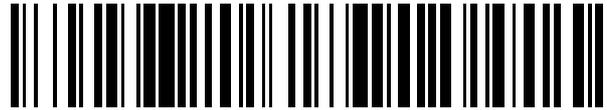


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 391**

51 Int. Cl.:

D21C 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2008 E 08013244 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2148001**

54 Título: **Pulpación de material celulósico en presencia de un polímero catiónico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2016

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH

72 Inventor/es:

SCHULTE, JOHANN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 564 391 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

Pulpación de material celulósico en presencia de un polímero catiónico

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para fabricar papel, cartón o cartoncillo mediante pulpación de un material celulósico en presencia de un polímero catiónico. Adicionalmente, la invención se refiere al uso de dicho polímero catiónico en la fabricación de papel.

10

Antecedentes de la técnica anterior

La fabricación del papel está entre las industrias que necesitan más agua. Durante el proceso de fabricación de papel, en varias etapas se añaden cantidades sustanciales de agua y soluciones acuosas a las fibras celulósicas (corriente de entrada) y se separa de las mismas, respectivamente (corriente de salida).

15

El documento US 4.964.555 divulga un método y sustancias para reducir el paso en operaciones de pulpación y fabricación de papel, en particular en muebles hechos mediante procesos de pulpación mecánica que contienen pulpa de madera en cantidades superiores a aproximadamente 10 % en peso.

20

El documento WO 01/71092 A2 se refiere a métodos para inhibir las deposiciones de contaminantes orgánicos de la pulpa en sistemas de pasta y fabricación de papel. Las proteínas del suero o una combinación de una proteína y un polímero catiónico se añaden a la pulpa o se aplican a superficies propensas a la deposición de un sistema de fabricación de papel.

25

El documento US 5.256.252 se refiere al control de los depósitos del paso para el campo de la pulpa y fabricación de papel.

30

Como resultado de la creciente preocupación por la pureza de los recursos hídricos y en respuesta a las crecientes presiones gubernamentales para mantener la calidad de estos recursos hídricos, se ha requerido a la industria del papel para investigar e implementar métodos para reducir los contaminantes químicos contenidos en sus corrientes de agua de salida. El peligro de la contaminación química en el agua se debe a la capacidad de los componentes orgánicos de las corrientes de salida de las fábricas papeleras para unirse al oxígeno disuelto contenido en el agua. Esta unión, ya sea mediante reacción química o simple interacción química, evita la utilización de oxígeno disuelto por la vida acuática. El efecto de esta unión se conoce habitualmente como la demanda química de oxígeno (DQO).

35

Dada la importancia de mantener niveles adecuados de oxígeno disuelto en las corrientes de agua, varias agencias gubernamentales han establecido directrices y procedimientos de prueba para la medición de la DQO de las corrientes efluentes de las fábricas papeleras que se vierten en ríos y lagos. Se han implementado varios procesos para mejorar la calidad del agua descargada. Entre los métodos propuestos se encuentran (1) evaporación seguida de incineración, (2) tratamiento químico para hacer que los componentes orgánicos en el efluente sean inofensivos, (3) tratamiento biológico y aireación del efluente recogido en los tanques de retención, y (4) la oxidación de los componentes químicos en condiciones restrictivas.

40

La evaporación seguida de incineración no es práctica cuando afecta a grandes volúmenes de agua. El procedimiento es extremadamente lento, caro e impone gastos significativos en el tiempo de mano de obra.

45

El tratamiento químico, tal como cloración, ozonización, tratamiento con peróxido de hidrógeno, etc., puede ser peligroso y caro, y solo es eficaz con contaminantes químicos específicos. En la práctica, con el fin de ser eficaz, cualquier método de tratamiento químico empleado requiere pruebas mediante procesos caros para determinar la naturaleza exacta de los contaminantes.

50

El proceso biológico usa microorganismos, tales como bacterias, para descomponer los contaminantes químicos. Sin embargo, los procesos biológicos están limitados por la naturaleza de los propios microorganismos. Deben tomarse grandes precauciones para mantener un entorno donde funcionarán los microorganismos. La temperatura de las aguas residuales debe regularse cuidadosamente para evitar efectos adversos en el intervalo donde los microorganismos son activos. El agua residual debe suplementarse con nutrientes adecuados y otros aditivos que permiten a los microorganismos funcionar en el nivel de eficiencia deseado. Asimismo, se debe tener cuidado de que el agua residual no contenga compuestos bactericidas ni bacterostáticos, lo que hará que la actividad bacteriana cese. Adicionalmente, las cepas específicas de microorganismos son específicamente adecuadas solo para la descomposición de productos químicos específicos. Por lo tanto, una industria que emplee un proceso biológico debe ser capaz de proporcionar un sistema que combine cepas específicas de microorganismos desarrollados específicamente para descomponer los diversos contaminantes orgánicos presentes en las corrientes efluentes de la industria. Este requisito hace que los sistemas biológicos sean poco prácticos y exigentes.

60

65

El proceso para el tratamiento oxidativo es la reducción del contenido total de contaminante de las aguas residuales mediante la reacción del agua con contenido orgánico con oxígeno a una temperatura elevada, opcionalmente a presión superatmosférica o en presencia de catalizadores. Con frecuencia se requiere una temperatura de reacción de hasta 537,8 °C (1000 °F) para la descomposición de los componentes orgánicos y los procesos no prevén variaciones en los niveles de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. Adicionalmente, la contaminación de la superficie del catalizador por los contaminantes orgánicos puede causar fallos de la superficie catalítica. Esto requiere la regeneración compleja para restaurar la superficie de adsorción catalítica de los catalizadores.

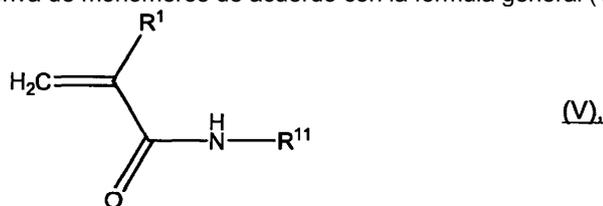
Es bien conocido que cuanto mayor es la DQO de las aguas residuales que se van a tratar, más ineficaces, más fiables y más caros son estos procesos.

Por lo tanto, existe una demanda de un método para la fabricación de papel o cartón que reduce la DQO de las aguas residuales que se produce en las etapas individuales del proceso de fabricación de papel, incluyendo las primeras etapas, por ejemplo, la etapa de pulpación. También es deseable conseguir reducción de la DQO evitando la adición de otros productos químicos al proceso de fabricación, que normalmente no se usan durante la producción de papel. Estos productos químicos "extraños" podrían influir sobre el proceso de fabricación de papel real, por ejemplo, lo que da lugar a la disminución de la calidad del papel.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un método para la fabricación de papel o cartón que comprende las etapas de

(a) Pulpación de un material celulósico procedente de residuos de papel recuperado, en presencia de un polímero catiónico que se deriva de monómeros de acuerdo con la fórmula general (V),



donde

R^1 representa -H o -CH₃, y

R^{11} representa alquileo $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-N}^+$ (alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$)₃X⁻, donde X⁻ es Cl⁻, Br⁻ o SO₄²⁻; y

(g) suministrar el material celulósico a una máquina de papel.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la pulpación de un material celulósico en presencia de un polímero catiónico reduce la DQO de la pulpa y los efluentes resultantes. Por lo tanto, mediante la pulpación del material celulósico en presencia de un polímero catiónico, la DQO se puede reducir y se pueden evitar otros productos químicos, la adición de los cuales sería, de otro modo, necesaria para reducir la DQO (productos químicos "extraños"). Por lo tanto, mediante pulpación en presencia de un polímero catiónico, los procesos de tratamiento del agua se hacen ambientalmente sólidos, más eficientes, más fiables y menos costosos.

Además, sorprendentemente se ha descubierto que la adición del polímero catiónico durante esta etapa temprana del proceso de fabricación de papel puede también mejorar las propiedades del papel producido, por ejemplo, aumentar su resistencia. Sorprendentemente, los polímeros catiónicos, tales como amidas de ácido poliacrílico o ésteres de ácido poliacrílico, que se añaden convencionalmente en una etapa final mucho más tarde del proceso de fabricación de papel, por ejemplo, en el extremo húmedo de la máquina de papel, son estables a lo largo de todo el proceso de fabricación y siguen aumentando las propiedades de resistencia de los productos de papel finales.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra los valores de DQO medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

La Figura 2 muestra los valores de Scott Bond medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

La Figura 3 muestra los valores de la longitud de la tensión medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

La Figura 4 muestra los valores de la presión de rotura medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

5 La Figura 5 muestra los valores de DQO medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

La Figura 6 muestra los valores de turbidez medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

10 La Figura 7 muestra los valores de Scott Bond medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

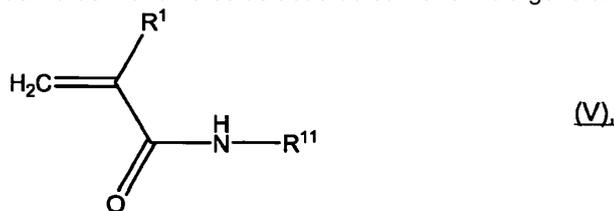
15 La Figura 8 muestra los valores de la longitud de la tensión medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

La Figura 9 muestra los valores de la presión de rotura medidos después de la pulpación del material celulósico en ausencia o presencia de polímeros catiónicos preferidos.

20 Descripción detallada de la invención

Un primer aspecto de la invención se refiere a un método para la fabricación de papel, cartón o cartoncillo que comprende las etapas de

25 (a) pulpación de un material celulósico procedente de residuos de papel recuperado, en presencia de un polímero catiónico que se deriva de monómeros de acuerdo con la fórmula general (V),



donde

30 R^1 representa -H o -CH₃, y
 R^{11} representa alquileo C₂-C₆-N⁺(alquilo C₁-C₃)₃X⁻, donde X⁻ es Cl⁻, Br⁻ o SO₄²⁻; y

(g) suministrar el material celulósico a una máquina de papel.

35 El acondicionamiento del papel en general libera fibras de papel y otros componentes poliméricos del papel (desechos), tales como aditivos químicos (por ejemplo, almidones, carboximetilcelulosas [CMC], alcohol polivinílico [PVal], y similares). Dichos componentes poliméricos aumentan la demanda química de oxígeno de los efluentes resultantes. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los componentes poliméricos aniónicos, tales como almidones aniónicos, se pueden unir a las fibras de celulosa en una etapa muy temprana de la fabricación de papel, simplemente mediante la adición de cantidades adecuadas de polímeros catiónicos adecuados, que en los procesos
 40 convencionales se agregan en una etapa mucho más tardía, si se añaden.

Las etapas básicas de la fabricación de papel, incluyendo las etapas (a) y (g) anteriores son conocidas por el experto en la materia. A este respecto se puede hacer referencia a, por ejemplo, C.J. Biermann, Handbook of Pulp and Papermaking, Academic Press; 2ª edición (1996); J.P. Casey, Pulp and Paper, Wiley-Interscience; 3ª
 45 edición (1983); y E. Sjöström et al., Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulp and Papermaking (Springer Series in Wood Science), Springer; 1ª edición (1999).

La materia prima para el papel es la fibra. Para los fines de la memoria descriptiva, "pulpación" debe considerarse como el proceso de separación de las fibras, adecuado para la fabricación de papel, a partir del material no fibroso
 50 de la madera u otras fuentes fibrosas. Para los fines de la memoria descriptiva, el término "pulpación" se refiere preferentemente a la producción química, mecánica o semimecánica de una dispersión acuosa o suspensión acuosa de material celulósico con un contenido en lignina comparativamente bajo de la madera o de otro material celulósico, tal como el papel (residual) recuperado. Preferentemente, la pulpación es la primera etapa en la fabricación de papel donde el material celulósico se pone en contacto con cantidades sustanciales de agua, generando de este modo una
 55 suspensión acuosa, es decir, una suspensión acuosa de fibras celulósicas, también denominada pulpa. Dicha pulpa forma un material intermedio fibroso para la fabricación de papel, cartón o cartoncillo.

El lugar de la pulpación se denomina pulpeadora, es decir, un vaso de reacción utilizado para la fabricación de una dispersión o suspensión acuosa del material celulósico. A veces, una pulpeadora también se denomina digestor,

hidrapulpeadora o hidropulpeadora.

5 En caso de que se use madera como material de partida inicial para el proceso de fabricación de papel, la madera se descortezada, preferentemente, mediante extracción de la corteza de los troncos mediante, por ejemplo cuchillo, abrasión, o descortezador hidráulico. Preferiblemente, los troncos descortezados se trituran hasta conseguir piezas más pequeñas y las virutas de madera resultantes pueden utilizarse como material de partida real para la etapa de pulpación.

10 En caso de que se use papel recuperado (residual) como material de partida para el proceso de fabricación de papel, el papel (residual) recuperado adecuado se introduce típicamente directamente en la pulpeadora. El papel residual también se puede mezclar con una cantidad de material virgen, tal como virutas de madera, para mejorar la calidad del material celulósico, denominado reciclado secundario.

15 Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "material celulósico" se refiere a cualquier material que comprende celulosa, incluidos la madera y el papel recuperado (residual). Además, la expresión "material celulósico" se refiere a todos los productos intermedios y finales durante el proceso de fabricación de papel, que se originan a partir de madera y/o papel recuperado (residual), tales como dispersiones o suspensiones de material celulósico, materiales celulósicos de pulpa, material celulósico destintado, material celulósico mezclado, material celulósico blanqueado, material celulósico refinado, material celulósico cribado y el papel, cartón o cartoncillo final. Por lo tanto, la expresión "material celulósico" engloba pulpa, suspensión espesa, lodo, reserva, y similares. Si no se indica expresamente otra cosa, los porcentajes basados en el material celulósico deben considerarse basados en la composición total que contiene el material celulósico.

