

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 631**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/10** (2006.01)

**D21H 23/04** (2006.01)

**D21H 17/37** (2006.01)

**D21H 17/45** (2006.01)

**D21H 17/33** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2005 E 05822765 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 1819875**

54 Título: **Procedimiento para la producción de papel de gran gramaje**

30 Prioridad:

**03.12.2004 DE 102004058587**

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

**02.07.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOCH, OLIVER;  
BLUM, RAINER y  
VAN DIJK, RON**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 539 631 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 la producción de papel de gran gramaje

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papeles de gran gramaje, de forma particular cartón y cartón para cajas por deshidratación de una pasta de papel sobre un tamiz en presencia de una combinación de al menos un polímero que contiene grupos amino y al menos una poliacrilamida catiónica ramificada como agente de retención y deshidratación con formación de hojas y secado de las hojas.

10 Las polietileniminas y polietileniminas modificadas como agentes retención y de deshidratación se conocen, por ejemplo, del documento publicado alemán DE 24 34 816. En el documento DE 24 34 816 y la bibliografía ahí citada se describen las reacciones de polietilenimina con reticulantes como epiclorhidrina, reacciones de polietilenimina u otras oligoaminas con ácidos oligocarboxílicos dando poliamidoaminas, productos reticulados de estas poliamidoaminas así como reacciones de poliamidoaminas con etilenimina y reticulantes bifuncionales.

Otras polietileniminas modificadas se conocen de los documentos WO 00/67884 A1 y WO 97/25367. En los procedimientos ahí descritos se obtienen las polietileniminas modificadas mediante ultrafiltración.

15 Estas polietileniminas modificadas se caracterizan de forma particular por una buena aceleración de la deshidratación y formación, sin embargo se conocen en la práctica debilidades en la retención de cargas y fibras.

Igualmente son de uso poliacrilamidas catiónicas como agentes de retención, alcanzando solo difícilmente con tales agentes de retención un efecto deshidratante equilibrado o mejorado. Tales poliacrilamidas se conocen, por ejemplo, del documento EP 0 176 757 A2.

20 Poliacrilamidas catiónicas son conocidas también en combinación con otros componentes como los denominados sistemas microparticulados. En general se añaden a los sistemas de micropartículas polímeros, como polietileniminas o poliacrilamidas modificadas, como agentes floculantes, que mediante adición subsiguiente de micropartículas inorgánicas como bentonita o sílice coloidal se floculan adicionalmente. La secuencia de la adición de los componentes puede realizarse también inversamente.

25 El documento EP 0 608 986 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de papel que contiene carga, en el que se añade un componente aniónico como bentonita a la pasta consistente y a continuación se añade un polímero catiónico a la pasta diluida.

30 Se conoce del documento EP 0 335 575 A2 un sistema de micropartículas adicional, en donde se dosifica un polímero catiónico de alto peso molecular como poliacrilamida antes de la última etapa de cizallamiento a la suspensión de fibras. A continuación se añade un componente inorgánico que puede ser bien bentonita o sílice coloidal, tras la última etapa de cizallamiento. Para la fijación de oxígeno se puede usar además una polietilenimina modificada.

35 Del documento WO 98/01623 A1 se conoce un procedimiento para la producción de papel y cartón para cajas, en el que se añaden distintos polímeros solubles en agua antes de una etapa de cizallamiento, en donde los polímeros pueden tratarse de una polietilenimina y un componente adicional, que se selecciona de poliacrilamidas lineales, almidón catiónico o polimerizados que contienen unidades de vinilamina. Tras la etapa de cizallamiento se realiza la adición de bentonita, ácido silícico coloidal o arcilla.

También el documento US 6.103.065 describe un sistema de micropartículas que se compone de un polímero catiónico que puede ser también una polietilenimina, con una densidad de carga > 4 meq/g, un polímero catiónico adicional, como una poliacrilamida lineal, con menor densidad de carga y una bentonita.

40 En "Wochenblatt für Papierfabrikation", año 1977, 11/12, página 397 y siguientes, se describe la combinación de poliacrilamidas lineales y polietileniminas. Mediante esta combinación se debe conseguir tanto una buena deshidratación con la polietilenimina como también una buena retención con la poliacrilamida. Si bien este procedimiento en el artículo se describe como poco exitoso, esta combinación se recomienda y aplica entre tanto en la práctica cuando se debe mejorar la retención y la deshidratación uniformemente.

