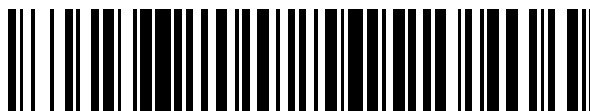


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 200**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/37** (2006.01)

**D21H 17/55** (2006.01)

**D21H 17/56** (2006.01)

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2006 E 06793230 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 1926855**

54 Título: **Procedimiento para fabricar papel, cartón y cartulina**

30 Prioridad:

**13.09.2005 DE 102005043800**

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

**08.01.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LEDUC, MARC;  
KOCH, OLIVER;  
CHAMP, SIMON;  
BLUM, RAINER;  
MERKEL, ANDREAS y  
MENKE, KNUT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 526 200 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 fabricar papel, cartón y cartulina

5 La invención se refiere a un procedimiento para fabricar papel, cartón y cartulina mediante la deshidratación de una pasta de papel en presencia de al menos un polímero que contiene unidades vinilamino y al menos un polímero orgánico, aniónico, reticulado, en forma de partículas.

10 Por el documento EP-A-0462365 se dio a conocer un procedimiento para fabricar papel, en el que como agente de retención se emplean polímeros catiónicos de alto peso molecular junto a polímeros orgánicos, aniónicos, reticulados o no reticulados, en forma de partículas y, dado el caso, adicionalmente bentonita o ácido silícico de partículas finas. Los polímeros orgánicos reticulados tienen un tamaño de partículas inferior a 750 nm.

15 Por el documento US-A-2003/0192664 asimismo se dio a conocer un procedimiento para fabricar papel, en el que a una suspensión acuosa de fibras (i) se dosifica un polímero iónico, orgánico, reticulado, en forma de partículas con un diámetro de partículas inferior a 500 nm y (ii) un polímero que contiene unidades vinilamino.

20 En el procedimiento conocido por el documento WO-A-98/29604 para fabricar papel, en primer lugar, se dosifica un agente floculante catiónico, polímero, hidrosoluble a una pasta de papel de tal forma que se formen flóculos de celulosa que después se parten mecánicamente y se tratan con un agente de retención aniónico, ramificado, polímero, hidrosoluble que tiene una viscosidad intrínseca de más de 3 dl/g y un valor Tandelta a 0,005 Hz de al menos 0,5. A continuación, la pasta de papel se deshidrata sobre un tamiz bajo formación de hojas.

25 Procedimientos similares para fabricar papel se dieron a conocer por los documentos WO-A-01/34908 y WO-A-01/34909. La deshidratación de la pasta de papel sin embargo también se puede realizar en ausencia de un agente floculante polímero catiónico, hidrosoluble. El agente de retención polímero, aniónico, ramificado tiene una viscosidad intrínseca de más de 1,5 dl/g. Sin embargo, se emplea siempre en combinación con arcilla o ácido silícico como sistema floculante.

30 Por el documento WO-A-02/33171 se dio a conocer un procedimiento para fabricar papel, en el que una pasta de papel se trata con un sistema floculante compuesto por gel de ácido silícico y micropartículas orgánicas con un diámetro de partículas inferior a 750 nm en estado no hinchado. Las micropartículas están reticuladas. Tienen una viscosidad en solución de al menos 1,1 mPas y un contenido en agente reticulante polimerizado de más de 4 moles-ppm, con respecto a las unidades monómero.

35 Para la fabricación de papel y productos de papel, según la teoría de la solicitud más antigua FR-04/04582 se usa un sistema de agente de retención compuesto por (i) al menos un polímero catiónico, (ii) al menos un silicato como el gel de ácido silícico o la bentonita y/o un polímero orgánico, aniónico o anfótero y (iii) al menos un polímero aniónico, reticulado, en forma de partículas con un tamaño de partículas de al menos 1  $\mu\text{m}$  y una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g. En una forma de realización preferible, antes de añadir el polímero catiónico se dosifica un fijador tal como policloruro de aluminio, policloruro de dialildimetilamonio, polímeros que contienen unidades vinilamino o resinas de dicianodiamida.