25 Un experto en la materia sabe que el material celulósico puede contener otros componentes además de celulosa, tales como productos químicos utilizados para la etapa de pulpación química semiquímica, colorantes, agentes de blanqueo, materiales de carga etc.

30 Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "proceso de fabricación de papel" se refiere a la fabricación de papel, así como a la fabricación de cartón y de cartoncillo.

35 Para los fines de la memoria descriptiva, el material celulósico de partida para la fabricación de papel, cartón y/o cartoncillo, que se origina a partir de la madera, se conoce como "material virgen", mientras que el material de partida, que se origina a partir del papel recuperado (residual), se conoce como "material de reciclaje". También es posible usar como material de partida para el proceso de fabricación del papel una mezcla de material virgen y de material de reciclaje, que en el presente documento se denomina "material de mezcla". Además, también es posible que el material celulósico de partida e "desechos" o "desechos recubiertos" (material de recorte) que, a los efectos de la memoria descriptiva, estará abarcado por el término "material de reciclaje".

40 Preferiblemente, el material virgen, de reciclaje o de mezcla se suministra a la pulpeadora, donde la pulpa correspondiente se fabrica mecánicamente (pulpación mecánica, por ejemplo, en un batidor Hollander), químicamente (pulpación química) y/o mediante alguna combinación de medios químicos y mecánicos (pulpación semiquímica).

45 Para los fines de la memoria descriptiva, la pulpa, que se origina a partir de material virgen, material de reciclaje o material de mezcla, se denomina "pulpa virgen", "pulpa de reciclaje" y "pulpa de mezcla", respectivamente. Además, los vasos de reacción para la pulpación mecánica, pulpación química y pulpación semiquímica se denominan en el presente documento "pulpeadora mecánica", "pulpeadora química" y "pulpeadora semiquímica", respectivamente.

50 El experto en la técnica conoce varios métodos diferentes de pulpación mecánica, química y semiquímica. Por ejemplo, los métodos de pulpación mecánica incluyen pulpa mecánica de piedra (SGW), pulpa mecánica de refinador (RMP), pulpa quimio-mecánica (CGW), pulpa mecánica presurizada (PGW), pulpa mecánica de refinador térmico (TRMP), pulpa termo-mecánica (TMP), pulpa quimio-termo-mecánica (CTMP) y pulpa mecánica semiquímica (SCMP). El proceso kraft (sulfato) y el proceso con sulfito son métodos de pulpación química y el proceso con sulfito neutro (NSSC), proceso con sulfito de alto rendimiento y proceso Kraft de alto rendimiento son métodos de pulpación semiquímica. En general, estos métodos de pulpación se utilizan para transformar el material virgen, material de reciclaje o material de mezcla en pulpa.

60 Un objetivo importante de la pulpación es la conversión de un material de partida celulósico sólido en una composición acuosa que, por ejemplo, puede bombearse. Además, la pulpación puede servir al propósito de separar materiales útiles de materiales inútiles, por ejemplo, de plástico y metal.

65 Típicamente se añade agua durante la etapa de pulpación mecánica, química o semiquímica al material celulósico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla, para producir la respectiva pulpa celulósica, es decir, pulpa virgen, de reciclaje o de mezcla. La pulpa respectiva es generalmente una dispersión acuosa fibrosa o suspensión acuosa fibrosa del material celulósico. Adicionalmente, también se pueden añadir al material celulósico sustancias químicas tales como una solución acuosa de sulfuro sódico e hidróxido sódico, también denominado licor blanco, o

una mezcla de ácido sulfuroso y bisulfito sódico, para comenzar la pulpación química o semiquímica.

El proceso de pulpación mecánico se realiza típicamente mediante la exposición del material celulósico a fuerza mecánica, más específicamente a fuerza de cizalladura.

5 El proceso de pulpación semiquímica combina métodos de pulpación mecánica y química; el material celulósico se pulpea en presencia de productos químicos tales como sulfuro sódico, hidróxido sódico, ácido sulfuroso y/o bisulfito de sodio, mientras que el material celulósico se expone a la fuerza de cizalladura.

10 El proceso de pulpación mecánica normalmente se realiza en presencia de agua, sulfuro sódico, hidróxido sódico, ácido sulfuroso y/o bisulfito sódico.

15 De acuerdo con la invención, el polímero catiónico está presente durante la etapa de pulpación. Para dicho fin, el material celulósico, es decir, el material virgen, de reciclaje o de mezcla, se pone en contacto con el polímero catiónico.

20 Con el fin de realizar la pulpación del material celulósico en presencia del polímero catiónico de acuerdo con la invención, es evidente para una persona experta en la materia que se añade al material celulósico al menos una porción de la cantidad total del polímero catiónico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla de, antes de o durante la etapa de pulpación (a).

25 A este respecto, al menos una porción de la cantidad total del polímero catiónico puede añadirse directamente al inicio de la etapa de pulpación, es decir, directamente después de suministrar el material virgen, de reciclaje o de mezcla a la pulpeadora mecánica, química o semiquímica. Además, se puede añadir al material celulósico al menos una porción del polímero catiónico en cualquier momento durante la etapa de pulpación, es decir, después de que ha comenzado la pulpación pero antes de recuperar el material celulósico reducido a pulpa de la pulpeadora. Cuando la pulpación se lleva a cabo de forma continua, el polímero catiónico se puede añadir de forma continua también.

30 Es evidente para una persona experta en la materia que la cantidad total de polímero catiónico puede añadirse a granel o en porciones.

35 Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "adición en porciones" significa que la cantidad total de polímero catiónico se divide en al menos dos porciones, de las que se añade al menos una porción al material celulósico antes de o durante la etapa de pulpación (a).

Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "adición a granel", significa que se añade al material celulósico la cantidad total del polímero catiónico, es decir, sin dividir la cantidad total del polímero catiónico en porciones.

40 Tanto la adición en porciones como la adición a granel del polímero catiónico pueden realizarse puntualmente o de forma continua. A los efectos de la memoria descriptiva, el término "adición puntual" significa la adición del polímero catiónico al material celulósico en un determinado punto en el tiempo mediante la adición de la cantidad prevista del polímero catiónico de una vez. La expresión "adición continua" significa en el presente documento que la adición del polímero catiónico al material celulósico se realiza durante un cierto intervalo de tiempo. Por ejemplo, en caso de
45 que el polímero catiónico se añade de forma continua al material celulósico, el polímero catiónico puede caer o verter lentamente en el material celulósico durante un cierto intervalo de tiempo. Es evidente para una persona experta en la materia que la adición puntual representa una etapa de adición rápida, mientras que la adición continua es considerablemente más lenta que la adición puntual.

50 Se puede añadir al menos una porción del polímero catiónico al material celulósico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla, antes de que entre en la pulpeadora. En esta forma de realización, el polímero catiónico y el material celulósico ya se ponen en contacto uno con el otro antes de iniciar la pulpación. Después de la introducción de la mezcla que comprende el material celulósico y al menos una porción del polímero catiónico a la pulpeadora, se pueden añadir porciones adicionales del polímero catiónico en cualquier momento después de que se ha iniciado la
55 etapa de pulpación (a).

Por lo general, la etapa de pulpación (a) puede tardar desde varios minutos a varias horas. Preferiblemente, se añade al menos una porción de la cantidad total del polímero catiónico al material celulósico durante la primera mitad del período de pulpación.

60 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "período de pulpación" se define como el tiempo total que dura la etapa de pulpación.

65 Por ejemplo, en el caso de que la etapa de pulpación dure un tiempo total de 1 hora (período de pulpación), el polímero catiónico puede añadirse a granel o en porciones, puntualmente o de forma continua en la pulpeadora en cualquier momento o durante cualquier intervalo de tiempo, por ejemplo, hasta 30 minutos después de comenzada

la etapa de pulpación.

Típicamente, se añade agua al material celulósico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla, antes y/o durante la etapa de pulpación. Al menos una porción de la cantidad total del polímero catiónico puede disolverse, dispersarse o suspenderse en dicha agua.

En una realización preferida, se añade la cantidad total de polímero catiónico al material celulósico durante la etapa de pulpación (a) a granel o en porciones, puntualmente o de forma continua; es decir, el 100 % en peso de la cantidad total del polímero catiónico se añade al material celulósico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla, durante la etapa de pulpación (a).

En una realización preferida, el polímero catiónico se dosifica al material celulósico antes de o durante la etapa de pulpación (a) a una concentración final de al menos 100 g/tonelada métrica o al menos 250 g/tonelada métrica, más preferentemente de al menos 500 g/tonelada métrica o al menos 750 g/tonelada métrica, incluso más preferentemente de al menos 1000 g/tonelada métrica, lo más preferentemente de al menos 1.250 g/tonelada métrica y en particular de al menos 1.500 g/tonelada métrica, en función de la composición total que contiene el material celulósico. Más preferentemente, el polímero catiónico se dosifica al material celulósico antes de o durante la etapa de pulpación (a) a una concentración final de 500 a 7.500 g/tonelada métrica, más preferentemente de 750 a 5000 g/tonelada métrica, aún más preferentemente de 1.000 a 2.500 g/tonelada métrica, y en particular de 1.250 a 2.000 g/tonelada métrica en función de la composición total que contiene el material celulósico.

En una realización preferida, preferentemente cuando se emplea el polímero catiónico en estado sólido, por ejemplo como un material granular, el polímero catiónico se dosifica al material celulósico a una concentración de 1.500 ± 750 g/tonelada métrica, más preferentemente 1.500 ± 500 g/tonelada métrica, aún más preferentemente 1.500 ± 400 g/tonelada métrica, aún más preferentemente 1.500 ± 300 g/tonelada métrica, lo más preferentemente 1.500 ± 200 g/tonelada métrica, y en particular 1.500 ± 100 g/tonelada métrica, en función de la composición total que contiene el material celulósico. En otra realización preferida, preferentemente cuando se emplea el polímero catiónico en estado emulsionado, por ejemplo como una emulsión de agua en aceite, el polímero catiónico se dosifica al material celulósico a una concentración de 2.500 ± 750 g/tonelada métrica, más preferentemente 2.500 ± 500 g/tonelada métrica, aún más preferentemente 2.500 ± 400 g/tonelada métrica, aún más preferentemente 2.500 ± 300 g/tonelada métrica, lo más preferentemente 2.500 ± 200 g/tonelada métrica, y en particular 2.500 ± 100 g/tonelada métrica, en función de la composición total que contiene el material celulósico y en relación con el contenido de polímero, es decir no con el contenido de agua y de aceite de la emulsión de agua en aceite.

En una realización preferida, la consistencia de la pasta madre del material celulósico en la etapa de pulpación (a) está dentro del intervalo de 3,0 a 6,0 %, más preferentemente de 3,3 a 5,5 %, incluso más preferentemente de 3,6 a 5,1 %, lo más preferentemente de 3,9 a 4,8 %, y en particular de 4,2 a 4,6 %. En otra realización preferida, la consistencia de la pasta madre del material celulósico en la etapa de pulpación (a) está dentro del intervalo de 10 a 25 %, más preferentemente de 12 a 23 %, incluso más preferentemente de 13 a 22 %, lo más preferentemente de 14 a 21 %, y en particular de 15 a 20 %. Los métodos adecuados para medir la consistencia de la pasta madre de los materiales celulósicos son conocidos para el experto. A este respecto, se puede hacer referencia a, por ejemplo M.H. Waller, Measurement and Control of Paper Stock Consistency, Instrumentation Systems &, 1983; H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006.

Preferentemente, antes de añadir el polímero catiónico, el potencial zeta del material celulósico está dentro del intervalo de -45 mV a +30 mV, más preferentemente -40 mV a 20 mV, aún más preferentemente -35 mV a 10 mV, aún más preferentemente -30 mV a ± 0 mV, lo más preferentemente -25 mV a -5 mV y, en particular -20 mV a -10 mV. Preferentemente, se añade el polímero catiónico en una cantidad tal que la adición del polímero catiónico produce un aumento del potencial zeta de al menos 1 mV, más preferentemente de al menos 2 mV, aún más preferentemente de al menos 3 mV, aún más preferentemente de al menos 4 mV, más preferentemente de al menos 5 mV y en particular de al menos 6 mV. Por ejemplo, antes de añadir el polímero catiónico, el potencial zeta del material celulósico puede ser -15 mV y después de la adición del polímero catiónico se aumenta hasta un valor de, por ejemplo, -10 mV a -5 mV. La carga de la composición acuosa, es decir, el sistema de dispersión / estabilización normalmente se verifica midiendo el potencial zeta. Un valor positivo del potencial zeta indica una dispersión catiónica, mientras que un potencial zeta negativo indica una dispersión aniónica. Los métodos adecuados para medir el potencial zeta son conocidos para el experto. A este respecto, se puede hacer referencia a, por ejemplo, H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006.

La etapa de pulpación (a) puede llevarse a cabo en condiciones ambientales.

En una realización preferida, la etapa de pulpación (a) se lleva a cabo a temperatura elevada. Preferentemente, la etapa de pulpación (a) se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C a 90 °C, más preferentemente de 20 °C a 50 °C.

En una realización preferida, la etapa de pulpación (a) se realiza a un valor de pH de 5 a 13, más preferentemente 6 a 12, aún más preferentemente de 7 a 11, aún más preferentemente de 7 a 10 y más preferentemente de 7 a 9. El

valor de pH deseado puede ajustarse mediante la adición de ácidos y bases, respectivamente.