45 El documento EP 0 278 336 A2 describe soluciones acuosas constituidas por una poliamidoamina modificada y una poliacrilamida catiónica lineal. Como grupo catiónico se describe el producto de cuaternización de dimetilaminopropilacrilamida. Este producto debe simplificar la manipulación de ambos tipos de adyuvante de papel e igualmente mejorar tanto la retención como también la deshidratación.

Es general en todas las combinaciones en conjunto que se puede mejorar bien solo la retención o la deshidratación.

50 De forma particular en papeles con gran gramaje como papel para envases y cartón para cajas son de importancia sin embargo tanto la retención como también la deshidratación. Esto no se puede conseguir con el procedimiento conocido del estado de la técnica.

La presente invención se fundamentó por tanto en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de papeles con gran gramaje con uso de un sistema adyuvante de papel, que mejora tanto la retención como también la deshidratación.

5 El objetivo se consiguió mediante un procedimiento para la producción de papeles de alto gramaje mediante deshidratación de una pasta de papel sobre un tamiz en presencia de una combinación de al menos dos polímeros como sistema de retención y de deshidratación con formación de hojas y secado de las hojas, llevándose a cabo la formación de hojas en presencia de agentes floculantes inorgánicos de partícula fina y se usa como agente de retención y deshidratación

(a) al menos un polímero que contiene grupos amino

10 y

(b) al menos una poli(acrilamida) catiónica ramificada,

15 Con papel de alto gramaje en el sentido de esta invención se entiende tal papel cuyo gramaje sea al menos 300 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente al menos 500 g/m<sup>2</sup>, con especial preferencia al menos 750 g/m<sup>2</sup>, con muy especial preferencia al menos 1000 g/m<sup>2</sup> y de forma particular al menos 1500 g/m<sup>2</sup>. A este respecto los gramajes no poseen límite alguno. Papel con gramajes de 2000 g/m<sup>2</sup> o incluso 2500 g/m<sup>2</sup> y más son en todo caso habituales.

Papeles con tales gramajes altos son, por ejemplo, papeles para envases, cartón y cartón para cajas.

Se describen en la bibliografía polímeros que contienen grupos amino. Se hace referencia aquí de forma expresa a algunas referencias bibliográficas en toda su extensión.

20 Los polímeros que contienen grupos amino se tratan en general de polímeros que contienen grupos amino solubles o dispersables en agua, de forma particular de polietileniminas o polietileniminas modificadas. En el sentido de la presente invención puede tratarse a este respecto de forma particular de los siguientes polímeros que contienen grupos amino o polietileniminas modificadas:

25 a) los productos de condensación que contienen nitrógeno descritos en la memoria de presentación alemana DE 24 34 816. Estos se obtienen mediante reacción de compuestos de poliamidoamina con derivados de poli(óxido de alquileo), que se hacen reaccionar en los grupos hidroxilo terminales con epíclorhidrina. La reacción se lleva a cabo de modo que

30 (i) una parte en peso de una poliamidoamina, que se ha obtenido a partir de 1 parte en moles de un ácido dicarboxílico con 4 a 10 átomos de carbono y de 0,8 a 1,4 partes en moles de una polialquilenpoliamina con 3 a 10 unidades de alquilenimina, que contiene dado el caso hasta 10 % en peso de una diamina y que contiene injertado dado el caso hasta 8 unidades de etilenimina por agrupación de nitrógeno básica, con

35 (ii) de 0,3 a 2 partes en peso de un derivado de poli(óxido de alquileo), que se hace reaccionar en los grupos OH terminales con al menos cantidades equivalentes de epíclorhidrina, se deja reaccionar de 20 a 100 °C, y la reacción conduce hasta la formación de resina de alto peso molecular y soluble en agua, con una viscosidad de > 300 mPas (medida en un viscosímetro de Brookfield en solución acuosa al 20 % a 20 °C).

Para la producción de tales productos de condensación se hace referencia expresa y en toda su extensión a la publicación del documento DE 24 34 816, de forma particular al pasaje de la página 4, 3º párrafo hasta página 6 inclusive.

