}^-$ , sulfatos, por ejemplo  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HSO}_4^-$ , carbonatos, por ejemplo  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , silicatos y ácidos orgánicos inferiores.

La invención es particularmente útil en la fabricación de papel a partir de suspensiones madre que tengan altos contenidos de sales y cationes di y multivalentes, y usualmente el contenido de cationes es al menos 200 ppm, convenientemente al menos 300 ppm y preferiblemente al menos 400 ppm. Las sales pueden derivarse de las fibras celulósicas y de las cargas usadas para formar la suspensión madre, en particular en fábricas integradas en las que la suspensión acuosa concentrada de fibras de la fábrica de pasta de papel normalmente se mezcla con agua para formar una suspensión diluida adecuada para la fabricación de papel en la fábrica de papel. La sal también puede derivarse de varios aditivos introducidos en la suspensión madre, proceder del agua dulce suministrada al proceso, o ser añadida deliberadamente, etc. Además, el contenido de sales es usualmente mayor en procedimientos en los que el agua blanca se recicla extensivamente, lo cual puede conducir a una acumulación considerable de sales en el agua circulante del proceso.

La presente invención además engloba procedimientos de fabricación de papel en los que el agua blanca se recicla (recicla) extensivamente, es decir, con un alto grado de cierre del agua blanca, por ejemplo, en los que se usan de 0 a 30 toneladas de agua dulce por tonelada de papel seco producido, usualmente menos que 20, convenientemente menos que 15, preferiblemente menos que 10 y notablemente menos que 5 toneladas de agua dulce por tonelada de papel. La recirculación del agua blanca obtenida en el procedimiento convenientemente comprende mezclar el agua blanca con fibras celulósicas y/o cargas opcionales para formar una suspensión a aprestar; preferiblemente comprende mezclar el agua blanca con una suspensión que contienen fibras celulósicas, y cargas opcionales, antes de que la suspensión entre el hilo metálico conformador para aprestar.

Desde luego, pueden usarse otros aditivos que son convencionales en la fabricación de papel en combinación con los aditivos según la invención, tales como, por ejemplo, agentes adicionales para aumentar la resistencia en estado seco y agentes para aumentar la resistencia en estado húmedo. La suspensión celulósica, o suspensión madre, también puede contener cargas minerales de tipos convencionales tales como, por ejemplo, caolín, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos tales como creta, mármol molido y carbonato de calcio precipitado.

El procedimiento de esta invención se usa para la producción de papel. El término "papel", cuando se usa en la presente memoria, desde luego incluye no sólo papel y su producción, sino también otros productos semejantes a láminas o bobinas, tales como, por ejemplo, cartón y cartulina, y su producción. El procedimiento puede usarse en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones de fibras que contienen celulosa y las suspensiones deben contener convenientemente al menos 25% en peso y preferiblemente al menos 50% en peso de tales fibras, basado en sustancia seca. Las suspensiones pueden estar basadas en fibras de pasta de papel química tal como pasta de papel al sulfato, sulfito y organosolv, pasta de papel mecánica tal como pasta de papel termo-mecánica, pasta de papel quimio-termomecánica, pasta de papel refinada, pasta de papel de madera desfibrada, tanto de madera dura como blanda, y también pueden estar basadas en fibras recicladas, opcionalmente en pastas de papel destintadas, y sus mezclas. La invención es particularmente útil en la fabricación de papel a partir de suspensiones basadas en pastas de papel que comprenden fibras recicladas y pasta de papel destintada, y el contenido de fibras celulósicas de tal origen puede ser de hasta 100%, convenientemente de 20% a 100%.

La invención se ilustra más en los ejemplos siguientes los cuales, sin embargo, no se pretende que limiten la misma. Las partes y el % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se especifique otra cosa.

En todos los ejemplos que siguen la dispersión de apresto y el promotor de apresto se añadieron separadamente a la suspensión celulósica. Además, en el caso de que el promotor comprendiera más que un polímero que tuviera un grupo aromático, estos polímeros se añadieron separadamente a la suspensión uno con respecto a otro y a la dispersión.