40

La invención tiene el objetivo de proporcionar otro procedimiento para fabricar papel.

45 Según la invención, el objetivo se consigue con un procedimiento para fabricar papel, cartón y cartulina mediante la deshidratación de una pasta de papel bajo formación de hojas en presencia de un sistema de agente de retención formado por al menos un polímero que contiene unidades vinilamino y al menos un polímero orgánico, aniónico, reticulado, en forma de partículas, si como sistema de agente de retención se usa

50 (i) al menos un polímero que contiene unidades vinilamino en forma de las bases libres, de las sales y/o en forma cuaternada como polímero catiónico único,  
(ii) al menos un polímero aniónico, lineal con una masa molar  $M_w$  de al menos 1 millón y/o al menos un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble y/o bentonita y/o gel silícico, y  
55 (iii) al menos un polímero aniónico, reticulado, orgánico, en forma de partículas con un diámetro medio de partículas de al menos 1  $\mu\text{m}$  y una viscosidad intrínseca de menos de 3 dl/g.

60 El componente (ii) del sistema de agente de retención puede contener o bien sólo el polímero aniónico lineal o bien bentonita y/o gel silícico así como ambos componentes que en este caso sin embargo se dosifican a la pasta de papel por separado o mezclados. Sin embargo, también es posible usar como componente (ii) al menos un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble y/o bentonita y/o gel silícico o un polímero aniónico lineal y un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble. Los componentes (ii) y (iii) del sistema de agente de retención se pueden

suministrar a la pasta de papel igualmente por separado o mezclados.

En una forma de realización preferible de la invención, el sistema de agente de retención comprende

- 5 (i) al menos un polímero que contiene unidades vinilamino en forma de las bases libres o de las sales que se obtiene mediante la hidrólisis de unidades vinilformamida, siendo el grado de hidrólisis entre 0,5 y 100 % en moles,  
 (ii) al menos un polímero aniónico lineal con una masa molar de al menos 2 millones de (a) acrilamida y/o metacrilamida y (b) ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido  
 10 itacónico, ácido crotonico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico y/o sales de los ácidos mencionados, y/o bentonita y/o gel silícico y  
 (iii) al menos un polímero orgánico, aniónico, reticulado, en forma de partículas que lleva incorporado por polimerización al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> etilénicamente insaturado, un ácido sulfónico etilénicamente insaturado o una sal de los ácidos mencionados así como respectivamente un reticulante y  
 15 que se puede fabricar mediante polimerización en emulsión inversa.

Los polímeros (i) que contienen unidades vinilamina son conocidos. Se fabrican habitualmente a partir de homopolímeros o copolímeros de N-vinilformamida mediante la hidrólisis de los grupos formilo a partir de las unidades vinilformamida contenidas en los polímeros correspondientes, formando unidades vinilamina. La  
 20 hidrólisis de los grupos formilo puede realizarse con ácidos o bases o de forma encimática. Los polímeros que contienen unidades vinilamina se describen por ejemplo en los documentos US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0216387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295, US-A-6,121,409 y en el documento US-A-2003/0192664 mencionado con respecto al estado de la técnica. Las unidades vinilformamida contenidas en los homopolímeros o copolímeros se hidrolizan por ejemplo a entre 5 y 100% en moles, preferentemente entre 15 y 98% en moles y  
 25 especialmente entre 20 y 95% en moles.

Son de especial interés técnico las polivinilaminas que se obtienen mediante la hidrólisis de poli-N-vinilformamidas. La masa molar M<sub>w</sub> de los polímeros que contienen unidades vinilamina se sitúa por ejemplo entre  
 30 10.000 y 15 millones, generalmente entre 30.000 y 5 millones y especialmente entre 1 millón y 5 millones.