40 b) los productos de reacción descritos, por ejemplo, en el WO 97/25367 A1 de alquilendiaminas o polialquilenpoliaminas con reticulantes que contienen al menos dos grupos funcionales. Polietileniminas así obtenidas presentan por lo general una distribución de peso molecular amplia y pesos moleculares medios M<sub>w</sub>, por ejemplo de 120 a 2·10<sup>6</sup>, preferiblemente de 430 a 1·10<sup>6</sup>. A este grupo pertenecen también poliamidoaminas injertadas con etilenimina y reticuladas con bisglicidiléteres de polietilenglicoles, que se han descrito en el documento US 4 144 123.

45 c) Productos de reacción que se pueden obtener mediante reacción de adición de Michael a partir de polialquilenpoliaminas, poliamidoaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina así como mezclas de los compuestos citados y ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, sales, ésteres, amidas o nitrilos con reticulantes al menos bifuncionales. Tales productos de reacción se conocen, por ejemplo, del documento WO 94/14873 A1. Para su preparación se tienen en cuenta además de los reticulantes que contienen halógeno especialmente las clases descritas de reticulantes sin halógeno.

50 d) Polietileniminas solubles en agua, reticuladas, parcialmente amidadas que se conocen del documento WO 94/12560 A1 y se obtienen mediante

- 55
- reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos monobásicos o sus ésteres, anhídridos, cloruros de ácido o amidas de ácido con formación de amida y
  - Reacción de polietileniminas amidadas con reticulantes que contienen al menos dos grupos funcionales.

Los pesos moleculares medios  $M_w$  de las polietileniminas en consideración pueden ser de hasta 2 Mio. y se encuentran preferiblemente en el intervalo de 1000 a 50000. Las polietileniminas se amidan parcialmente con ácidos carboxílicos monobásicos de modo que presenta por ejemplo de 0,1 a 90, preferiblemente de 1 a 50 % de átomos de nitrógeno amidables en la polietileniminas como grupo amida. Se citan anteriormente reticulantes adecuados que contienen al menos dos enlaces dobles funcionales. Se usan preferiblemente reticulantes sin halógeno.

e) Polietileniminas así como polietileniminas cuaternizadas. Se tienen en cuenta a tal efecto, por ejemplo, tanto homopolimerizados de etilenimina como también polímeros, que contienen injertado por ejemplo etilenimina (aziridina). Los homopolimerizados se preparan, por ejemplo, mediante polimerización de etilenimina en solución acuosa en presencia de ácidos, ácidos de Lewis o agentes de alquilación como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de etileno, cloroformo o tetracloroetileno. Las polietileniminas así obtenidas presentan una distribución de pesos moleculares amplia y pesos moleculares medios  $M_w$ , por ejemplo de  $120 \text{ a } 2 \cdot 10^6$ , preferiblemente de  $430 \text{ a } 1 \cdot 10^6$ .

Las polietileniminas y las polietileniminas cuaternizadas se pueden hacer reaccionar dado el caso con un reticulante que contiene al menos dos grupos funcionales (véase anteriormente). La cuaternización de las polietileniminas se puede llevar a cabo, por ejemplo, con halogenuros de alquilo como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de hexilo, cloruro de bencilo o cloruro de laurilo así como, por ejemplo, con sulfato de dimetilo. Otras polietileniminas modificadas adecuadas son polietileniminas modificadas mediante reacción de Strecker, por ejemplo, los productos de reacción de polietileniminas con formaldehído y cianuro de sodio con hidrólisis de nitrilos que se generan a este respecto dando los ácidos carboxílicos correspondientes. Estos productos se pueden hacer reaccionar dado el caso con un reticulante que contiene al menos dos grupos funcionales (véase anteriormente).

Además son adecuadas las polietileniminas fosfonometiladas y polietileniminas alcoxiladas que se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de polietileniminas con óxido de etileno y/o óxido de propileno y se describen en el documento WO 97/25367 A1. Las polietileniminas fosfonometiladas y las alcoxiladas se pueden hacer reaccionar dado el caso con un reticulante que contiene al menos dos grupos funcionales (véase anteriormente).

f) otros polímeros que contienen grupos amino en el sentido de la presente invención son todos los polímeros citados en a) a e), que se someten a continuación a una ultrafiltración como se describe en los documentos WO 00/67884 A1 y WO97/23567 A1.

Preferiblemente se injertan los polímeros que contienen grupos amino o bien polietileniminas modificadas seleccionadas de polialquiléniminas, polialquilénpoliaminas, poliamidoaminas, polialquilenglicolpoliaminas, con etilenimina y a continuación poliamidoaminas reaccionadas con reticulantes al menos bifuncionales y mezclas y copolimerizados de los mismos. Se prefieren polialquiléniminas, de forma particular polietileniminas, y los derivados de las mismas. Son especialmente preferidas poliamidoaminas injertadas con etilenimina y a continuación reaccionadas con reticulantes al menos bifuncionales.