### Ejemplo 1

La eficacia del apresto del procedimiento fue evaluada usando el ensayo Cobb 60. Se preparó una dispersión de apresto aniónica que contenía un dímero de alquil ceteno, naftaleno sulfonato condensado y cloruro de di(sebo hidrogenado) y dimetilamonio. La dispersión de apresto tuvo un contenido AKD de 30% y contenía 4% de cloruro de di(sebo hidrogenado) y dimetilamonio y 6% de naftaleno sulfonato condensado, basados en AKD. La dispersión de apresto se añadió a la suspensión madre en una cantidad de 5 kg AKD/tonelada de suspensión madre seca.

En el ensayo 2, el promotor de apresto comprendía naftaleno sulfonato condensado (disponible con el nombre comercial Tamol®) y un almidón catiónico con un DS de sustitución catiónica de 0,065 con respecto a los grupos bencilo que contienen nitrógeno. En el ensayo 1, se añadió a la alimentación almidón catiónico sin grupos aromáticos y con una sustitución catiónica de 0,065 y partículas de sílice inorgánica aniónica proporcionadas como

un sol, es decir un polímero aniónico no aromático.

La alimentación usada estuvo basada en 80% en peso de pasta de papel blanqueada al sulfato de abedul/pino (60/40) y 20% en peso de CaCO<sub>3</sub> refinado a 200 CSF y que contenía 0,3 g/litro de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que tenía una conductividad de 461 μS/cm y un pH de 8,1.

5

Tabla 1

Ensayo nº	Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de suspensión madre seca]
Ensayo 1	0,5	0	10
Ensayo 2	0,5	10	0

Tabla 1 (cont.)

Ensayo nº	naftaleno sulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de suspensión madre seca]	Partículas aniónicas de sílice/[kg part. De sílice/tonelada de suspensión madre seca]	Cobb 60/[g/m <sup>2</sup> ]
Ensayo 1	0	1	45,2
Ensayo 2	1	0	29,3

**Ejemplo 2**

10 La eficacia del apresto del procedimiento fue evaluada (ensayo Cobb 60) añadiendo la misma dispersión de apresto aniónica que se describió en el ejemplo 1 y un promotor que comprendía almidón catiónico con un DS de sustitución catiónica de 0,065 con respecto a los grupos bencilo que contienen nitrógeno y partículas inorgánicas aniónicas de sílice (ensayo 1); y un promotor que comprendía naftaleno sulfonato condensado (disponible con el nombre comercial Tamol®) y un almidón catiónico con un DS de sustitución catiónica de 0,065 con respecto a los grupos bencilo que contienen nitrógeno (ensayo 2). Sin embargo, se añadió cloruro de calcio a la alimentación para ajustar la conductividad a 5000 μS/cm mediante lo cual se simuló una alimentación que tenía una elevada conductividad.

15

Tabla 2

Ensayo nº	Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de suspensión madre seca]
Ensayo 1	0,5	10	0
Ensayo 2	0,5	10	0

Tabla 2 (cont.)

Ensayo nº	naftaleno sulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de suspensión madre seca]	Partículas aniónicas de sílice/[kg part. De sílice/tonelada de suspensión madre seca]	Cobb 60/[g/m <sup>2</sup> ]
Ensayo 1	0	1	75
Ensayo 2	1	0	27,8

20

**Ejemplo 3**

5 La eficacia del apresto fue evaluada usando una dispersión catiónica de apresto que contenía 15% de dímero de alquil cetena, 2% de almidón catiónico y 0,6% de lignosulfonato de sodio, basado en AKD. Los componentes y la cantidad añadida de componentes comprendidos en el promotor de apresto, evidentes en la tabla 3, incluían naftaleno sulfonato condensado, almidón catiónico sin grupos aromáticos que tenía un DS de 0,065, almidón catiónico que contenía grupos aromáticos que tenía un DS de 0,065 y partículas aniónicas inorgánicas de sílice proporcionadas como un sol. La suspensión madre usada fue la del ejemplo 2 que tenía un pH de 8,1 y una conductividad de 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  mediante la adición de cloruro de calcio a la suspensión madre.

Tabla 3

Ensayo nº	Dispersión de apresto catiónica/[kg de agente de apresto/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de suspensión madre seca]
Ensayo 1	0,5	0	10
Ensayo 2	0,5	10	0

10

Tabla 3 (cont.)