En una forma de realización de la invención, como componente (i) del sistema de agente de retención se usa una mezcla de (a) un polímero que contiene unidades vinilamina con una masa molar de 10.000 a 500.000, preferentemente de 45.000 a 350.000, y (b) un polímero que contiene unidades vinilamina con una masa molar de  
 35 al menos 1 millón. La proporción de pesos de (a) : (b) se puede variar dentro de un amplio intervalo, por ejemplo de 90:10 a 10:90. Generalmente se sitúa en el intervalo de 60:40 a 40:60.

Los polímeros que contienen unidades vinilamina se pueden usar en cualquier forma, por ejemplo en forma de las bases libres. Las polivinilaminas están presentes en esta forma si la hidrólisis de la poli-N-vinilformamida se realizó con la ayuda de bases como la sosa cáustica o la sosa potásica. Si durante la hidrólisis de polímeros que  
 40 contienen unidades n-vinilformamida se usan ácidos como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico se originan las sales correspondientes de los ácidos. Sin embargo, los polímeros que contienen unidades vinilamina también se pueden usar en forma cuaternada, por ejemplo, polímeros que contienen unidades vinilamina se pueden cuaternar con metilcloruro, sulfato de dimetilo, cloruro de etilo o cloruro de bencilo.

45 Los polímeros que contienen unidades vinilamina se usan por ejemplo en una cantidad de 0,003 a 0,3% en peso con respecto a la pasta de papel seca. Estos polímeros se usan como agente de retención catiónico único.

El componente (ii) del sistema de agente de retención contiene al menos un polímero aniónico lineal con una masa molar de al menos 1 millón y/o al menos un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble y/o bentonita y/o gel silícico. Los polimerizados lineales preferibles tienen una masa molar M<sub>w</sub> de al menos 2 millones, generalmente  
 50 2,5 a 20 millones. Se fabrican por ejemplo mediante la polimerización de (a) acrilamida y/o metacrilamida y (b) ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico y/o las sales de los ácidos mencionados. Los polimerizados aniónicos preferibles del componente (ii) son los copolimerizados de acrilamida y ácido acrílico o acrilato de Na, los copolimerizados de acrilamida y ácido metacrílico, los copolímeros de acrilamida y el sulfonato de Na-vinilo así como los copolímeros de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. La parte de los monómeros aniónicos en el copolimerizado puede ser por ejemplo de 5 a 95% en moles.  
 55

Los polímeros ramificados, aniónicos, hidrosolubles son conocidos, véanse los documentos WO-A-98/29604, EP-B-1167392 y EPA-0374458. Tienen una viscosidad intrínseca de más de 3 dl/g. Se obtienen por ejemplo mediante  
 60 polimerización en suspensión inversa de monómeros aniónicos como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el

ácido vinilsulfónico y/o sus sales en presencia de al menos un reticulante en una cantidad inferior de 6 moles-ppm, con respecto a los monómeros empleados, si se polimeriza en ausencia de un regulador. Si la polimerización de los monómeros aniónicos se realiza en presencia de al menos un regulador, la polimerización de los monómeros aniónicos se puede realizar en presencia de 6 a 25 moles-ppm de al menos un reticulante, como se indica en las fuentes de literatura antes citadas. Como es sabido, los reticulantes son compuestos que contienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula tales como metileno-bisacrilamida, triacrilato de pentaeritrita o glicol diacrilato.

El polímero aniónico lineal y/o el polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble del componente (ii) se emplean por ejemplo en una cantidad de 0,003 a 0,3% en peso, con respecto a la pasta de papel seca.