De forma particular se seleccionan los polímeros que contienen grupos amino citados previamente entre los polímeros descritos en el documento DE 24 34 816 y los polímeros que contienen grupos amino ultrafiltrados descritos en el documento WO 00/67884 A1. A estas publicaciones se hace referencia aquí en toda su extensión.

En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se usan polímeros como componente (a), que se pueden obtener mediante condensación de ácidos dicarboxílicos  $C_2-C_{12}$ , de forma particular ácido atípico, con poli(alquilendiminas), de forma particular dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina, o mono-, bis-, tris- o tetra(aminopropil)etilendiamina o mezclas de las mismas, injertos de poliamidoaminas obtenidas en la condensación con etilenimina y a continuación reticulación. Preferiblemente se injerta tanta etilenimina que la poliamidamina contiene injertada por agrupación de nitrógeno básica de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 10 unidades de etilenimina. La poliamidamina injertada se reticula mediante reacción con reticulantes sin halógeno, al menos bifuncionales, preferiblemente bisglicidiléteres de un polialquilenglicol. Son especialmente preferidos bisglicidiléteres de polietilenglicoles con pesos moleculares entre 400 y 5000, de forma particular de 500 a 3000, como por ejemplo aproximadamente 600 o aproximadamente 2000.

Como componente b) del agente de retención y deshidratación se tienen en cuenta aquellas poli(acrilamidas) ramificadas catiónicas, que contienen además de acrilamida y al menos un comonomero catiónico permanente un componente insaturado di- o trifuncional, que conduce a la ramificación de las cadenas poliméricas. Tales polímeros catiónicos se describen, por ejemplo, en el documento US 20030150575.

Preferiblemente en la práctica la (co)poli(acrilamida) ramificada es un copolímero catiónico de acrilamida y de un monómero de etileno catiónico no saturado, que se selecciona de dimetilaminoetilacrilato (ADAME), dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmecrilato (MADAME), se cuaternizan o se hacen formadores de sal mediante distintos ácidos y agentes de cuaternización como cloruro de bencilo, cloruro de metilo, cloruro de alquilo o de arilo, sulfato de dimetilo, además de cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de

acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). Comonómeros catiónicos preferidos son metocloruro de dimetilaminoetilacrilato y metocloruro de dimetilaminoetilacrilamida, que se obtienen mediante alquilación de dimetilaminoetilacrilato o dimetilaminoetilacrilamida con cloruro de metilo.

- 5 Este copolímero se ramifica de modo conocido por el especialista en la técnica con un agente de ramificación, que se compone de un compuesto que presenta al menos dos agrupaciones reactivas, que se seleccionan del grupo que comprende enlaces dobles, aldehído o epoxi. Estos compuestos son conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 374 458 A1.

10 Como es sabido un polímero ramificado ("branched") es un polímero que en su cadena presenta ramas, agrupaciones o ramificaciones, que en su totalidad están dispuestas en un plano y al contrario a un polímero reticulado ("cross-linked") no están dispuestas en las tres direcciones; tales polímeros ramificados con alto peso molecular son bastante conocidos como agentes floculantes en la producción de papel. Estas poliacrilamidas ramificadas se diferencian de las poliacrilamidas reticuladas por el hecho de que en estas últimas las agrupaciones están dispuestas tridimensionalmente para conducir prácticamente a productos insolubles con peso molecular infinito.

15 La ramificación se puede ejecutar preferiblemente durante (o dado el caso tras) la polimerización, por ejemplo, mediante reacción de dos polímeros solubles que presentan contraiones, o mediante reacción con formaldehído o un compuesto metálico polivalente. Frecuentemente la ramificación tiene lugar durante la polimerización mediante adición de un agente reticulante, retrasándose en la práctica esta solución. Los procedimientos de polimerización con ramificación son conocidos sobradamente.

20 Estos agentes de ramificación que se pueden incluir comprenden agentes de ramificación iónicos como sales metálicas polivalentes, formaldehído, glicoxal o también, preferiblemente, agentes reticulantes covalentes que copolimerizan con los monómeros, preferiblemente monómeros insaturados con dietileno (como la familia de éster de diacrilato como los diacrilatos de polietilenglicol PEG), o monómeros insaturados con polietileno del tipo que se usa de forma convencional para la reticulación de polímeros solubles en agua, de forma particular metilénbisacrilamida (MBA) o también cualquiera de los otros agentes de ramificación de acrílo conocidos.