Ensayo nº	naftaleno sulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de suspensión madre seca]	Partículas aniónicas de sílice/[kg part. De sílice/tonelada de suspensión madre seca]	Cobb 60/[g/m <sup>2</sup> ]
Ensayo 1	0	1	55
Ensayo 2	1	0	27,8

**Ejemplo 4**

15 Se preparó una dispersión de apresto aniónica que contenía 8,9% de un dímero comercial de alquil cetena, 0,89% de almidón catiónico con sustituyentes aromáticos que tenía un DS de 0,065 que contenía grupos bencilo, y 0,22% de naftaleno sulfonato condensado disponible con el nombre comercial Tamol®. La dispersión aniónica se añadió en una cantidad de 0,0115% (base seca) basada en el dímero de cetena, a una suspensión celulósica (base seca) que contenía 30% de pino, 40% de eucalipto y 15% de CaCO<sub>3</sub> precipitado. La conductividad de la suspensión fue 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . También se añadió a la suspensión un agente promotor de apresto que contenía almidón sustituido con grupos bencilo que tenía un DS de 0,065 y naftaleno sulfonato condensado disponible con el nombre comercial Tamol® (ensayo 2).

20 También se añadió a la misma suspensión la misma dispersión aniónica. Sin embargo, el promotor de apresto añadido a la suspensión no contenía ningún polímero aromático. El promotor de apresto contenía almidón catiónico con un DS de 0,065 que no tenía ningún grupo aromático y partículas aniónicas inorgánicas de sílice proporcionadas como un sol (ensayo 1). Las cantidades de los polímeros del promotor de apresto y del agente de apresto (AKD) de la dispersión se dan en la tabla 4.

25

Tabla 4

Ensayo nº	Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de suspensión madre 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

Tabla 4 (cont.)

Ensayo nº	naftaleno sulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de suspensión madre seca]	Partículas aniónicas de sílice/[kg part. De sílice/tonelada de suspensión madre seca]	Cobb 60/[g/m <sup>2</sup> ]
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 5**

5 En este ejemplo se usaron la misma dispersión y promotores de apresto que en el ejemplo 2, excepto que la conductividad de la suspensión fue 5000 µS/cm.

Las cantidades de los polímeros del promotor de apresto y del agente de apresto (AKD) de la dispersión se dan en la tabla 5.

Tabla 5

Ensayo nº	Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de suspensión madre 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

10

Tabla 5 (cont.)

Ensayo nº	naftaleno sulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de suspensión madre seca]	Partículas aniónicas de sílice/[kg part. De sílice/tonelada de suspensión madre seca]	Cobb 60/[g/m <sup>2</sup> ]
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 2	0,120	0	25

**Ejemplo 6**

5 La eficacia de apresto del procedimiento fue evaluada usando el ensayo Cobb 60. Se preparó una dispersión de apresto aniónica que contenía un dímero de alquil cetena, naftaleno sulfonato condensado y cloruro de di(sebo hidrogenado) y dimetilamonio. La dispersión de apresto tuvo un contenido AKD de 30% y contenía 4% de cloruro de di(sebo hidrogenado) y dimetilamonio y 6% de naftaleno sulfonato condensado, basados en AKD. La dispersión de apresto se añadió en una cantidad de 0,3 kg AKD/tonelada de suspensión madre seca.

Se usaron un almidón catiónico con un DS de sustitución catiónica de 0,065 con respecto a los grupos bencilo que contenían nitrógeno y un almidón con un DS de sustitución catiónica de 0,065 en una combinación de un naftaleno sulfonato condensado y una melamina sulfonato, respectivamente.

10 La alimentación usada estuvo basada en 80% en peso de pasta de papel al sulfato de abedul/pino (60/40) y 20% en peso de CaCO<sub>3</sub> refinado a 200 CSF y que contenía 0,3 g/litro de disolución madre que dio una conductividad de 555 µS/cm y un pH de 8,22.