Además de un polímero aniónico lineal y/o un polímero aniónico ramificado, el componente (ii) puede contener, dado el caso, bentonita y/o gel silícico: por bentonita se entienden en el marco de la invención minerales de partículas finas, hinchables en agua, por ejemplo la bentonita misma, hectorita, atapulgita, montmorillonita, montronita, saponita, sauconita, hormita y sepiolita. Como gel silícico resultan adecuados por ejemplos los ácidos silícicos modificados y no modificados. La bentonita y/o el gel silícico se usan habitualmente en forma de una suspensión acuosa. Si en el procedimiento según la invención se usa bentonita y/o gel silícico, la cantidad es de 0,01 a 1,0, preferentemente de 0,1 a 0,5% en peso, con respecto a la pasta de papel seca.

El sistema de agente de retención contiene como componente (iii) polímeros aniónicos, reticulados, orgánicos, en forma de partículas con un diámetro medio de partículas de al menos 1  $\mu\text{m}$  y con una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g. Se trata por ejemplo de dispersiones polímeras acuosas, de dispersiones polímeras de agua en aceite o de así llamadas dispersiones polímeras agua en agua que presentan o bien una alta concentración de sales neutras o que están estabilizadas con coloides protectores. El diámetro medio de las partículas polímeras aniónicas reticuladas se sitúa por ejemplo en el intervalo de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

Los polímeros aniónicos, reticulados, orgánicos, en forma de partículas que según la invención se usan como componente (iii) del sistema de agente de retención se pueden fabricar por ejemplo polimerizando

- (a) 10 a 100% en moles de al menos un monómero aniónico y
- (b) 0 a 90% en peso de al menos un monómero no iónico

en presencia de

- (c) al menos un reticulante en una cantidad de preferentemente al menos 7 ppm, especialmente al menos 15 ppm, con respecto a la suma de (a) y (b).

Las indicaciones en ppm son moles-ppm.

Ejemplos de monómeros (a) son los ácidos carboxílicos  $C_3$  a  $C_5$ , los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y/o las sales de los ácidos mencionados. Algunos ejemplos de este tipo de monómeros son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido 1-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido vinilsulfónico así como las sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos y sales de amonio de los monómeros mencionados. Preferentemente, se usan las sales de sodio, de potasio y/o de amonio de ácido acrílico o de ácido metacrílico.

Como monómeros (b) resultan adecuados por ejemplo la acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-vinilformamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo, áster de ácido acrílico de alcoholes monohídricos con 1 a 6 átomos de C, áster de ácido metacrílico de alcoholes monohídricos con 1 a 6 átomos de C y estireno. Los monómeros insolubles o difícilmente solubles en agua se usan en la polimerización sólo en tales cantidades que se copolimericen también con los monómeros hidrosolubles, por ejemplo en cantidades inferiores a 20% en moles, preferentemente inferiores a 10% en moles.

Como componente (c) se usa para la preparación de los polímeros aniónicos en forma de partículas al menos un reticulante. Por reticulantes se entienden compuestos que contienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados en la molécula, por ejemplo metileno-bisacrilamida, glicol diacrilato, glicol dimetacrilato, trimetilolpropano triacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, triacrilato de pentaeritrita, tetraacrilato de pentaeritrita, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, trialilamina y diacrilato de butandiol. Las cantidades de reticulante que se usan en la polimerización son por ejemplo de 7 a 500 ppm, preferentemente de 15 a 200 ppm (cálculo molar respectivamente) con respecto a los monómeros empleados.

Los polímeros aniónicos, reticulados, en forma de partículas se fabrican preferentemente en ausencia de un regulador de polimerización. Sin embargo, la polimerización también se puede realizar en presencia de un regulador, pero entonces generalmente se requieren cantidades más grandes de reticulantes para obtener polímeros aniónicos en forma de partículas adecuados. Las partículas de polímeros aniónicos reticulados se preparan preferentemente según el procedimiento de la polimerización en emulsión inversa. En este procedimiento una solución monómera acuosa se emulsiona en un aceite de hidrocarburo con la ayuda de al menos un emulsionante de agua en aceite y a continuación se polimeriza. Las partículas polímeras producidas pueden aislarse de la emulsión de agua en aceite y obtenerse por ejemplo en forma de un polvo. Igualmente, es posible aislar las partículas polímeras de dispersiones acuosas o de las dispersiones de agua en agua. Preferentemente, se usan dispersiones acuosas de los polímeros aniónicos, reticulados, en forma de partículas, que tengan por ejemplo una concentración de polímeros de 15 a 50% en peso. En la práctica se usa preferentemente N,N'-metilenobisacrilamida como reticulante en cantidades de por ejemplo 5 a 10.000, especialmente de 15 a 1.000 ppm en peso para la preparación de las partículas polímeras aniónicas, reticuladas.