25 Estos agentes son frecuentemente idénticos a los agentes reticulantes, pero la reticulación puede, si debe obtenerse un polímero ramificado y no reticulado, evitarse con una optimización de las condiciones de polimerización como concentración en la polimerización, tipo y cantidad del agente de transmisión, temperatura, tipo y cantidad de iniciadores y similares.

30 En la práctica el agente de ramificación es metilénbisacrilamida (MBA) que se añade de cinco a doscientas (5 a 200), preferiblemente de 5 a 50 moles por millón de moles del monómero.

35 El grado de ramificación de la poliacrilamida catiónica ramificada se designa como "dominio iónico" (recuperación de iones RI). Se trata a este respecto de una diferencia de la densidad de carga catiónica en meq/g antes y después de la cizalla de la muestra que se va a medir ( $RI = \frac{X-Y}{Y} \times 100$ , con RI = recuperación de iones, X = densidad de carga tras cizallamiento en meq/g, Y = densidad de carga antes de cizallamiento en meq/g). Este procedimiento se describe más detalladamente en el documento US 20030150575.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferiblemente aquellas poliacrilamidas catiónicas ramificadas que presentan un RI de > 20 %, preferiblemente > 40 %.

40 Evidentemente se pueden usar según el procedimiento de acuerdo con la invención también poliacrilamidas catiónicas ramificadas, que se componen de una mezcla de poliacrilamidas ramificadas y lineales, como se describen en el estado de la técnica. Una mezcla de este tipo se compone por lo general de una poliacrilamida catiónica ramificada como se describió anteriormente y una poliacrilamida lineal en una relación de 99:1 a 1:2, preferiblemente en una relación de 90:1 a 2:1 y con especial preferencia en una relación de 90:1 a 3:1.

45 En el caso de una mezcla de poliacrilamidas catiónicas ramificadas y poliacrilamidas lineales se usan preferiblemente mezclas en las que están contenidos al menos 10 % en moles de un monómero catiónico, como se enumeró anteriormente en el componente (b), preferiblemente al menos 20 % en moles de un monómero catiónico.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan los componentes (a) y (b) preferiblemente como emulsiones agua-en-aceite.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa el componente (a) preferiblemente en una cantidad de 100 g a 3 kg de sólido, es decir, sustancia activa pura sin disolvente de emulsión, referido a una tonelada de papel seco, preferiblemente en el intervalo de 150 g a 2,0 kg de sólido referido a una tonelada de papel seco y con especial preferencia en el intervalo de 200 g a 1,2 kg de sólido referido a una tonelada de papel seco.

El componente (b) se usa en un intervalo de cantidades de 50 g a 800 g de sólido, es decir, sustancia activa pura sin disolvente de emulsión, referido a una tonelada de papel seco, preferiblemente en el intervalo de 65 g a 600 g de

sólido referido a una tonelada de papel seco y con especial preferencia en el intervalo de 80 g a 400 g de sólido referido a una tonelada de papel seco.

5 Aunque la relación de componentes (a) y (b) se puede seleccionar discrecionalmente, se usa preferiblemente los componentes (a) y (b) en la relación de al menos 2:1, preferiblemente al menos 3:1 y con especial preferencia al menos 4:1. El sistema de retención y deshidratación puede alimentarse a la pasta de papel – en general se realiza la dosificación del agente de retención y de deshidratación de acuerdo con la invención en la pasta diluida – por ejemplo en forma de una mezcla de los componentes (a) y (b). Se puede prever sin embargo que se dosifique en primer lugar por ejemplo tras la última etapa de cizallamiento antes del agolpamiento de sustancia el componente (a) y a continuación el componente (b). Ambos componentes se pueden incorporar sin embargo también por separado o simultáneamente antes o después de una etapa de cizallamiento a la pasta diluida. El compuesto del componente (a) se puede añadir a la pasta de papel a este respecto, por ejemplo, antes de una etapa de cizallamiento y el compuesto del componente (b) tras la última etapa de cizallamiento antes del agolpamiento de sustancia. Ambos compuestos se pueden dosificar a la pasta de papel sin embargo también antes de la última etapa de cizallamiento antes del agolpamiento de sustancia o tras la última etapa antes del agolpamiento de sustancia. Sin embargo se puede dosificar también el componente (a) en distintos lugares en la pasta diluida y se deja actuar las fuerzas de cizalla sobre el sistema y los componentes se agregan antes de la última etapa de cizalla antes del agolpamiento de sustancia o después. Igualmente es posible añadir en primer lugar el componente (b) a la pasta de papel y luego dosificar el componente (a) del agente de retención.