Tabla 6

Ensayo n°	Dispersión de apresto aniónica/[kg de agente de apresto/tonelada de suspensión madre seca]	Almidón catiónico que contiene grupos aromáticos/[kg/tonelada de pasta de papel seca]	Almidón catiónico (sin grupos aromáticos)/[kg de almidón/tonelada de pasta de papel seca]
Ensayo 1	0,3	10	
Ensayo 2	0,3	10	
Ensayo 3	0,3		10
Ensayo 4	0,3		10

15

Tabla 6 (cont.)

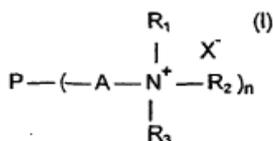
Ensayo n°	naftaleno sulfonato condensado/[kg de condensado/tonelada de pasta de papel seca]	Partículas aniónicas de sílice/[kg part. De sílice/tonelada de pasta de papel seca]	Cobb 60/[g/m <sup>2</sup> ]
Ensayo 1	1		33
Ensayo 2		1	52
Ensayo 3	1		35
Ensayo 4		1	68

20

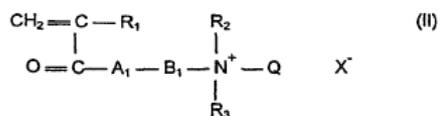
25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para aprestar papel, que comprende añadir a una suspensión que contiene fibras celulósicas, y cargas opcionales,
- (i) una dispersión de apresto aniónica o catiónica; y
- (ii) un promotor de apresto que comprende un polímero orgánico catiónico que tiene uno o más grupos aromáticos, y un polímero aniónico, que es un polímero obtenido por crecimiento en etapas, que tiene uno o más grupos aromáticos, un polisacárido o un polímero aromático natural,
- 10 conformar 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 orgánico catiónico y el polímero orgánico comprendidos en el promotor de apresto se añaden separadamente a la suspensión acuosa.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero aniónico que tiene un grupo aromático comprendido en el promotor de apresto se añade a la suspensión acuosa después tanto de la dispersión de apresto como del polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático comprendido en el promotor de apresto.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico o un polímero vinílico catiónico de adición.
- 20 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero orgánico catiónico es un polisacárido catiónico que tiene la fórmula estructural (I):

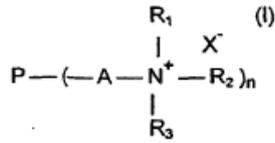


25 En la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende C y átomos de H que unen N al resto de polisacárido, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno H o un grupo hidrocarburo, R<sub>3</sub> es un grupo hidrocarburo aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico; y/o polímeros vinílicos de adición obtenidos polimerizando un monómero catiónico o una mezcla de monómeros catiónicos representados por la fórmula general (II):



30 En la que R<sub>1</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, A<sub>1</sub> es O ó NH, B<sub>1</sub> 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<sup>-</sup> es un contraión aniónico.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero orgánico catiónico se selecciona de polisacáridos catiónicos.
- 35 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero orgánico catiónico se selecciona de almidón catiónico.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero catiónico se selecciona de polisacáridos catiónicos que tiene la fórmula estructural (I):



En la que P es un resto de un polisacárido; A es una cadena de átomos que comprende C y átomos de H que unen N al resto de polisacárido, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno H o un grupo hidrocarburo, R<sub>3</sub> es un grupo hidrocarburo aromático, n es un número entero de 2 hasta 300000, y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico.

- 5    **9.** El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el A es un grupo alquileo con de 2 a 18 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido mediante uno o más heteroátomos; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son cada uno de H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R<sub>3</sub> es un grupo bencilo o feniletilo.
- 10    **10.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero aniónico es un polímero obtenido por crecimiento en etapas o un polímero aromático natural.
- 10    **11.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero aniónico es un polímero de condensación naftaleno sulfonato o lignina sulfonato modificado.
- 15    **12.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero aniónico es naftaleno sulfonato condensado o lignina sulfonato.
- 15    **13.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión de apresto comprende agentes de apresto reactivos con la celulosa.
- 15    **14.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión de apresto comprende agentes de apresto reactivos con la celulosa seleccionados de dímeros de cetenas y/o anhídridos de ácidos.
- 20    **15.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión de apresto comprende agentes de apresto reactivos con la celulosa seleccionados de anhídridos de ácidos.