Las partículas polímeras aniónicas, reticuladas tienen por ejemplo una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g, por ejemplo en un intervalo de 2 a 2,95 dl/g, determinada según ISO1628/1, octubre de 1988, "Guidelines for the standardization of methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution".

El polímero (iii) aniónico, reticulado, orgánico, en forma de partículas se usa por ejemplo en una cantidad de 30 a 1.000 g/g, preferentemente de 30 a 600 g/t de pasta de papel seca.

El sistema de agente de retención de los componentes (i), (ii) e (iii) se puede aplicar por ejemplo de tal forma que, en primer lugar, un compuesto del componente (i) se dosifica a la pasta espesa y, después, la mezcla se diluye con agua. Sin embargo, el componente (i) se puede dosificar también a la pasta fluida (contenido en sólidos de por ejemplo 0,7 a 1,5% en peso), someterlo después eventualmente a un cizallamiento y añadir entonces el polímero orgánico del componente (ii) así como el componente (iii). Los polímeros orgánicos de los componentes (ii) y (iii) también se pueden añadir de manera ventajosa en forma de una mezcla a la pasta fluida. Si como componente (ii) se usan bentonita y/o gel silícico, los componentes inorgánicos de estos componentes se dosifican antes o después de añadir los polímeros orgánicos del componente (ii) o se añaden simultáneamente pero por separado. Sin embargo, también se pueden usar sólo como componente (ii) del sistema de agente de retención.

Si como componente (i) se usan dos polivinilaminas distintas, el componente que contiene las unidades vinilamina se dosifica por ejemplo con una masa molar de 45.000 a 350.000 a la pasta espesa (contenido en sólidos > 1,5% en peso), se diluye la pulpa mediante la adición de agua, se añade el otro polímero del componente (i) que contiene unidades vinilamina, después la mezcla se somete a una etapa de cizallamiento, se añade el componente (ii) y el componente (iii) del sistema de agente de retención y, a continuación, se deshidrata la pasta de papel. Sin embargo, también se puede dosificar primero los componentes (iii) y después el componente (ii). Sin embargo, también se puede proceder de tal forma que primero se añade el componente (i) a la pasta de papel tal como se ha descrito anteriormente, después se dosifica el componente (ii), la mezcla se somete a una etapa de cizallamiento y, a continuación, se añade el componente (iii) antes de deshidratar la pasta de papel. Sin embargo, también se puede proceder de tal forma que después de la última etapa de cizallamiento antes de la caja de entrada de pasta se dosifiquen sucesivamente primero el componente (i) y después el polímero orgánico aniónico del componente (ii) así como el componente (iii) y a continuación los compuestos inorgánicos del componente (ii).

En otra variante del procedimiento, como componente (ii) se usa un polímero orgánico y bentonita y/o gel silícico. Se puede proceder por ejemplo de tal forma que en primer lugar se dosifique el compuesto inorgánico del componente (ii) a la pasta de papel antes o después de un cizallamiento, añadiendo después en un orden discrecional los componentes (i) e (iii) y, dado el caso, el polímero orgánico lineal del componente (ii). Son posibles otras variantes para la adición de los componentes del sistema de agente de retención. El orden de dosificación más ventajoso de los componentes (i), (ii) e (iii) depende respectivamente de las circunstancias locales.