En una realización preferida de acuerdo con la invención, la etapa de pulpación (a) se lleva a cabo en presencia de un polímero catiónico y otras sustancias auxiliares. Dichas otras sustancias auxiliares pueden comprender, pero no se limitan, materiales inorgánicos, tales como talco, materiales silíceos, alumbre, cloruro de polialuminio, hidrato de cloro aluminio, y similares.

La sustancia auxiliar puede ser un material silíceo que está en forma de una composición en micropartículas aniónicas. Los materiales silíceos incluyen partículas basadas en sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, ceolitas y arcillas. Las arcillas son, preferentemente, arcillas expansivas, por ejemplo, esta puede ser, típicamente, una arcilla tipo bentonita. Las arcillas preferidas se pueden hinchar en agua e incluyen arcillas que se hinchan en agua de forma natural o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo mediante intercambio de iones para hacer que puedan hincharse en agua. Las arcillas hinchables en agua adecuados incluyen, pero no se limitan a, arcillas a menudo denominadas hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, hormitas, saponita, sauconita, atapulgitas y sepiolitas. En una realización preferida, la sustancia auxiliar es bentonita.

Como alternativa, la sustancia auxiliar es una sílice coloidal, seleccionada de entre polisilicatos y polialuminosilicatos. Esto incluye microgeles de polisilicato poliparticulado de superficie de más de 1.000 m²/g, por ejemplo microgeles de polialuminosilicato particulado solubles en agua o ácido polisilícico aluminato. Además, el material de floculación puede ser un ácido silícico coloidal o una sílice coloidal.

La sustancia auxiliar también puede ser un borosilicato coloidal. El borosilicato coloidal puede prepararse poniendo en contacto una solución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino con una resina de intercambio catiónico para producir un ácido silícico y, después, formando un residuo mediante la mezcla de una solución acuosa diluida de un borato de metal alcalino con un hidróxido de metal alcalino para formar una solución acuosa que contiene B₂O₃.

La pulpación también se puede realizar en presencia de enzimas tales como amilasas, esterases y/o lipasas que están disponibles comercialmente (por ejemplo, Buzyme® 2515, Buzyme® 2517, Resinase A2X, Novocor ADL, Pancreatic Lipase 250, Lipase G-1000, Greasex 50L, Greasex 100L), que pueden usarse, preferentemente, para controlar los contaminantes orgánicos presentes en los materiales celulósicos. El uso de dichas enzimas en los procesos de pulpación se divulga en, por ejemplo, el documento US 6.471.826.

Después de la etapa de pulpación (a), el material celulósico reducido a pulpa, es decir la pulpa virgen, pulpa reciclada o pulpa de mezcla, que contiene al menos una porción del polímero catiónico, se puede someter a una etapa de lavado antes de suministrarla a etapas de procesamiento adicionales del proceso de fabricación de papel. Esta etapa de lavado normalmente incluye el lavado de las fibras celulósicas del material celulósico reducido a pulpa con agua. Preferentemente, si se realiza lavado, las condiciones de lavado se ajustan adecuadamente para que una cantidad sustancial del polímero catiónico quede con el material celulósico, es decir no se separa del mismo.

Normalmente, el material celulósico reducido a pulpa, es decir la pulpa virgen, reciclada o de mezcla, se puede someter a etapas de proceso adicionales, que siguen a la etapa de pulpación (a). Estas etapas comprenden, sin limitaciones

(B) destintado del material celulósico; y/o

(c) mezclado del material celulósico; y/o

(d) blanqueado del material celulósico; y/o

(E) refinado del material celulósico; y/o

(f) cribado y/o limpieza del material celulósico; y

(g) suministro del material celulósico a una máquina de papel.

A este respecto, cabe destacar que las etapas mencionadas anteriormente (b) a (f) son únicamente opcionales, lo que significa que se puede omitir una cualquiera, dos cualquiera o cuatro cualquiera de las etapas (b) a (f). También es posible omitir las cinco etapas (b) a (f) durante el proceso de fabricación de papel.

Los dispositivos que son adecuados para las etapas posteriores después de la etapa de pulpación (a) son conocidos para el experto. Por ejemplo, el material celulósico puede bombearse desde la pulpeadora a una tina madre, una tina de mezcla y/o una tina de máquina antes de su suministro a la máquina de papel (es decir, a la denominada "parte constante" de la máquina de papel).

La secuencia temporal de las etapas (b) a (f) se puede elegir libremente, lo que significa que la secuencia temporal de las etapas (b) a (f) no necesariamente sigue el orden alfabético como se ha indicado. No obstante, preferentemente el orden es alfabético.

5 Otras etapas del proceso, tales como almacenamiento del material celulósico en los tanques de almacenamiento o las etapas adicionales de lavado y/o cribado, se pueden incorporar después de cualquiera de las etapas del proceso (a) a (f).

10 En una realización preferida, la secuencia temporal de las etapas del proceso se selecciona del grupo que consiste en (a)→(g); (a)→(b)→(g); (a)→(c)→(g); (a)→(d)→(g); (a)→(e)→(g);
 (a)→(f)→(g); (a)→(b)→(c)→(g); (a)→(b)→(d)→(g); (a)→(b)→(e)→(g); (a)→(b)→(b)→(g);
 (a)→(c)→(d)→(g); (a)→(c)→(e)→(g); (a)→(c)→(f)→(g); (a)→(d)→(e)→(g); (a)→(d)→(f)→(g);
 (a)→(e)→(f)→(g); (a)→(b)→(c)→(d)→(g); (a)→(b)→(c)→(e)→(g); (a)→(b)→(c)→(f)→(g);
 (a)→(b)→(d)→(e)→(g); (a)→(b)→(d)→(f)→(g); (a)→(c)→(d)→(e)→(g);
 15 (a)→(c)→(d)→(f)→(g); (a)→(c)→(e)→(f)→(g); (a)→(d)→(e)→(f)→(g);
 (a)→(b)→(c)→(d)→(e)→(g); (a)→(b)→(c)→(d)→(f)→(g); (a)→(b)→(c)→(e)→(e)→(g);
 (a)→(b)→(d)→(e)→(f)→(g); (a)→(c)→(d)→(e)→(f)→(g); y
 (a)→(b)→(c)→(d)→(e)→(f)→(g).

20 Donde para los fines de la memoria descriptiva, el símbolo "→" significa "seguido de" y otras etapas del proceso, tales como almacenamiento del material celulósico en los tanques de almacenamiento o las etapas adicionales de lavado y/o cribado, se pueden incorporar después de una cualquiera de las etapas del proceso (a) a (f).

25 Al menos una porción del polímero catiónico se añade antes de o durante la etapa de pulpación (a). Siempre que el polímero catiónico que se añadió inicialmente durante la etapa de pulpación (a) no se elimine completamente en las etapas siguientes, el polímero catiónico también está presente en las etapas del proceso (b), (c), (d), (e), (f) y (g), si hay, que siguen a la etapa de pulpación (a).

30 En una realización preferida, al menos una porción del resto de la cantidad total del polímero catiónico se añade al material celulósico durante cualquiera de las etapas (b), (c), (d), (e), (f) y/o (g). Por ejemplo, se puede añadir un 50 % en peso de la cantidad total del polímero catiónico en porciones o a granel, puntualmente o de forma continua antes de y/o durante la etapa de pulpación (a) y el 50 % en peso restante de la cantidad total del polímero catiónico se puede añadir en porciones o a granel, puntualmente o de forma continua antes de, durante y/o después de las etapas del proceso (b), (c), (d), (e), (f) y/o (g).

35 Un experto en la técnica sabe que después de cada una de las etapas del proceso (a) a (f), la mezcla que comprende el material celulósico y el polímero catiónico se pueden suministrar a tanques de almacenamiento antes de reintroducirlos en las etapas posteriores del proceso del proceso de fabricación de papel.

40 También es evidente para el experto en la técnica que se puede añadir al material celulósico al menos una porción del resto de la cantidad total del polímero catiónico, cuando se almacena en tanques de almacenamiento después de cualquiera de las etapas del proceso (a), (b), (c), (d), (e) y (f).

45 En general, la etapa de pulpación (a) se realiza mucho antes de la etapa (g). En una realización preferida, al menos una porción del polímero catiónico se añade al material celulósico, es decir al material virgen, de reciclado o de mezcla, antes de o durante la etapa de pulpación. Dicha adición se produce, preferentemente, al menos 5 minutos, más preferentemente al menos 10 minutos, incluso más preferentemente al menos 20 minutos, lo más preferentemente al menos 30 minutos y, en particular, al menos 40 minutos antes de suministrar el material celulósico al extremo húmedo de la máquina de papel, por ejemplo a través de la caja de flujo, es decir antes del suministro a la etapa (g). En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el periodo de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el polímero catiónico es de al menos 5 minutos, más preferentemente de al menos 10 minutos, incluso más preferentemente de al menos 20 minutos, lo más preferentemente de al menos 30 minutos y, en particular, de al menos 40 minutos.

55 La duración de la etapa de pulpación (a) no es crucial para la invención. Preferentemente, la etapa de pulpación (a) dura al menos 1 minuto, más preferentemente al menos 2 minutos, todavía más preferentemente al menos 3 minutos, aún más preferentemente al menos 4 minutos, lo más preferentemente al menos 30 minutos y, en particular, al menos 5 a 15 minutos.

60 Después de la etapa de pulpación, la pulpa de acuerdo con la invención se puede someter a una etapa de destintado (b), donde la pulpa virgen, pulpa de reciclado o pulpa de mezcla se destinta, preferentemente en presencia del polímero catiónico.

65 El destintado (b) se realiza en un denominado destintador, también denominado celda de destintado, es decir un vaso de reacción donde la tinta se elimina de la pulpa de reciclaje o de mezcla en presencia del polímero catiónico. Normalmente, el lavado y la flotación son los dos procesos principales aplicados para el destintado de la pulpa de

reciclado o de mezcla.

5 El destintando mediante lavado normalmente se realiza añadiendo grandes cantidades de agua al material celulósico para formar una suspensión espesa. El agua que contiene la tinta dispersada se drena a través de ranuras o tamices que son permeables a las partículas de tinta dispersada, mientras que el material celulósico no puede atravesar las ranuras o los tamices.

10 El destintando mediante flotación normalmente se realiza añadiendo agua al material celulósico para formar una suspensión espesa. Posteriormente, se añaden tensioactivos y se sopla aire a través de la suspensión espesa del material celulósico. La tinta eliminada queda atrapada en una capa de espuma, que se retira de forma continua de la suspensión espesa de material celulósico.

15 Después de la etapa de pulpación, la pulpa de acuerdo con invención puede someterse a una etapa de mezcla (c). La mezcla (c), también denominada preparación madre, se realiza típicamente en una denominada cubeta de mezcla, es decir, un recipiente de reacción donde los aditivos, tales como colorantes, cargas (por ejemplo, talco o arcilla) y agentes de encolado (por ejemplo, colofonia, cera, almidón, cola) se añaden a la pulpa de material celulósico reducido a pulpa, preferentemente a pulpa virgen, pulpa de reciclaje o pulpa de mezcla, preferentemente en presencia del polímero catiónico. Las cargas se agregan, preferentemente, para mejorar las propiedades de impresión, suavidad, brillo y opacidad. Los agentes de encolado normalmente mejoran la fuerza y la resistencia al agua del papel, cartón y/o cartoncillo final. El encolado también se puede realizar en la máquina de papel, por aplicación a la superficie de la hoja.

20

25 Después de la etapa de pulpación, la pulpa de acuerdo con invención puede someterse a una etapa de blanqueo (c). Típicamente, el blanqueo (d) se realiza para blanquear el material celulósico reducido a pulpa, preferentemente en presencia del polímero catiónico. El material celulósico puede tener todavía un color tostado debido a la lignina que queda después de la etapa de pulpación (a). En dicho proceso de blanqueo, normalmente se añaden blanqueadores químicos, tales como hipoclorito sódico, al material celulósico reducido a pulpa para eliminar el color.

30 Después de la etapa de pulpación, la pulpa de acuerdo con invención puede someterse a una etapa de refinado (e). El refinado (e) se realiza preferentemente en un denominado batidor o refinador de pulpa mediante fibrilación de las fibras del material celulósico, preferentemente en presencia del polímero catiónico. El propósito es, preferentemente, cepillar y elevar las fibrillas de las superficies de las fibras para una mejor unión entre sí durante la formación de la lámina, lo que da lugar a un papel más fuerte. Los batidores de pulpa (por ejemplo, batidor de Hollander, batidor de Jones-Bertram, etc.) procesan lotes de pulpa, mientras que los refinadores (por ejemplo, refinador de Chafin, refinador de Jordan, refinadores de disco simple o doble, etc.) procesan la pulpa de forma continua.

35

40 Después de la etapa de pulpación, la pulpa de acuerdo con invención puede someterse a una etapa de cribado (f). El cribado (f) se aplica preferentemente para eliminar el material fibroso y no fibroso indeseable del material celulósico, preferentemente en presencia del polímero catiónico, preferentemente mediante el uso de tamices rotatorios y limpiadores centrífugos.

45 Después, típicamente en la etapa final del proceso de fabricación de papel, el material celulósico se suministra a una máquina de papel, donde normalmente entra en el extremo húmedo de la máquina de papel. Para el fin de la memoria descriptiva, la expresión "máquina de papel" se refiere preferentemente a cualquier dispositivo o componente de la misma que básicamente sirve para la formación de láminas a partir de una suspensión acuosa del material celulósico. Por ejemplo, la pulpeadora no debe considerarse un componente de la máquina de papel. La primera sección del extremo húmedo de la máquina de papel es típicamente la sección denominada de alambre, donde el material celulósico se suministra a través de una caja de flujo a la sección de alambre y se distribuye de manera uniforme sobre toda la anchura de la máquina de papel y una cantidad significativa de agua de la dispersión acuosa o suspensión acuosa del material celulósico se drena. Posteriormente, el material celulósico entra preferentemente en la sección de prensado de la máquina de papel donde el agua restante se exprime para salir del material celulósico, que forma una red de material celulósico, que luego, a su vez, se suministra, preferentemente, en el extremo seco de la máquina de papel.