Es objetivo de la presente invención también el uso de combinación de

20 (a) al menos un polímero que contiene grupos amino, y

(b) al menos una poliacrilamida catiónica ramificada

como agentes de retención y de deshidratación en un procedimiento para la producción de papel de gran gramaje, alcanzando el gramaje del papel al menos 300 g/m<sup>2</sup>.

25 Según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir papeles particularmente con altos gramajes, como se describió previamente. Se puede usar, por ejemplo, pasta mecánica de madera, material termomecánico (TMP), pasta químico-termomecánica (CTMP), pulpa mecánica presurizada (PGW) así como sulfito- y sulfatocelulosa. Como materias primas para la producción de la pulpa se tienen en cuenta también celulosa y pasta de madera así como papel usado y papel residual en trizas. Pasta de papel y celulosa se procesan sobre todo en las denominadas fábricas de papel integradas más o menos en forma húmeda directamente sin espesamiento o bien secado previo dando papel. Debido a las impurezas no completamente separadas estos materiales de fibra contienen aún sustancias que alteran fuertemente el proceso de producción de papel habitual. Si se usan tales sustancias de papel, se recomienda trabajar en presencia de un agente de fijación. De forma particular se usa 100 % de papel usado para la producción de papel de alto gramaje.

35 Según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir tanto papeles sin carga como también papeles que contienen carga. El contenido en carga en el papel puede llegar como máximo al 40 % en peso y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 % en peso. Cargas adecuadas son, por ejemplo, arcilla, caolín, creta nativa y precipitada, dióxido de titanio, talco, sulfato de calcio, sulfato de bario, óxido de aluminio, blanco satino o mezclas de las cargas citadas.

40 La producción de papel se puede llevar a cabo en presencia de productos químicos de proceso habituales en las cantidades habituales, por ejemplo, agentes de encolado para masa como, particularmente, dispersiones de alquidiceteno, cola de resina, dispersiones de alqueniilsuccinimida o dispersiones de polímero de efecto cola, agentes de solidificación como poliamidoaminas reticuladas con epiclorhidrina, polivinilaminas de un peso molecular medio o almidón, agentes de fijación, biocidas, colorantes y cargas. La dosificación de coadyuvantes de proceso habituales se realiza preferiblemente en la pasta diluida.

45 Según el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene, en comparación con los resultados que se producen según el procedimiento conocido, papeles con altos gramajes con una mejor retención, de forma particular con cargas, y deshidratación. Además el procedimiento de acuerdo con la invención es más sencillo en su realización en comparación con los procedimientos de micropartículas.

En los ejemplos los datos de porcentaje significan para las sustancias de uso siempre porcentaje en peso.

50 En los ejemplos se usaron los polímeros siguientes:

Polietilenimina (PEI): HM Polymin<sup>®</sup> de BASF Aktiengesellschaft

Polímero A: poliacrilamida catiónica lineal, molecularidad media con 30 % en moles de proporción catiónica (Polymin<sup>®</sup> KE 2035 de BASF Aktiengesellschaft)

Polímero B: poliacrilamida catiónica lineal, de molecularidad alta con 30 % en moles de proporción catiónica (Polymin® PR 8241 de BASF Aktiengesellschaft)

Polímero C: poliacrilamida catiónica lineal, de molecularidad alta con 50 % en moles de proporción catiónica.

5 Polímero D: poliacrilamida catiónica ramificada, RI = 70 % con 30 % en moles de proporción catiónica (Polymin® PR 8282 de BASF Aktiengesellschaft)

Polímero E: poliacrilamida catiónica ramificada, RI = 50 % con 30 % en moles de proporción catiónica.

Polímero F: poliacrilamida catiónica ramificada, RI = 50 % con 50 % en moles de proporción catiónica.