Otro objeto de la invención es el uso de un sistema de agente de retención de

- (i) al menos un polímero que contiene unidades vinilamina, en forma de las bases libres, de las sales y/o en forma cuaternada como polímero catiónico único,
- (ii) al menos un polímero aniónico lineal con una masa molar  $M_w$  de al menos 1 millón y/o al menos un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble y/o bentonita y/o gel silícico y
- (iii) al menos un polímero aniónico, reticulado, orgánico, en forma de partículas con un diámetro medio de partículas de al menos 1  $\mu\text{m}$  y una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g

como aditivo en la fabricación de papel, cartón y cartulina. Los distintos componentes pueden añadirse a la pasta de papel en un orden discrecional, pudiendo dosificarse las partes integrantes del componente (ii) individualmente o mezcladas y pudiendo añadirse los componentes (ii) e (iii) por separado o mezclados a la pasta de papel.

- 5 Según el procedimiento de la invención se obtiene sorprendentemente una retención considerablemente mejorada en comparación con el uso de poliacrilamidas catiónicas en combinación con un polímero aniónico y con un polímero aniónico, reticulado, en forma de partículas, con un tamaño de partículas inferior a 1  $\mu\text{m}$ . El uso exclusivo de polímeros que contengan unidades vinilamina como componente del sistema de agente de retención conduce a una mejora de las propiedades de deshidratación en comparación con las poliacrilamidas catiónicas, empleadas habitualmente en sistemas de retención.

10 Con el procedimiento según la invención se pueden procesar todas las pastas de papel. Se puede partir por ejemplo de fibras de celulosa de cualquier tipo, tanto de fibras naturales como de fibras recuperadas, especialmente de fibras de papel viejo. Como pastas de fibra para la preparación de pulpas entran en consideración todas las calidades usuales para ello, por ejemplo pasta de madera, celulosa blanqueada o no blanqueada así como pastas de papel de todas las plantas anuales. Entre la pasta de madera figuran por ejemplo la pasta mecánica, la pasta termomecánica (PTM), la pasta quimiomecánica (PQTM), pasta de alisado bajo presión, pasta semiquímica, celulosa de alto rendimiento, pulpa mecánica refinada (PMR). Como celulosa entran en consideración por ejemplo las celulosas de sulfato, de sulfito y de natrón. Preferentemente, se usa celulosa no blanqueada que también se denomina celulosa kraft no blanqueada. Las plantas anuales adecuadas para la preparación de pastas de papel son por ejemplo el arroz, el trigo, la caña de azúcar y el kenaf. Para la preparación de las pulpas también se puede usar de manera ventajosa papel viejo que se emplea solo o mezclado con otras sustancias fibrosas o se parte de mezclas de fibras de una pasta primaria y desecho estucado recuperado, por ejemplo sulfato de pino blanqueado mezclado con desecho estucado recuperado.

25 El sistema de agente de retención (i), (ii) y (iii) se puede aplicar junto a las sustancias químicas de proceso habituales en la fabricación de papel y productos de papel. Las sustancias químicas de proceso habituales son por ejemplo los aditivos tales como almidón, pigmentos, blanqueadores ópticos, colorantes, biocidas, agentes solidificantes para papel, agentes de encolado, agentes de fijación y antiespumantes. Los aditivos mencionados se emplean en las cantidades habituales. Como almidón se puede usar por ejemplo cualquier clase de almidón tales como almidones nativos o almidones modificados, especialmente almidones modificados catiónicamente. Como agentes de fijación resultan adecuados por ejemplo el policloruro de dimetildialilamonio, las resinas de dicianodiamida, los productos de condensación reticulados con epiclorohidrina formados por un ácido dicarboxílico y una poliamina, el policloruro de aluminio, el sulfato de aluminio y el policlorosulfato de aluminio. Como agentes de encolado entran en consideración por ejemplo la cola de resina, los alquildicetenos o los anhídridos alquencil-succínicos.