50

55 El denominado extremo seco de la máquina de papel comprende, preferentemente, una primera sección de secado, una prensa de encolado, una segunda sección de secado, una calandria, y bobinas "jumbo". La primera y la segunda sección de secado comprenden, preferentemente, un número de cilindros de secado calentados con vapor, en las que telas secadoras sintéticas pueden transportar la red de material celulósico alrededor de los cilindros hasta que la red de material celulósico esté prácticamente libre de humedad. En la prensa de encolado, una solución acuosa de almidón puede añadirse a la superficie de la red de material celulósico con el fin de mejorar la superficie a efectos de la impresión. Preferentemente, después se suministra la red de material celulósico a la calandria, donde se alisa y se pule. Posteriormente, el material celulósico normalmente se enrolla en la denominada sección de bobina "jumbo".

60

65 En una realización preferida, al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos el 60 % en peso, incluso más preferentemente al menos 70 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso y en particular en

menos 90 % en peso del polímero catiónico, que está presente durante la etapa (a), aún está presente en la etapa (g) del proceso de fabricación de papel.

5 En caso de que la pérdida de polímero catiónico durante el proceso de fabricación de papel sea demasiado alta, se pueden añadir más porciones del polímero catiónico durante cualquiera de las etapas del proceso (b), (c), (d), (e) y/o (f).

10 Un segundo polímero catiónico que difiere en la naturaleza puede también añadirse al material celulósico antes de, durante o después de las etapas del proceso (b) a (f) y/o después de suministrar el material celulósico a la máquina de papel. El segundo polímero catiónico puede diferir en el peso molecular promedio y/o la cationicidad y/o la naturaleza química de los monómeros.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado que el polímero catiónico, que se añade a la etapa (a), no solo reduce la DQO de los efluentes resultantes, tales como aguas residuales, sino también puede mejorar las propiedades de resistencia de los productos de papel finales obtenidos en la etapa (g). Esto indica que el polímero catiónico es estable durante todo el proceso de fabricación de papel.

20 En una realización preferida, la pulpación de material celulósico en presencia del polímero catiónico de acuerdo con la invención da lugar a una disminución en el valor de la DQO de las aguas residuales de al menos 3,0 % o de al menos 5,0 %, más preferentemente de al menos 10 % o de al menos 15 %, incluso más preferentemente de al menos 20 % o de al menos 25 %, más preferentemente de al menos 30 % o de al menos 40 %, y en particular de al menos 50 % o de al menos 60 % o de al menos 70 %, cuando se compara con la DQO de las aguas residuales, que se obtiene cuando el material celulósico se reduce a pulpa en ausencia del polímero catiónico.

25 El valor de la DQO se mide preferentemente de acuerdo con la norma ASTM D1252 o ASTM D6697.

30 En otra realización preferida, la pulpación de material celulósico en presencia del polímero catiónico de acuerdo con la invención da lugar a un incremento del valor de Scott Bond del producto de papel final de al menos 2,0 % o de al menos 5,0 %, más preferentemente de al menos 10 % o de al menos 15 %, incluso más preferentemente de al menos 20 % o de al menos 25 %, más preferentemente de al menos 30 % o de al menos 40 %, y en particular de al menos 50 % o de al menos 60 % o de al menos 70 %, cuando se compara con el valor de Scott Bond medido para el producto de papel final hecho de material celulósico que se redujo a pulpa en ausencia del polímero catiónico.

35 El valor de Scott Bond se mide preferentemente de acuerdo con TAPPI T 833 pm-94.

40 Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "polímero catiónico" se refiere a polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, que tienen una carga neta positiva. Los polímeros catiónicos pueden ser ramificados o no ramificados, reticulados o no reticulados, injertados o no injertados. Los polímeros catiónicos de acuerdo con invención son, preferentemente, no ramificados, no reticulados, no injertados.

45 Un experto en la técnica conoce el significado de las expresiones "polímero ramificado", "polímero no ramificado", "polímero reticulado" y "polímero de injerto". Las definiciones para estos términos pueden encontrarse preferentemente en A. D. Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311.

50 Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "hinchable en agua" se refiere preferentemente al aumento de volumen de las partículas de polímero asociadas con la absorción de agua (véase D. H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II, Part I: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure & Applied Chemistry 1972, 31, 579-638). El comportamiento de hinchamiento de los polímeros se puede medir a diferentes temperaturas y valores de pH en agua. Los pesos de los polímeros hinchados se determinan a intervalos, después de la eliminación del agua de la superficie, hasta que se alcance el equilibrio de hinchamiento. El porcentaje de hinchamiento se calcula, preferentemente, según la siguiente ecuación: % de hinchamiento = $100 \times [(P_t - P_0) / P_0]$, donde P_0 es el peso inicial y P_t el peso final del gel a tiempo t (véase I. M. El-Sherbiny et al. Preparation, characterization, swelling and in vitro drug release behaviour of poly[N-acryloylglycine-chitosan] interpolymeric pH and thermally-responsive hydrogels. European Polymer Journal 2005, 41, 2584-2591).

60 Los polímeros catiónicos hinchables en agua de acuerdo con la invención pueden mostrar una % de hinchamiento de al menos 2,5 %, preferentemente de al menos 5,0 %, más preferentemente de al menos 7,5 %, aún más preferentemente de al menos 10 %, más preferentemente de al menos 15 %, y en particular de al menos 20 % medido en agua desmineralizada a 20 °C y pH 7,4 en tampón de fosfato después de alcanzar el hinchamiento de equilibrio.

65 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "polímero" se refiere preferentemente a un material compuesto por macromoléculas que contienen > 10 unidades monoméricas (véase G. P. Moss et al. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure. Pure & Applied Chemistry 1995, 67, 1307-

1375).

El polímero catiónico de acuerdo con la invención puede consistir en un solo tipo de polímero catiónico o puede comprender diferentes polímeros catiónicos.

Los polímeros catiónicos pueden ser homopolímeros, que comprenden preferentemente unidades de monómero catiónico como el único componente monomérico. Adicionalmente, los polímeros catiónicos también pueden ser copolímeros, es decir, bipolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc., que comprenden, por ejemplo, diferentes unidades de monómero catiónico o unidades monoméricas catiónicas así como no iónicas.

Para los fines de la memoria descriptiva, el término "homopolímero" se refiere preferentemente a un polímero derivado de una especie de monómero y el término "copolímero" se refiere preferentemente a un polímero derivado de más de una especie de monómero. Los copolímeros que se obtienen mediante copolimerización de dos especies de monómero se denominan bipolímeros, los obtenidos a partir de tres monómeros terpolímeros, los obtenidos a partir de cuatro monómeros, tetrapolímeros etc. (véase, Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311).

En caso de que el polímero catiónico sea un copolímero, es, preferentemente, un copolímero aleatorio, un copolímero estadístico, un copolímero de bloque, un copolímero periódico o un copolímero alternante, más preferentemente un copolímero aleatorio.

Un experto en la técnica conoce el significado de las expresiones "copolímero aleatorio", "copolímero estadístico", "copolímero periódico", "copolímero de bloque" y "copolímero alternante". Las definiciones para estos términos pueden encontrarse preferentemente en A. D. Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311.

Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "al menos dos polímeros catiónicos diferentes" se refiere a una mezcla de polímeros catiónicos que comprende más de uno, preferentemente dos, tres o cuatro polímeros catiónicos que difieren unos de otros en sus unidades monoméricas, el peso molecular, la polidispersidad y/o la tacticidad etc.

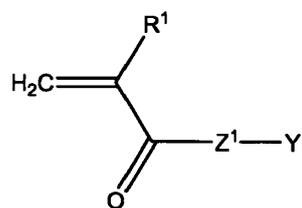
Preferentemente, el polímero catiónico comprende unidades monoméricas que derivan de monómeros radicalmente polimerizables, etilénicamente insaturados. Por lo tanto, en una realización preferida, la cadena principal del polímero del polímero catiónico es una cadena de carbono que no está interrumpida por heteroátomos, tales como nitrógeno u oxígeno. Preferentemente, el polímero catiónico soluble en agua o hinchable en agua deriva de monómeros etilénicamente insaturados, preferentemente de derivados del ácido acrílico, tales como ésteres de ácido acrílico, amidas de ácido acrílico, acrilonitrilo, y similares. Preferentemente, el polímero catiónico es un derivado de un poli(met)acrilato. En este sentido, el término "(met)acrilato" se referirá a metacrilato, además de a acrilato.

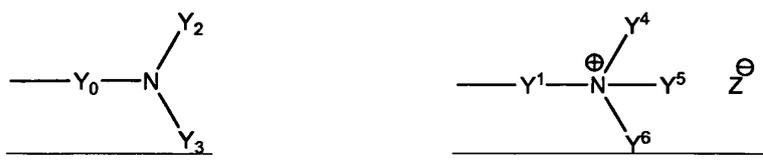
Preferentemente, el grado de polimerización del polímero catiónico es de al menos 90 %, más preferentemente al menos 95 %, aún más preferentemente al menos 99 %, aún más preferentemente al menos 99,9 %, más preferentemente al menos 99,95 % y en particular al menos 99,99 %.

Preferentemente, el polímero catiónico tiene un peso molecular comparativamente alto. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso P_m del polímero catiónico, que se puede medir, por ejemplo, mediante GPC, es de al menos 100.000 g/mol o al menos 250.000 g/mol, más preferentemente al menos 500.000 g/mol o al menos 750.000 g/mol, aún más preferentemente al menos 1.000.000 g/mol o al menos 1.250.000 g/mol, aún más preferentemente al menos 1.500.000 g/mol o al menos 2.000.000 g/mol, más preferentemente al menos 2.500.000 g/mol o al menos 3.000.000 g/mol y en particular en el intervalo de 1.000.000 g/mol a 10.000.000 g/mol.

Preferentemente, la dispersidad del peso molecular P_w/M_n del polímero catiónico está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferentemente de 1,5 a 3,5 y, en particular, de 1,8 a 3,2.

En una realización preferida, el polímero catiónico es un material cargado positivamente compuesto por macromoléculas que contienen > 10 unidades monoméricas, donde al menos un monómero es un monómero catiónico de fórmula general (V) como se define a continuación.



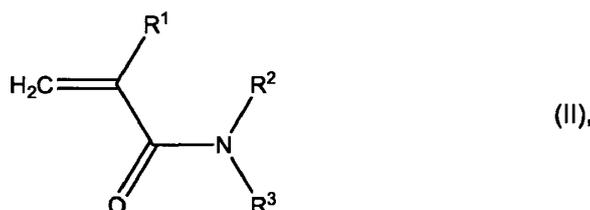


Preferentemente se usan dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas con grupos alquilo de C₁ a C₃ o alquilenos de C₁ a C₃ como monómeros catiónicos para la fabricación de los polímeros solubles en agua o hinchables en agua de acuerdo con la invención. Más preferentemente se usan las sales de amonio cuaternizadas con cloruro de metilo, cuaternizadas con cloruro de etilo, cuaternizadas con cloruro de propilo, cuaternizadas con isopropilo N,N-dimetilaminoetil(met)acrilamida y/o N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida. En lugar de los cloruros de alquilo (es decir, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, y cloruro de isopropilo), los correspondientes bromuros, yoduros, sulfatos, etc., también pueden usarse para la cuaternización de dichos derivados de N, N-dialquilaminoalquil(met)acrilamida.

En una realización preferida de la invención, el polímero catiónico contiene unidades de monómero catiónico seleccionadas del grupo que consiste en DIMAPA-Qua (N,N-dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada), así como unidades de monómero no iónico seleccionadas del grupo que consiste en acrilamida y metacrilamida.

Los polímeros catiónicos también pueden ser también copolímeros, es decir, bipolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc., que comprenden, por ejemplo, al menos dos unidades de monómero catiónico o unidades monoméricas catiónicas así como no iónicas y/o unidades monoméricas anfífilas.

Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "unidades de monómero no iónico" se refiere, preferentemente, a monómeros de la fórmula general (II):



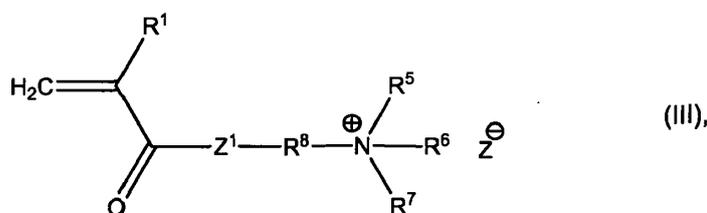
donde

R¹ representa hidrógeno o metilo, y

R² y R³ representan, de forma independiente uno de otro, hidrógeno, alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono o hidroxialquilo con de 1 a 5 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida o (met)acrilamidas N,N-sustituídas tales como N,N-dimetil(met)-acrilamida, N,N-dietyl(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida o N-hidroxietyl(met)acrilamida se utilizan preferentemente como comonómeros para la fabricación de polímeros catiónicos hinchables en agua o solubles en agua de acuerdo con la invención. Más preferentemente se usa el monómero no iónico acrilamida o metacrilamida.

Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "unidades de monómero anfífilo" se refiere, preferentemente, a monómeros de la fórmula general (III) y (IV):



donde

Z¹ representa O, NH o NR⁴, donde R⁴ representa hidrógeno o metilo,

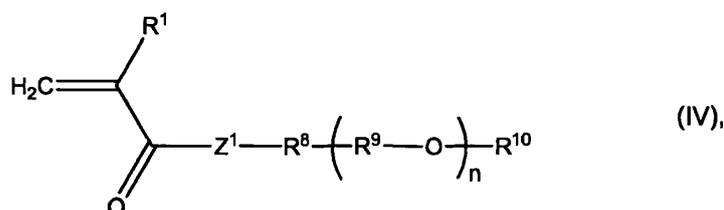
R¹ representa hidrógeno o metilo,

R⁵ y R⁶ representan, de forma independiente uno de otro, de alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono,

R⁷ representa alquilo, arilo y/o aralquilo con de 8 a 32 átomos de carbono,

R⁸ representa alquilenos con de 1 a 6 átomos de carbono, y

Z⁻ representa halógeno, iones de pseudohaluro, sulfato o acetato de metilo;
o



5

donde

Z¹ representa O, NH o NR⁴, donde R⁴ representa alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono,

R¹ representa hidrógeno o metilo,

R⁸ representa alquileo con de 1 a 6 átomos de carbono,

10 R⁹ representa alquileo con de 2 a 6 átomos de carbono, y

R¹⁰ representa hidrógeno, alquilo, arilo y/o aralquilo con de 8 a 32 átomos de carbono, y

n representa un número entero entre 1 a 50.

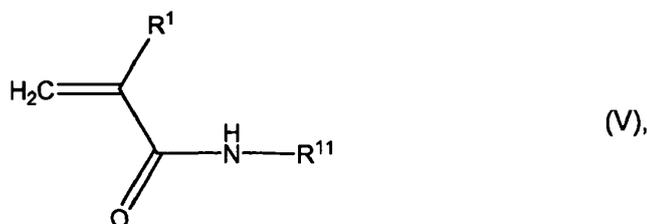
15 Los productos de conversión de ácido (met)acrílico o (met)acrilamida con polietilenglicoles (de 10 a 40 unidades de óxido de etileno) que se han eterificado con un alcohol graso se utilizan preferentemente como monómeros anfífilos para la fabricación del polímero catiónico soluble en agua o hinchable en agua de acuerdo con la invención.

20 Para los fines de la memoria descriptiva, la expresión "unidades de monómeros anfífilos" preferentemente se refiere a monómeros cargados positivamente o no cargados, que poseen tanto un grupo hidrófilo como uno hidrófobo (véase, D. H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II, Part I: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure & Applied Chemistry 1972, 31, 579-638).

25 En una realización preferida, los polímeros catiónicos contienen al menos 10 % en peso, más preferentemente al menos 25 % en peso, aún más preferentemente al menos 50 % en peso, lo más preferentemente al menos 75 % en peso y, en particular, 100 % en peso de unidades monoméricas catiónicas. Más preferentemente, los polímeros catiónicos contienen 10 – 100 % en peso, más preferentemente 15-90 % en peso, todavía más preferentemente 20-80 % en peso, lo más preferentemente 25-70 % en peso, y, en particular, 30-60 % en peso de unidades de monómero catiónico. En otra realización preferida, los polímeros catiónicos contienen al menos 1,0 % molar, más preferentemente al menos 2,5 % molar, aún más preferentemente al menos 5,0 % molar, lo más preferentemente al menos 7,5 % molar y, en particular, al menos 10 % molar de unidades monoméricas catiónicas. Más preferentemente, los polímeros catiónicos contienen 2,5 – 40 % molar, más preferentemente 5,0-30 % molar, todavía más preferentemente 7,5-25 % molar, lo más preferentemente 8,0-22 % molar, y, en particular, 9,0-20 % molar de unidades de monómero catiónico.

35 En una realización preferida particular, el polímero catiónico es un copolímero de acrilamida o metacrilamida con dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas; más preferentemente un copolímero de acrilamida con DIMAPACHUTA (N,N-dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada; donde el contenido de monómeros catiónicos está preferentemente dentro del intervalo de 10 a 99 % en peso, más preferentemente 15 a 90 % en peso, aún más preferentemente de 20 a 80 %, lo más preferentemente de 25 a 70 % en peso y, en particular, de 30 a 60 % en peso basado en el peso total del polímero catiónico.

40 El polímero catiónico deriva de monómeros idénticos o diferentes de acuerdo con la fórmula general (V),



45

donde

R¹ representa -H o -CH₃, y

50 R¹¹ representa alquileo C₂-C₆-N⁺(alquilo C₁-C₃)₃X⁻, donde X⁻ es un anión adecuado, tal como Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, y similares.

Preferentemente, el polímero catiónico no contiene ninguna unidad de vinilamina o derivados de la misma, tales como acilatos (por ejemplo, vinilamina, mono- o di-N-alquilvinilamina, N-alquilvinilamina cuaternizada, N-formilvinilamina, N-acetilvinilamina), y similares.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que los restos de amida en la cadena lateral del polímero resultante aguantan las condiciones de fabricación de papel, mientras que las cadenas laterales similares, tales como ésteres, tienden a descomponerse (saponificación), al menos en cierta medida, incluso si no hay esterasas presentes. Dado que la carga catiónica se encuentra en la cadena lateral de los monómeros de acuerdo con la fórmula general (V), la saponificación daría lugar a una pérdida de cationicidad. Esta parece ser la razón por la cual los
10 dialquilaminoalquil(met)acrilatos cuaternizados son, aunque sigue siendo eficaces, menos eficaces que las dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas. Por lo tanto, los homopolímeros de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas o los copolímeros de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas se emplean preferentemente como polímeros catiónicos.

15 El polímero catiónico de acuerdo con la invención comprende, preferentemente, un polímero catiónico, preferentemente, como el único componente polimérico; o dos polímeros catiónicos diferentes, preferentemente como los únicos componentes poliméricos; o tres polímeros catiónicos, preferentemente como los únicos componentes poliméricos; o cuatro polímeros catiónicos, preferentemente como los únicos componentes poliméricos; o incluso más de cuatro polímeros catiónicos, preferentemente como los únicos componentes
20 poliméricos.

En una realización particularmente preferida, el polímero catiónico de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero catiónico A y/o al menos un polímero catiónico B como se define a continuación en el presente documento.

25 El polímero catiónico A es, preferentemente, de alto peso molecular con un peso molecular promedio (P_m) de $\geq 1,0 \times 10^6$ g/mol, medido mediante el método de GPC. El polímero catiónico B es, preferentemente, un polímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio (P_m) de, como máximo, 500.000 g/mol, más preferentemente de como máximo 400.000 g/mol, aún más preferentemente de como máximo 300.000 g/mol, lo más preferentemente de como máximo 200.000 g/mol, medido mediante el método de GPC.

30 Por lo tanto, se prefiere que el peso molecular promedio de polímero catiónico A es mayor que el peso molecular promedio del polímero catiónico B. La relación de los pesos moleculares promedio del polímero catiónico A y el polímero catiónico B puede ser de al menos 4,0, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 20, aún más preferentemente al menos 25, lo más preferentemente al menos 30, y en particular al menos 40.

35 En una realización particularmente preferida, el polímero catiónico de acuerdo con la invención comprende al menos un polímero catiónico A soluble en agua o hinchable en agua y/o al menos un polímero catiónico B soluble en agua o hinchable en agua como los únicos componentes poliméricos.

40 La preparación de los polímeros catiónicos solubles en agua e hinchables en agua es conocida por la persona experta en la materia. Por ejemplo, los polímeros de acuerdo con invención se pueden preparar mediante técnicas de polimerización de acuerdo con los procedimientos descritos en los documentos WO 2005/092954, WO 2006/072295 y WO 2006/072294.

45 Dependiendo del procedimiento utilizado para la preparación del polímero catiónico soluble en agua o hinchable en agua, los respectivos productos poliméricos pueden comprender sustancias adicionales tales como alcoholes polifuncionales, sales solubles en agua, agentes quelantes, iniciadores de radicales libres y/o sus respectivos productos de degradación, agentes reductores y/o sus respectivos productos de degradación, oxidantes y/o sus respectivos productos de degradación, etc.

50 El polímero catiónico de acuerdo con la invención pueden se sólido, en forma de una solución, dispersión, emulsión o suspensión.

55 Para los fines de la memoria descriptiva, el término "dispersión" comprende preferentemente dispersiones acuosas, dispersiones de agua en aceite y dispersiones de aceite en agua. Un experto en la materia conoce el significado de estos términos; a este respecto, se puede también hacer referencia a los documentos EP 1 833 913, WO 02/46275 y WO 02/16446.

60 Preferentemente, el polímero catiónico de acuerdo con la invención se disuelve, dispersa, emulsiona o suspende en un disolvente adecuado. El disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico, una mezcla de agua con al menos un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos.

65 En otra realización preferida, el polímero catiónico de acuerdo con la invención está en la forma de una solución, donde el polímero catiónico se disuelve en agua como único disolvente o en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico.

- Más preferentemente, el polímero catiónico está en forma de una dispersión, una emulsión o una suspensión, donde el polímero catiónico se dispersa, emulsiona o suspende en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico. Preferentemente, el polímero catiónico está en forma de una dispersión, una emulsión o una suspensión, donde el polímero catiónico se dispersa, emulsiona o suspende en agua como único disolvente, es decir no hay disolvente orgánico presente. En otra realización preferida de la invención, el polímero catiónico está en forma de una dispersión, donde el polímero catiónico se dispersa en agua como único disolvente o en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico. Se prefiere especialmente que la dispersión de polímero catiónico de acuerdo con la invención esté sustancialmente libre de aceite.
- En una realización preferida, el contenido del polímero catiónico de acuerdo con la invención en la solución, dispersión, emulsión o suspensión es como máximo de 50 % en peso, más preferentemente como máximo 40 % en peso, incluso más preferentemente como máximo 30 % en peso, lo más preferentemente como máximo 20 % en peso y en particular como máximo 10 % en peso en función del peso total de la solución, dispersión, emulsión o suspensión.
- Los disolventes orgánicos adecuados son, preferentemente, alcoholes de peso molecular bajo (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etc.), éteres de bajo peso molecular (por ejemplo, éter dimetilico, éter dietílico, éter di-n-propílico, éter diisopropílico etc.), cetonas de bajo peso molecular (por ejemplo, acetona, butan-2-ona, pentan-2-ona, pentan-3-ona, etc.), hidrocarburos de bajo peso molecular (por ejemplo, n-pentano, n-hexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, etc.) o hidrocarburos de bajo peso molecular halogenados (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, etc.) o mezclas de los mismos.
- Cuando se emplea el polímero catiónico en forma de una dispersión polimérica, la dispersión de polímero catiónico, que está preferentemente sustancialmente libre de aceite, preferentemente tiene una densidad de al menos 500 kg/m³, más preferentemente de al menos 600 kg/m³, incluso más preferentemente de al menos 700 kg/m³, lo más preferentemente de al menos 800 kg/m³, y en particular de al menos 1.000 kg/m³. Más preferentemente, la dispersión de polímero catiónico, que está preferentemente sustancialmente libre de aceite, tiene una densidad de 550 a 2.000 kg/m³, más preferentemente de 650 a 1.800 kg/m³, incluso más preferentemente de 750 a 1.600 kg/m³, más preferentemente de 850 a 1.400 kg/m³, y en particular de 950 a 1.200 kg/m³.
- En una realización preferida, la viscosidad del producto de la dispersión de polímero catiónico de acuerdo con la invención, que está preferentemente sustancialmente libre de aceite, es de al menos 2000 mPa.s, más preferentemente al menos 4.000 mPa.s, incluso más preferentemente al menos 6000 mPa.s, más preferentemente al menos 7.000 mPa.s, y en particular al menos 10.000 mPa.s. En otra realización preferida, la dispersión de polímero catiónico de acuerdo con la invención, que está preferentemente sustancialmente libre de aceite, tiene una viscosidad del producto de 1.000 a 20.000 mPa.s, más preferentemente de 3.000 a 18.000 mPa.s, incluso más preferentemente de 5.000 a 15.000 mPa.s, lo más preferentemente de 8.000 a 12.000 mPa.s, y en particular de 9.000 a 11.000 mPa.s.
- Cuando se emplea el polímero catiónico en forma de una solución polimérica, la solución de polímero catiónico tiene preferentemente una densidad de al menos 500 kg/m³, más preferentemente de al menos 600 kg/m³, incluso más preferentemente de al menos 700 kg/m³, lo más preferentemente de al menos 800 kg/m³, y en particular de al menos 1.000 kg/m³. Más preferentemente, la solución de polímero catiónico tiene una densidad de 550 a 2.000 kg/m³, más preferentemente de 650 a 1.800 kg/m³, incluso más preferentemente de 750 a 1.600 kg/m³, lo más preferentemente de 850 a 1.400 kg/m³, y en particular de 950 a 1.100 kg/m³.
- En una realización preferida, la viscosidad del producto de la solución de polímero catiónico es de al menos 200 mPa.s, más preferentemente al menos 400 mPa.s, incluso más preferentemente al menos 800 mPa.s, lo más preferentemente al menos 1.500 mPa.s, y en particular al menos 2.000 mPa.s. En otra realización preferida, la solución de polímero catiónico tiene una viscosidad del producto de 300 a 3.000 mPa.s, más preferentemente de 500 a 2.750 mPa.s, incluso más preferentemente de 1.000 a 2.500 mPa.s, lo más preferentemente de 1.500 a 2.250 mPa.s, y en particular de 1.900 a 2.100 mPa.s.
- Cuando se emplea el polímero catiónico en forma de una emulsión polimérica, la emulsión de polímero catiónico tiene preferentemente una densidad de al menos 500 kg/m³, más preferentemente de al menos 600 kg/m³, incluso más preferentemente de al menos 700 kg/m³, lo más preferentemente de al menos 800 kg/m³, y en particular de al menos 1.000 kg/m³. Más preferentemente, la emulsión de polímero catiónico tiene una densidad de 550 a 2.000 kg/m³, más preferentemente de 650 a 1.800 kg/m³, incluso más preferentemente de 750 a 1.600 kg/m³, lo más preferentemente de 850 a 1.400 kg/m³, y en particular de 950 a 1.100 kg/m³.
- En una realización preferida, la viscosidad del producto de la emulsión de polímero catiónico es de al menos 1.000 mPa.s, más preferentemente al menos 1.300 mPa.s, incluso más preferentemente al menos 1.500 mPa.s, lo más preferentemente al menos 1.700 mPa.s, y en particular al menos 1.900 mPa.s. En otra realización preferida, la emulsión de polímero catiónico tiene una viscosidad del producto de 1.000 a 3.500 mPa.s, más preferentemente de 1.200 a 3.250 mPa.s, incluso más preferentemente de 1.400 a 3.000 mPa.s, lo más preferentemente de 1.600 a 2.700 mPa.s, y en particular de 1.800 a 2.200 mPa.s.