Ejemplo

El tiempo de deshidratación para papel de alto gramaje se determina a vacío según el siguiente procedimiento:

10 En un vaso de precipitados de 1 l se llenó 1 l de una suspensión de sustancia al 1 % en peso de 100 % de papel usado. En un segundo vaso de precipitados de 1 l se rellenaron las cantidades indicadas en la tabla 1 del sistema de retención y de deshidratación constituido por HM Polymin® y los polímeros A y F correspondientes. La suspensión de sustancia se aportó al sistema de retención y deshidratación y se mezcló entre sí con agitación múltiple. A  
15 continuación se succionó la mezcla ininterrumpidamente con ayuda de un vacío por un tamiz de filtro, evitándose turbulencias. Tan pronto como el vacío alcanza un mínimo se mide la presión (P1). Después de un minuto se mide de nuevo la presión en aumento (P2). Se retira el vacío y se recoge y pesa el tapiz de fibras húmedo del tamiz (peso G1). A continuación se seca el tapiz de fibras a 105 °C hasta masa constante y se pesa de nuevo (peso G2). El contenido seco en % y con ello el rendimiento de deshidratación resulta de  $(G1 - G2)/G2 \times 100$ .

20 Con las distintas combinaciones de polímero se llevaron a cabo respectivamente dos series de ensayo I y II con distintas concentraciones.

En los ensayos 2 a 7 los datos en las cantidades de dosificación se refieren a polímeros A a F. En todos los ensayos 2 a 7 se usaron adicionalmente 0,8 kg de sólido/t de papel seco.

Tabla 1

Ensayo nº	Polímeros	Cantidad de dosificación [kg de sólido/t de papel seco]		Contenido en seco [%]	
		I	II	I	II
1	HM Polymin®	0,4	0,8	26,8	26,2
2	HM Polymin® + Polímero A	0,2	0,3	25,9	24,5
3	HM Polymin® + Polímero B	0,2	0,3	26,3	25,5
4	HM Polymin® + Polímero C	0,2	0,3	25,9	25,3
5	HM Polymin® + Polímero D	0,2	0,3	28,0	27,5
6	HM Polymin® + Polímero E	0,2	0,3	28,5	27,8
7	HM Polymin® + Polímero F	0,2	0,3	27,8	27,6

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de papeles de alto gramaje mediante deshidratación de una pasta de papel sobre un tamiz en presencia de una combinación de al menos dos polímeros como sistema de retención y de deshidratación con formación de hojas y secado de las hojas, caracterizado porque se lleva a cabo la formación de hojas en ausencia de agentes floculantes inorgánicos de partícula fina y como agente de retención y de deshidratación se usa
- (a) al menos un polímero que contiene grupos amino
- y
- 10 (b) al menos una poliacrilamida catiónica ramificada, y el gramaje del papel llega al menos a 300 g/m<sup>2</sup>.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero que contiene grupos amino es una polietilenimina o una polietilenimina modificada.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la polietilenimina modificada se obtiene mediante reacción de compuestos de poliamidoamina con derivados de poli(óxido de alquileo), que se hace reaccionar en los grupos hidroxilo terminales con epiclorhidrina.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero que contiene grupos amino se sometió a una ultrafiltración.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la poliacrilamida catiónica ramificada es un copolímero catiónico de acrilamida y un monómero de etileno catiónico no saturado.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el monómero de etileno catiónico saturado se seleccionado de metocloruro de dimetilaminoetilacrilato y metacloruro de dimetilaminoetilacrilamida.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque se usa como agente reticulante metilénbisacrilamida.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la poliacrilamida catiónica ramificada presenta una recuperación iónica RI de > 20 %.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la poliacrilamida catiónica ramificada presenta una recuperación iónica RI de > 40 %.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la poliacrilamida catiónica ramificada es una mezcla de una poliacrilamida catiónica ramificada y una poliacrilamida lineal en la relación de 99:1 a 1:2.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los componentes (a) y (b) del sistema de agente de retención y agente deshidratante, referidos a una tonelada de papel seco, se usan en una cantidad de
- 35 a. de 100 g a 3 kg de sólido, preferiblemente de 150 g a 2,0 g, y
- b. de 50 g a 800 g, preferiblemente de 65 g a 600 g.
12. Uso de una combinación de
- c. al menos un polímero que contiene grupos amino, y
- d. al menos una poliacrilamida catiónica ramificada
- 40 como agente de retención y agente de deshidratación únicos en la producción de papel de alto gramaje, llegando el gramaje del papel a al menos 300 g/m<sup>2</sup>.