#### Ejemplos

- 40 En los ejemplos y ejemplos de comparación se usaron las siguientes sustancias:

PVAm 1: polivinilamina con una masa molar  $M_w$  de 45.000 D (fabricado mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida, grado de hidrólisis 95% en moles, es decir, además de unidades vinilamina el polímero contiene también unidades vinilformamida)

45 PVAm 2: polímero de 20% en moles de unidades vinilamina y 80% en moles de unidades vinilformamida con una masa molar  $M_w$  de 1,5 millones D (fabricado mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida, grado de hidrólisis 20% en moles)

50 Lin.PAM/PAS: mezcla de

(a) 90% en peso de un polímero lineal de 70% en moles de acrilamida y 30% en moles de acrilato de sodio,  $M_w$  5 millones (polímero orgánico del componente de agente de retención (ii) y

55 (b) 10% en peso de un copolímero aniónico, reticulado, en forma de partículas de 30% en moles de acrilamida y 70% en moles de acrilato de amonio, tamaño medio de partículas 1,2  $\mu\text{m}$ , viscosidad intrínseca 2,5 dl/g (componente de agente de retención (iii)), fabricado mediante polimerización en emulsión inversa.

Mikroflocc® XFB: bentonita

60 PAM: copolímero de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo, cuaternado con metilcloruro, cationicidad 15% en moles,  $M_w$  5 millones

La viscosidad intrínseca se determinó según ISO1628/1, octubre de 1988, "Guidelines for the standardizations for methods for the determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution". Las masas molares de los polímeros se determinaron por dispersión de luz.

5

Ejemplos 1 a 5 y ejemplos de comparación 1 a 8

10 El efecto de retención (retención total FPR y retención de cenizas FPAR) se determinó según Britt Jar. Para todos los ejemplos se usó una pasta de papel de 70% en peso de PTM (pulpa termomecánica), 30% en peso de sulfato de pino blanqueado y 30% en peso de carbonato de calcio molido. La pasta de papel se diluyó hasta un contenido en sólidos de 0,77% en peso y se mezcló respectivamente con los componentes del sistema de agente de retención indicados en la tabla 1, siguiendo el siguiente orden: eventualmente PVAm1, PVAm2 o PAM (ejemplos de comparación), Lin.PAM/PAS y eventualmente bentonita. En caso de usar bentonita, se dosificó simultáneamente bentonita y Lin.PAM/PAS. Los valores de retención se indican en la tabla 1.

15

El tiempo de deshidratación se determinó en un aparato de ensayo de Schopper-Riegler diluyendo en este respectivamente 1 l de la suspensión de fibras a ensayar y determinando el tiempo necesario para el paso de 600 ml de filtrado. Los resultados se indican en la tabla 1.

20

Además, en un formador de hojas estándar de laboratorio se formaron a partir de la pasta de papel descrita anteriormente hojas con un peso básico de 80 g/m<sup>3</sup> y la formación de las hojas se determinó con la ayuda de un sensor de formación 2D de laboratorio de la empresa Techpap. Cuanto menor es el valor medido, mejor es la formación de las hojas.

Ejemplo nº	Agente de retención [kg/t]	Lin.PAM/PAS [kg/t]	Bentonita [kg/t]	FPR [%]	FPAR [%]	Tiempo de deshidratación [seg.]	Formación
1	0,4 PVAm 2	0,3		95	91	31	162
2	0,4 PVAm 1	0,3		95	92	31	165
3	0,2 PVAm 1 0,2 PVAm 2	0,3		96	96	26	170
4	0,4 PVAm 2	0,15	1,0	96	96	24	169
5	0,4 PVAm 2	0,15	1,0	94	89	34	165
Ejemplo de comparación							
1	0,4 PVAm 2			83	62	52	151
2	0,4 PVAm 1			77	43	73	143
3	0,4 PVA			85	68	52	156
4	0,4 PVA	0,3		93	87	60	159
5	0,2 PVAm 1 0,2 PVAm			84	69	38	154
6	0,2 PVAm 1 0,2 PVAm 2			83	64	49	152
7	0,4 PVAm	0,15	1,0	96	96	38	
8	-	-	-	66	5	102	120