El polímero catiónico de acuerdo con la invención también puede ser un sólido, es decir, en forma de partículas, tal como en forma de granulados, pellas o polvos.

Preferentemente, el granulado de polímero catiónico tiene una densidad aparente de al menos 100 kg/m^3 , más preferentemente de al menos 250 kg/m^3 , incluso más preferentemente de al menos 400 kg/m^3 , lo más preferentemente de al menos 500 kg/m^3 , y en particular de al menos 600 kg/m^3 . Más preferentemente, el granulado de polímero catiónico tiene una densidad aparente de 100 a 1.000 kg/m^3 , más preferentemente de 200 a 900 kg/m^3 , incluso más preferentemente de 300 a 800 kg/m^3 , lo más preferentemente de 450 a 700 kg/m^3 , y en particular de 550 a 675 kg/m^3 .

Preferentemente, las partículas sólidas de polímero catiónico (es decir, gránulos, pellas, partículas en polvo, etc.) tienen un diámetro medio de $\leq 10.000 \mu\text{m}$, preferentemente de $\leq 5.000 \mu\text{m}$, más preferentemente de $\leq 3.000 \mu\text{m}$, aún más preferentemente de $\leq 2.000 \mu\text{m}$, y en particular de $\geq 1.000 \mu\text{m}$. Más preferentemente, las partículas de polímero catiónico de acuerdo con la invención tienen un diámetro promedio de 100 a $5.000 \mu\text{m}$, preferentemente de 100 a $4.000 \mu\text{m}$, más preferentemente de 100 a $3.000 \mu\text{m}$, aún más preferentemente de 100 a $2.000 \mu\text{m}$ y en particular de 100 a $1000 \mu\text{m}$.

El polímero catiónico en la forma de una solución, dispersión, emulsión, suspensión, granulado, pellas o polvo está, preferentemente, dispersado, emulsionado, suspendido, disuelto o diluido en un disolvente adecuado tal como agua, un disolvente orgánico, una mezcla de agua con al menos un disolvente orgánico, o una mezcla de al menos dos disolventes orgánicos, antes de su adición al material celulósico.

El método de acuerdo con la invención es adecuado para la fabricación de papel o de cartón. Preferentemente, el papel o cartón tiene un peso del área inferior a 150 g/m^2 , de 150 g/m^2 a 600 g/m^2 o de más de 600 g/m^2 . En una realización preferida, el peso del área está dentro del intervalo de $70 \pm 35 \text{ g/m}^2$, más preferentemente $70 \pm 30 \text{ g/m}^2$, aún más preferentemente $70 \pm 25 \text{ g/m}^2$, todavía más preferentemente $70 \pm 20 \text{ g/m}^2$, lo más preferentemente $70 \pm 15 \text{ g/m}^2$ y en particular $70 \pm 10 \text{ g/m}^2$. En otra realización preferida, el peso del área está dentro del intervalo de $150 \pm 50 \text{ g/m}^2$, más preferentemente $150 \pm 45 \text{ g/m}^2$, aún más preferentemente $150 \pm 40 \text{ g/m}^2$, todavía más preferentemente $150 \pm 35 \text{ g/m}^2$, lo más preferentemente $150 \pm 30 \text{ g/m}^2$ y en particular $150 \pm 25 \text{ g/m}^2$.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al uso del polímero catiónico como se ha definido anteriormente en el método para la fabricación de papel, cartón o cartoncillo como se ha descrito con detalle anteriormente, es decir, el uso de al menos una porción del polímero catiónico durante la pulpación del material celulósico en la etapa (a). El material celulósico reducido a pulpa obtenido de esta manera puede someterse a etapas adicionales del proceso, por ejemplo, a las etapas (b) a (f), antes de su suministro a la máquina de papel en la etapa (g).

Ejemplos

Se usaron los polímeros catiónicos P-1 a P-4 que tienen las propiedades siguientes:

	Composición de (co)monómero		Estado	Densidad	Sustancia activa	Viscosidad de la sal
P-1	DIMAPA-Cuat., 56 % en peso	acrilamida, 44 % en peso	gránulos	0,6	~90 % en peso	350-700
P-2	DIMAPA-Cuat., 80 % en peso	acrilamida, 20 % en peso	Emulsión de a/ac	1,03	40,5 % en peso	120-230
P-3	DIMAPA-Cuat., 100 % en peso	-	Emulsión de a/ac	1,03	42,1 % en peso	80-120
P-4	ADAME-Cuat., 70 % en peso	acrilamida, 30 % en peso	gránulos	0,6	~90 % en peso	700-1.400

P-1 y P-4 se sintetizaron a partir de una dispersión acuosa que contiene los monómeros. P-2 y P-3 se sintetizaron a partir de una dispersión de monómero de agua en aceite que contiene agua, alcano $\text{C}_{16}\text{-C}_{20}$, emulsionante y monómeros. La polimerización por radicales se inició mediante la adición de un iniciador. P-4 se polimerizó en presencia de 10 % en peso de P-1 como dispersante polimérico catiónico.

La viscosidad de la sal de P-1 a P-4 se midió de acuerdo con el siguiente procedimiento general: se preparó una mezcla acuosa que contiene 0,9 % en peso de polímero basado en el contenido de polímero activo. 30 g de dicha mezcla acuosa se diluyeron mediante la adición de una solución de 30 g de cloruro sódico en 270 ml de agua. La mezcla global se agitó durante 30 minutos. La temperatura se ajustó a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y la mezcla se dejó en reposo durante 5 minutos. Posteriormente, un husillo n.º 1 se sumergió lentamente en la mezcla y la viscosidad se midió a 10 Upm, siempre que el valor fuera constante durante 1 minuto. Las burbujas de aire en el husillo se evitaron estrictamente.

Ejemplo 1

El material de reciclaje que consiste en 50 % de papel residual almacenado en departamento y 50 % de papel residual mezclado se redujo a pulpa en presencia de un polímero catiónico. La consistencia de la madre del material celulósico durante la pulpación fue del 4,2 %. Después de la pulpación, el material celulósico reducido a pulpa se diluyó con agua blanca a 1,0 %. A continuación, se utilizó la madre diluida del material celulósico reducido a pulpa para la preparación de hojas de papel.

La siguiente tabla indica el polímero catiónico empleado y su concentración durante la etapa de pulpación:

Muestra	Concentración [g/tonelada métrica]	Polímero catiónico		
		(cationicidad) [estado]	Monómero no iónico	Monómero catiónico
Comp. 1	---	---	---	---
Muestra 2	1.000	P-1	acrilamida	DIMAPA-Cuat.
Muestra 3	1.500			
Muestra 4	2.000			
Muestra 5	2.500	P-2		DIMAPA-Cuat.
Muestra 6	3.750			
Muestra 7	5.000			
Muestra 8	2.500	P-3	---	DIMAPA-Cuat.
Muestra 9	3.750			
Muestra 10	5.000			

Se determinó el valor de la DQO del agua drenada y se midió el valor de Scott Bond, la longitud de la tensión y la presión de rotura de las hojas de papel fabricadas. Los resultados de las mediciones para la muestra comparativa 1 y las muestras 2 a 10 se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Polímero	DQO [mg/l]	Scott Bond [mJ]	Longitud de la tensión [N]	Presión de rotura [kPa]
Comp. 1	-	3.930	32,0	31,9	24,0
Muestra 2		3.648	33,2	31,2	34,2
Muestra 3	P-1	3.544	36,0	32,8	29,8
Muestra 4		3.461	38,0	28,3	22,2
Muestra 5	P-2	3.354	35,0	31,3	27,8
Muestra 6		3.345	31,0	26,4	31,2
Muestra 7		3.272	32,0	30,0	17,0
Muestra 8	P-3	3.369	36,0	28,2	30,3
Muestra 9		3.295	31,0	26,0	23,0
Muestra 10		3.164	31,0	27,0	22,0

Los resultados del Ejemplo 1 también se muestran en las figuras 1 a 4.

Como puede verse en el ejemplo 1, los mejores resultados se pueden lograr con el polímero catiónico P-1. El valor de Scott Bond se ha mejorado en un 12 % y la presión de rotura se mejora en un 24 % en comparación con el valor del blanco de la muestra comparativa 1. La dosis óptima para P-1 es de aproximadamente 1.500 g/tonelada métrica. Cuando la dosis se incrementa aún más hasta aproximadamente 2.000 g/tonelada métrica, la resistencia del papel disminuye sustancialmente. Las mejoras también se pueden lograr con los polímeros catiónicos P-2 y P-3, aunque el efecto no es tan drástico como con el polímero P-1. Aquí, la dosis óptima es de aproximadamente 2.500 g/tonelada métrica. La demanda química de oxígeno puede reducirse con los tres polímeros, mientras que el efecto es más pronunciado con los polímeros emulsionados (P-2 y P-3).

Ejemplo 2

El material de reciclaje que consiste en 100 % de papel residual almacenado en departamento se redujo a pulpa en presencia de un polímero catiónico. La consistencia de la madre del material celulósico durante la pulpación fue del

4,3 %.

Después de la pulpación, el material celulósico reducido a pulpa se diluyó con agua blanca a 1,0 %. La madre diluida del material celulósico reducido a pulpa se sometió después a cizalladura durante 15 segundos con un batido de mano. El material celulósico resultante se usó después para la preparación de hojas de papel.

El valor de la DQO y la turbidez del agua de drenaje se determinaron inmediatamente después de recoger el agua drenada y 24 horas después de la recolección. Adicionalmente, se midieron el valor de Scott Bond (TAPPI T 833 pm-94) y la presión de rotura (= resistencia al estallido de Mullen; TAPPI 403os-76; ASTM D774) de las hojas de papel fabricadas.

La siguiente tabla indica el polímero catiónico usado y su concentración durante la etapa de pulpación:

Muestra	Concentración [g/tonelada métrica]	Polímero catiónico		
		(cationicidad) [estado]	Monómero no iónico	Monómero catiónico
Comp. 11	---	---	---	---
Muestra 12	1.000	P-1	acrilamida	DIMAPA-Cuat.
Muestra 13	1.500			
Muestra 14	2.000			
Muestra 15	1.000	P-4 comparativo	acrilamida	ADAME-Cuat.
Muestra 16	1.500			
Muestra 17	2.000			

Los resultados de las mediciones para la muestra comparativa 11 y las muestras 12 a 17 se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Polímero	DQO [mg/l]	DQO tras 24 h [mg/l]	Turbidez	Scott Bond [mJ]	Longitud de la tensión [N]	Presión de rotura [kPa]
Comp. 11	---	6,112	6,025	911.0	34	47	118
Muestra 12	P-1	5,989	5,792	154.0	40	52	112
Muestra 13		5,830	4,683	88.5	44	52	132
Muestra 14		5,823	4,666	58.9	43	48	98
Muestra 15	P-4 comparativo	6,161	5,691	425.0	40	46	126
Muestra 16		6,067	5,521	249.0	40	51	118
Muestra 17		5,705	5,021	118.0	39	51	115

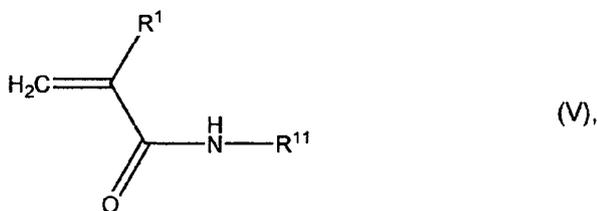
Los resultados del Ejemplo 2 también se muestran en las figuras 5 a 9.

Como puede verse a partir del ejemplo 2, la dosis óptima para P-1 y P-4 es de aproximadamente 1.500 g/tonelada métrica. Ambos polímeros mejoran el valor de Scott Bond, la longitud de la tensión y la presión de rotura en comparación con el valor del blanco de la muestra comparativa 11. La demanda química de oxígeno y la turbidez también pueden reducirse con ambos polímeros. Al comparar P-1 con P-4, se hace evidente que P-1 (derivado de DIMAPA-Cuat.) es superior con respecto a P-4 (derivado de ADAME-Cuat.).

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar papel o cartón, que comprende las etapas de

- 5 (a) pulpación de un material celulósico procedente de residuos de papel recuperado, en presencia de un polímero catiónico que se deriva de monómeros de acuerdo con la fórmula general (V),



10 donde

R¹ representa -H o -CH₃, y
 R¹¹ representa alquileo C₂-C₆-N⁺(alquilo C₁-C₃)₃X⁻, donde X⁻ es Cl⁻, Br⁻ o SO₄²⁻; y

- 15 (g) suministro del material celulósico a una máquina de papel.

2. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en la etapa (a) el polímero catiónico está presente en una cantidad de al menos 100 g/tonelada métrica en función de la cantidad total de la composición que contiene el material celulósico.

20 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde en la etapa (a) el material celulósico tiene una consistencia de la pasta madre dentro del intervalo de 3,0 a 6,0 %.

4. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde

- 25 - la pulpación mecánica del material celulósico se realiza exponiendo el material celulósico a fuerza de cizalladura; y/o
 - la pulpación química del material celulósico se realiza en presencia de agua, sulfuro sódico, hidróxido sódico, ácido sulfuroso y/o bisulfito sódico; y/o
 30 - la pulpación semiquímica del material celulósico se realiza en presencia de sulfuro sódico, hidróxido sódico, ácido sulfuroso y/o bisulfito sódico, mientras que el material celulósico se expone a fuerza de cizalladura.

5. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende la etapa de

- 35 (c) mezclar el material celulósico en un vaso de reacción donde los aditivos tales como colorantes, cargas y agentes de encolado se añaden al material celulósico reducido a pulpa; y/o
 (d) blanquear el material celulósico; y/o
 (e) refinar el material celulósico; y/o
 40 (f) cribar y/o limpiar el material celulósico.

6. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un 50 % en peso del polímero catiónico, que está presente durante la etapa (a), aún está presente en la etapa (g).

45 7. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero catiónico tiene un peso molecular promedio en peso P_m de al menos al menos 100.000 g/mol.

8. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero catiónico comprende unidades de monómero no iónico derivadas de acrilamida o metacrilamida.

50 9. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero catiónico comprende unidades de monómero catiónico derivadas de N,N-dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada.

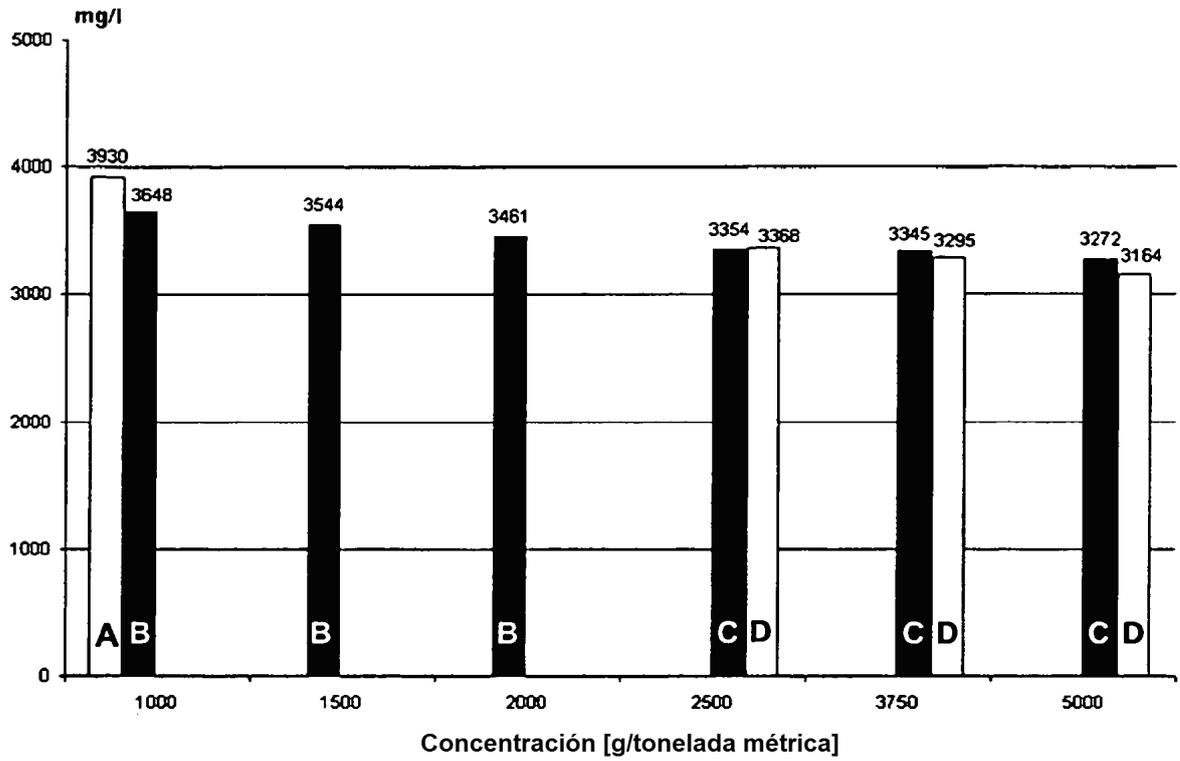
10. El método acuerdo con la reivindicación 8 o 9, donde el polímero catiónico tiene un contenido de unidades de monómero catiónico dentro del intervalo de 10-100 % en peso basado en el peso total del polímero catiónico.

55 11. El método acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde un segundo polímero catiónico se añade al material celulósico en la máquina de papel.

12. Uso de un polímero catiónico en un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 u 11.

13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, donde el polímero catiónico se define como en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.

Figura 1: DQO



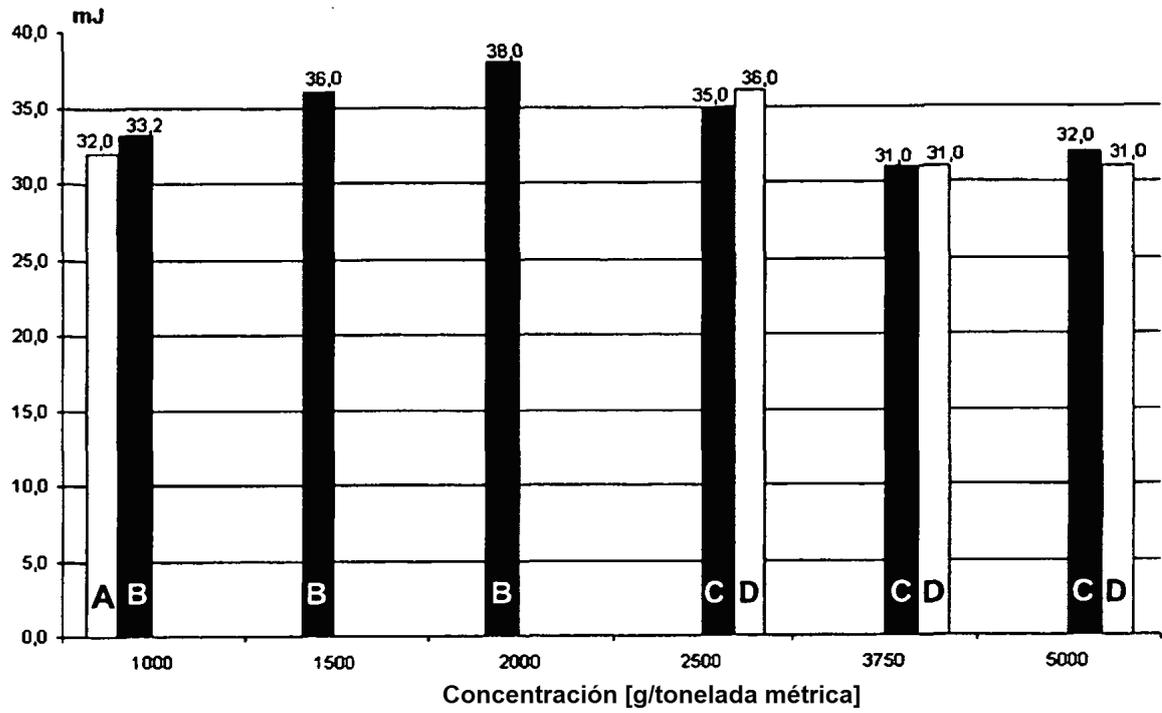
A: Comp.

B: P-1

C: P-2

D: P-3

Figura 2: Scott Bond



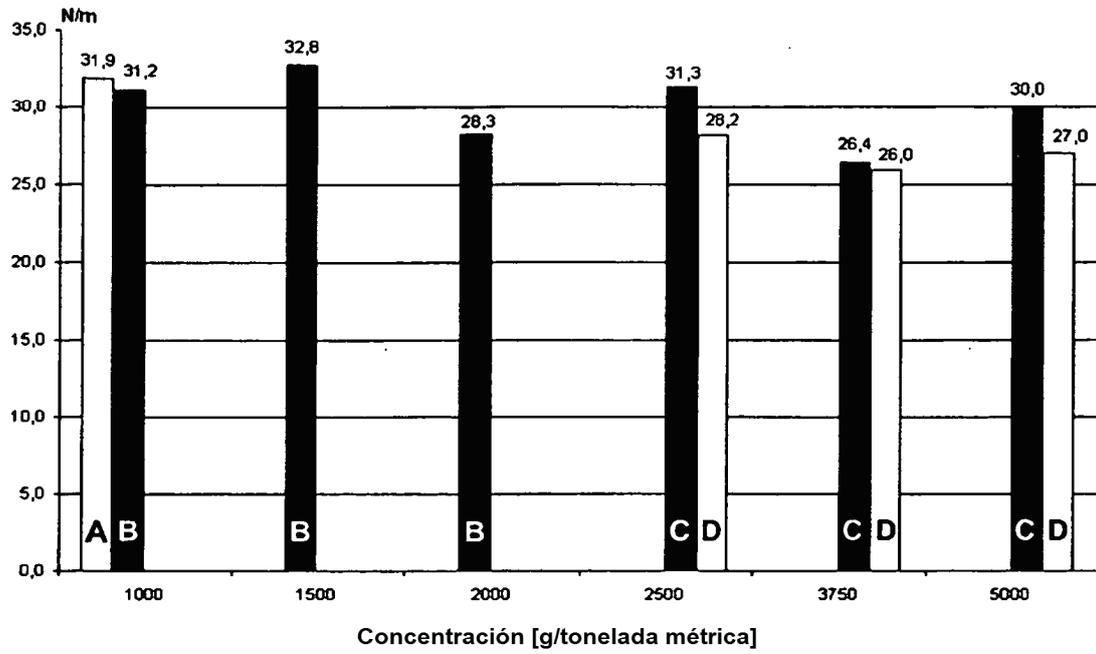
A: Comp.

B: P-1

C: P-2

D: P-3

Figura 3: Longitud de la tensión



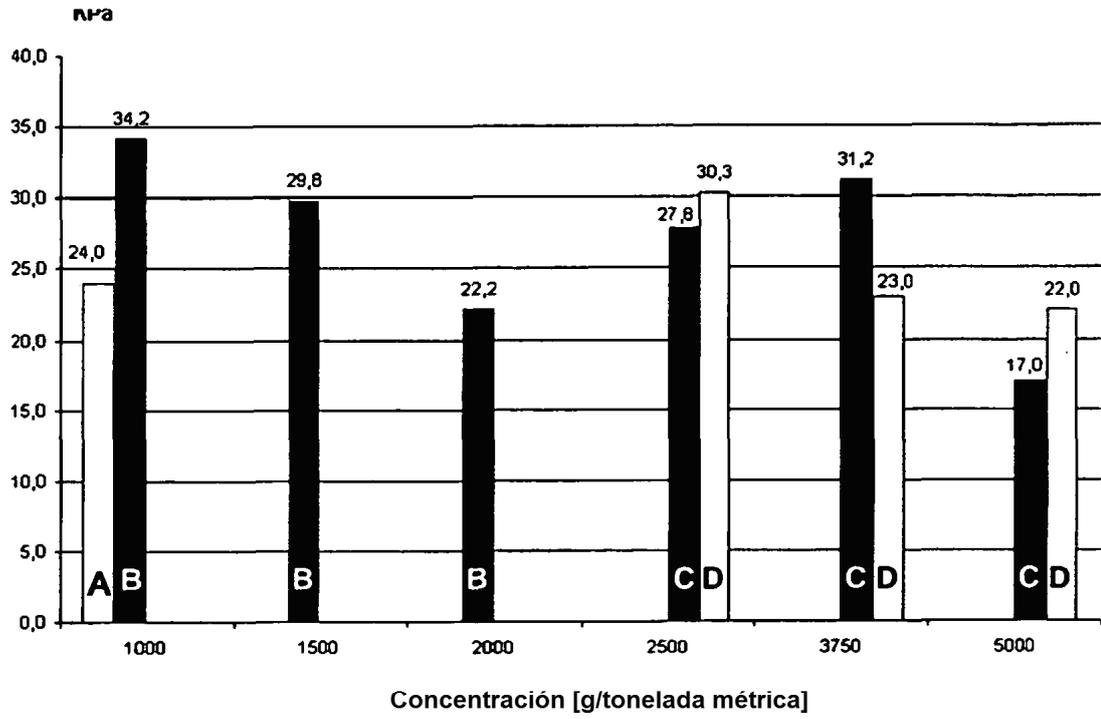
A: Comp.

B: P-1

C: P-2

D: P-3

Figura 4: Presión de rotura



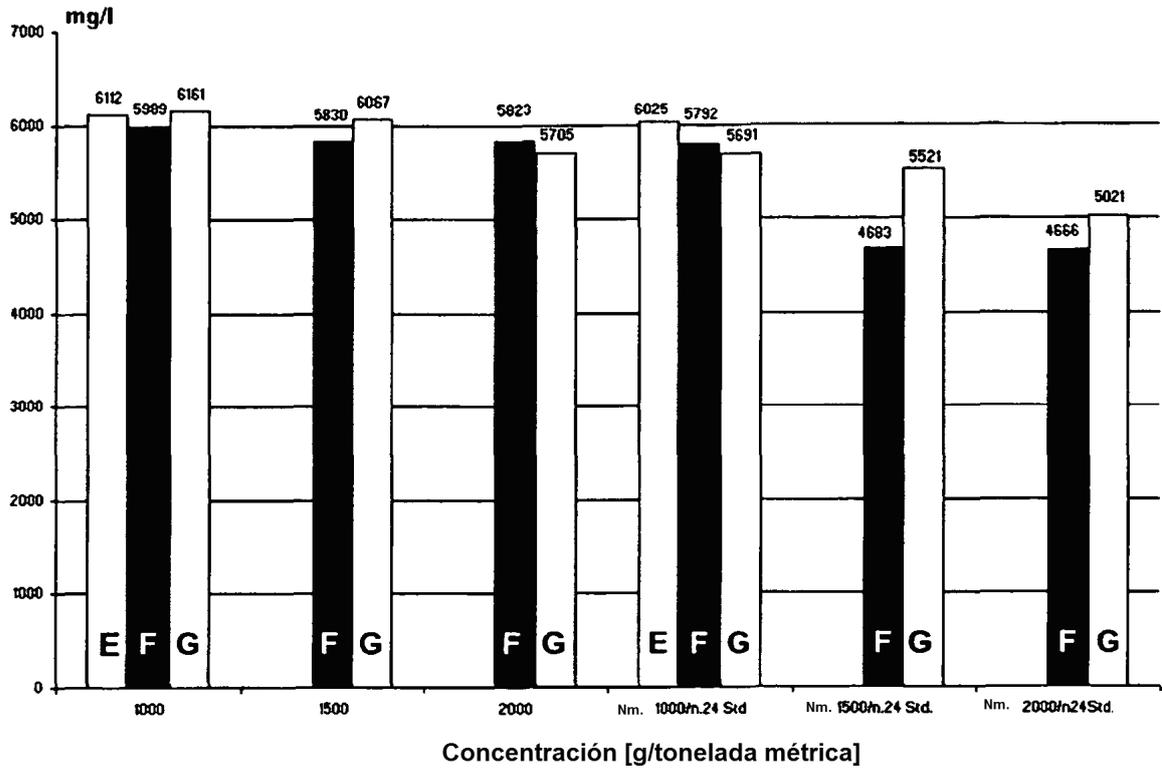
A: Comp.

B: P-1

C: P-2

D: P-3

Figura 5: DQO

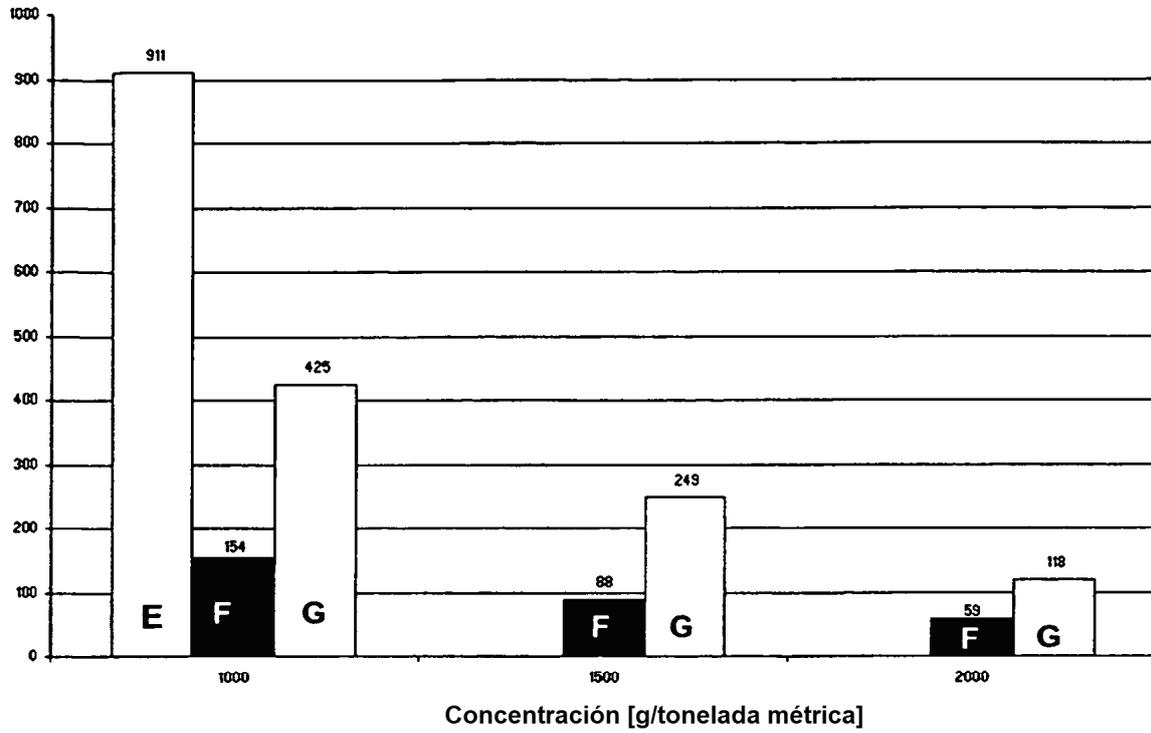


E: Comp.

F: P-1

G: P-4

Figura 6: Turbidez

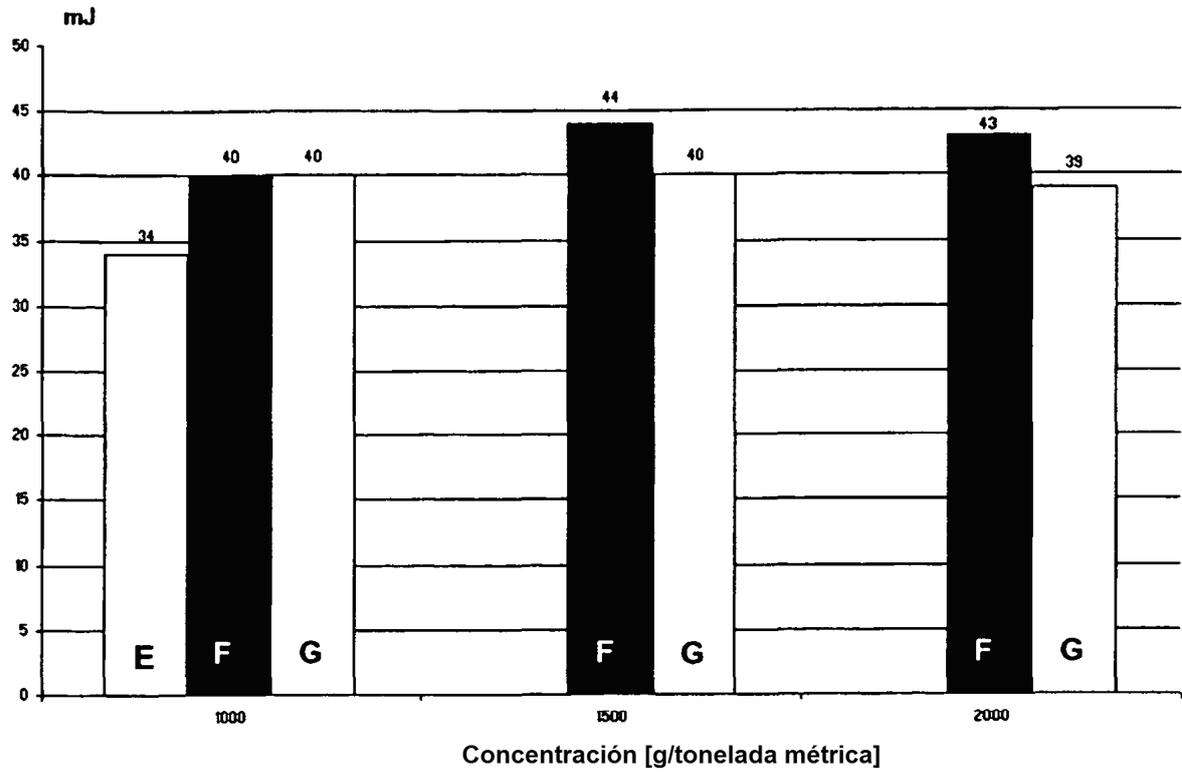


E: Comp.

F: P-1

G: P-4

Figura 7: Scott Bond

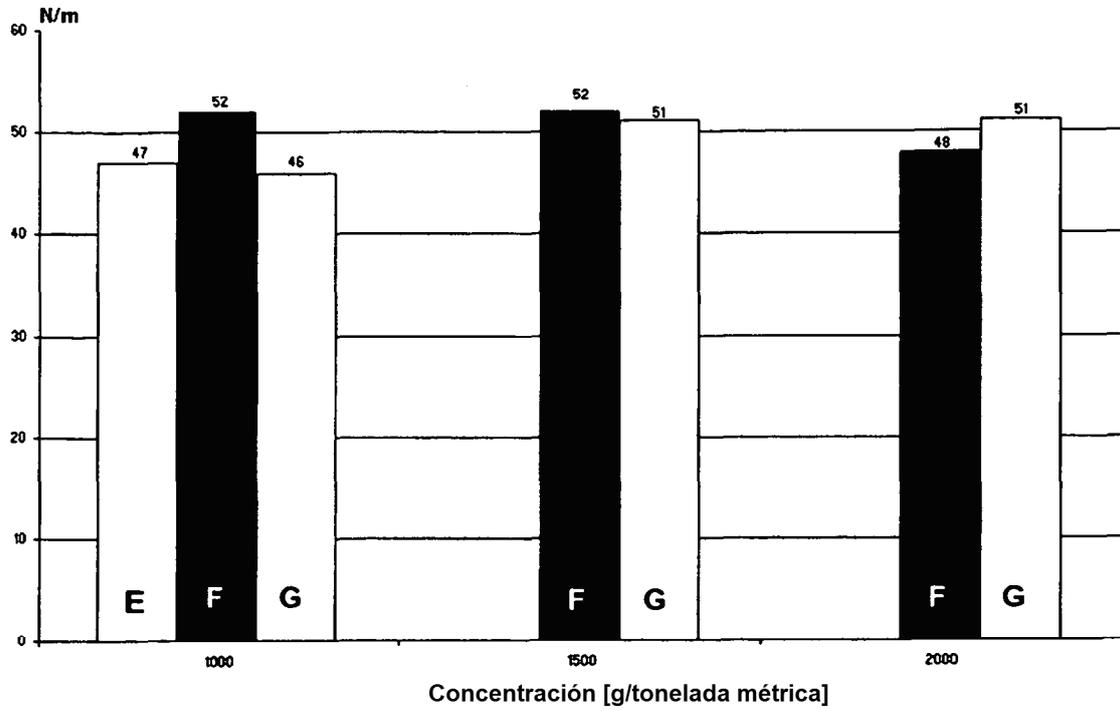


E: Comp.

F: P-1

G: P-4

Figura 8: Longitud de la tensión

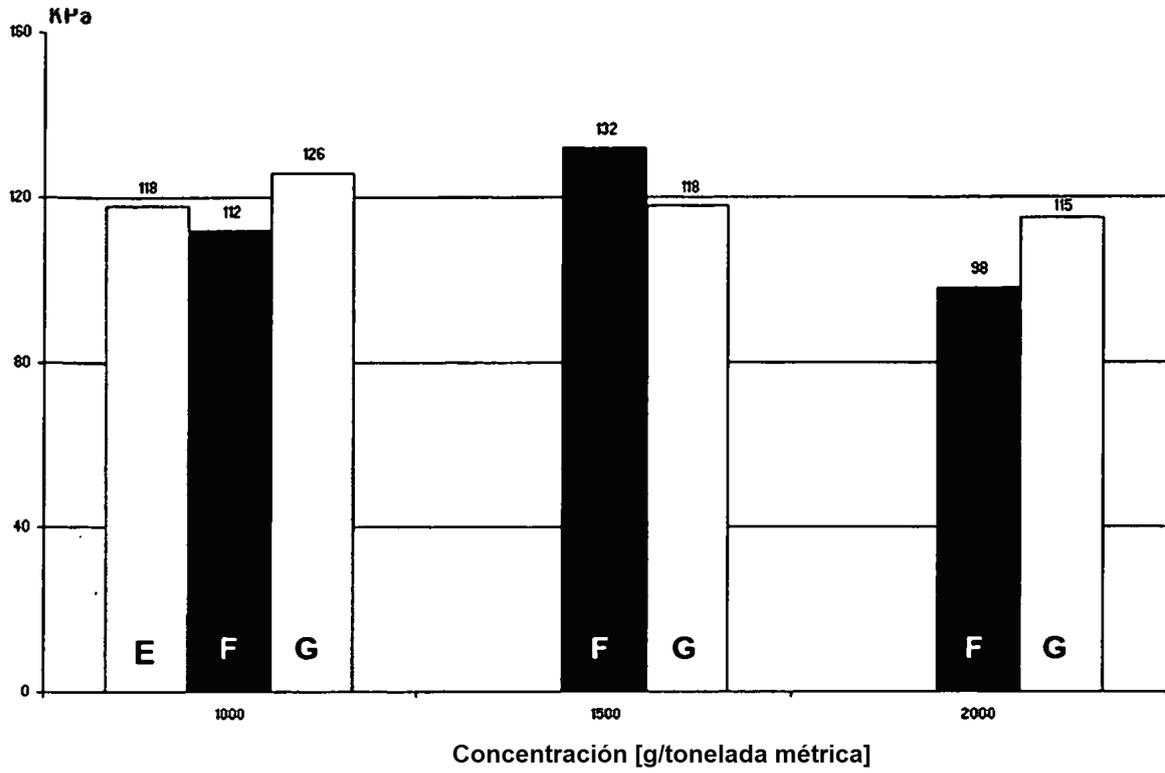


E: Comp.

F: P-1

G: P-4

Figura 9: Presión de rotura



E: Comp.

F: P-1

G: P-4