## REIVINDICACIONES

- 5 **1.-** Procedimiento para fabricar papel, cartón y cartulina mediante la deshidratación de una pasta de papel bajo formación de hojas en presencia de un sistema de agente de retención formado por al menos un polímero que contiene unidades vinilamino y al menos un polímero orgánico, aniónico, reticulado, en forma de partículas, **caracterizado porque** como sistema de agente de retención se usa
- 10 (i) al menos un polímero que contiene unidades vinilamino en forma de las bases libres, de las sales y/o en forma cuaternada como polímero catiónico único,  
(ii) al menos un polímero aniónico, lineal con una masa molar  $M_w$  de al menos 1 millón y/o al menos un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble y/o bentonita y/o gel silícico, y  
(iii) al menos un polímero aniónico, reticulado, orgánico, en forma de partículas con un diámetro medio de partículas de al menos 1  $\mu\text{m}$  y una viscosidad intrínseca de menos de 3 dl/g.
- 15 **2.-** Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los componentes (ii) e (iii) del sistema de agente de retención se dosifican a la pasta de papel por separado o mezclados.
- 20 **3.-** Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el sistema de agente de retención comprende
- 25 (i) al menos un polímero que contiene unidades vinilamina en forma de las bases libres o de las sales que se obtiene mediante la hidrólisis de polímeros que contienen unidades vinilformamida, siendo el grado de hidrólisis entre 0,5 y 100 % en moles,  
(ii) al menos un polímero aniónico lineal con una masa molar de al menos 2 millones de (a) acrilamida y/o metacrilamida y (b) ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico y/o sales de los ácidos mencionados, y/o bentonita y/o gel silícico y  
30 (iii) al menos un polímero orgánico, aniónico, reticulado, en forma de partículas que lleva incorporado por polimerización al menos un ácido carboxílico  $C_3$  a  $C_5$  etilénicamente insaturado, un ácido sulfónico etilénicamente insaturado o una sal de los ácidos mencionados así como respectivamente un reticulante y que se puede fabricar mediante polimerización en emulsión inversa.
- 35 **4.-** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el medio de retención contiene como componente (i) un polímero que contiene unidades vinilamina, con una masa molar  $M_w$  de 10.000 a 500.000, y un polímero que contiene unidades vinilamina, con una masa molar  $M_w$  de al menos 1 millón.
- 5.-** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el polímero (i) que contiene unidades vinilamina se emplea en una cantidad de 0,003 a 0,3% en peso, con respecto a la pasta de papel seca.
- 40 **6.-** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero aniónico lineal y/o el polímero aniónico, ramificado, hidrosoluble del componente (ii) se emplean en una cantidad de 0,003 a 0,3% en peso con respecto a la pasta de papel seca.
- 45 **7.-** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero (iii) aniónico, reticulado, orgánico, en forma de partículas, se emplea en una cantidad de 30 a 1.000 g/t de pasta de papel seca.
- 8.-** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se usa bentonita y/o gel silícico del componente (ii) en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, con respecto a la pasta de papel seca.
- 50 **9.-** Uso de un sistema de agente de retención formado por
- 55 (i) al menos un polímero que contiene unidades vinilamino en forma de las bases libres, de las sales y/o en forma cuaternada como polímero catiónico único,  
(ii) al menos un polímero aniónico, lineal con una masa molar  $M_w$  de al menos 1 millón y/o al menos un polímero ramificado, aniónico, hidrosoluble y/o bentonita y/o gel silícico, y  
(iii) al menos un polímero aniónico, reticulado, orgánico, en forma de partículas con un diámetro medio de partículas de al menos 1  $\mu\text{m}$  y una viscosidad intrínseca de menos de 3 dl/g.
- 60 como aditivo en la fabricación de papel, cartón y cartulina.