

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 978**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/36** (2006.01)

**D21H 17/28** (2006.01)

**D21H 17/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2011 PCT/EP2011/004253**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12025228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11758382 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2609250**

54 Título: **Método para aumentar las ventajas del almidón en material celulósico convertido en pulpa en la producción de papel y cartón**

30 Prioridad:

**06.01.2011 EP 11000063**  
**25.08.2010 EP 10008834**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.12.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAPSCH, LUDWIG;**  
**MC GREGOR, CHRISTOPHER JOHN y**  
**MALLARD DE LA VARENDE, JEAN VICTOR**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 594 978 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

Método para aumentar las ventajas del almidón en material celulósico convertido en pulpa en la producción de papel y cartón

5

**Campo de la invención**

La invención se refiere a un método para fabricar papel o cartón a partir de material celulósico convertido en pulpa, preferentemente convertido de nuevo en pulpa. El método aumenta el beneficio del almidón en el material celulósico convertido en pulpa, preferentemente convertido de nuevo en pulpa en la fabricación de papel o cartón (a) convirtiendo en pulpa un material celulósico que contiene un almidón, (b) tratando el material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas, preferentemente en el área de pasta espesa, y (h) añadiendo un polímero iónico y un polímero iónico auxiliar al material celulósico; donde el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente de al menos un 5 % en moles, donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de unidades monoméricas; donde el polímero iónico comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de (met)acrilato de N,N,N-trialquilamonioalquilo, (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonio o haluro de dialildialquilamonio; y donde el polímero iónico auxiliar comprende unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonio o cloruro de dialildimetilamonio.

10

15

20

**Antecedentes de la técnica anterior**

La fabricación de papel está entre las industrias más intensivas de agua. En el transcurso del proceso de fabricación de papel, en diversas etapas se añaden cantidades sustanciales de agua y soluciones acuosas a las fibras celulósicas (corriente de flujo entrante) y se separan de las mismas, respectivamente (corriente efluente). Típicamente, en el transcurso del proceso, una suspensión acuosa relativamente concentrada de material celulósico, la denominada "pasta espesa", se diluye por la adición de agua, produciendo en consecuencia una suspensión acuosa relativamente diluida de material celulósico, la denominada "pasta fina".

25

30

35

Como resultado de la preocupación creciente por la pureza de los recursos hídricos y en respuesta a las presiones gubernamentales crecientes para mantener la calidad de estos recursos hídricos, la industria de papel ha requerido investigar e implementar métodos para reducir los contaminantes químicos contenidos en sus corrientes de aguas efluentes. El peligro de la contaminación química en el agua se debe a la capacidad de los constituyentes orgánicos de las corrientes efluentes de los molinos de papel de unir oxígeno disuelto contenido en el agua. Este enlace, ya sea por reacción química o interacción química sencilla, previene la utilización de oxígeno disuelto por la vida acuática. El efecto de este enlace se denomina comúnmente demanda química de oxígeno (COD).

40

Se sabe bien que cuanto mayor sea la COD del agua residual a tratarse, más ineficaces, poco fiables y más caros son estos procesos.

45

Debido a la importancia de mantener niveles adecuados de oxígeno disuelto en las corrientes de agua, diversas agencias gubernamentales han establecido directrices y procedimientos de ensayo para medir la COD de las corrientes efluentes de los molinos de papel que entran a los ríos y lagos. Se han implementado diversos procesos para mejorar la calidad del agua descargada. Entre los procesos propuestos están (1) evaporación seguida de incineración, (2) tratamiento químico para volver los constituyentes orgánicos en el efluente inofensivos, (3) tratamiento biológico y aireación del efluente recolectado en tanques de retención, y (4) oxidación de los constituyentes químicos en condiciones restrictivas.

50

55

El documento WO 01/36740 desvela procesos de fabricación de papel usando composiciones de enzimas y polímeros. Las composiciones de polímeros contienen típicamente almidón, es decir se añade almidón reciente al sistema. La referencia es completamente silente en el reciclaje del almidón que se origina a partir del papel residual. Puede añadirse un biocida a la pulpa o a la pulpa tratada. Por ejemplo, puede añadirse un biocida a la pulpa tratada en una caja de mezcla después de que la pulpa se haya tratado con la enzima y el polímero catiónico. La enseñanza de la referencia se centra en la utilización de enzimas. Es bien sabido que algunos biocidas interfieren con las enzimas. La referencia no requiere la presencia de biocida, sino simplemente divulga esto como una opción a usarse en formas convencionales para la fabricación de papel. No existe ningún indicio en la referencia de que la degradación del almidón pueda prevenirse mediante la adición de biocida, y mucho menos que el almidón de esta manera no degradado pueda volver a fijarse a las fibras de celulosa por medio de polímeros iónicos.

60

A partir del documento EP 0 361 736 se conocen composiciones que contienen un almidón y un agente floculante destinados para el uso en una pasta de papel o cartón.

65

El documento US 2006/289139 desvela un método para mejorar la retención y el drenaje en un proceso de fabricación de papel. El método proporciona la adición de un polímero asociativo, almidón o un derivado de almidón y opcionalmente un material silíceo a la suspensión de fabricación de papel.

El documento WO 2005/042843 y el documento US 2005/155731 desvelan un proceso de fabricación de papel, en el que se añade un primer agente de fuerza a una suspensión madre que contiene pulpa y opcionalmente otros aditivos antes de que se forme en un tejido en el extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel. La tela después se forma y se procesa en papel. Se aplica después un segundo agente de fuerza a la superficie del papel.  
 5 Los agentes de fuerza pueden seleccionarse para tener carga opuesta.

El documento DE 24 33 325 se refiere a la producción de papel duro y cartulina en un proceso donde el agua se recicla y usando como medios adicionales en las etapas iniciales del proceso, aquellos que se obtienen mezclando silicatos alcalinos y fluorosilicatos alcalinos en presencia de carbonatos alcalinos o bicarbonatos y/o fluoruros alcalinos o sales alcalinas con un anión polar fuerte y/o compuestos polihidroxi orgánicos.  
 10

El documento WO 2006/060784 desvela una tinta de impresión acuosa y una composición de recubrimiento que contiene colorante, uno o más almidones de alto peso molecular y uno o más polímeros o co-polímeros acrílicos solubles en agua.  
 15

El documento WO 2009/059888 se refiere a productos de fibras que comprenden en su cuerpo al menos un 20 % en peso de fibras de celulosa y cantidades adecuadas de un ácido y un ayudante de retención catiónica para el ácido, que puede marcarse por medio de un haz láser.

El documento WO 2006/014426 se refiere a la técnica de la fabricación de papel y, en particular, a la fabricación de papel de aislamiento frente a tener una reducción o inhibición mejorada en el crecimiento de moho y/u hongos.  
 20

El documento US 2004/171719 desvela una composición de almidón que se produce cocinando un almidón y combinando el almidón cocinado con un polímero, conteniendo el polímero grupos aniónicos o grupos aniónicos potenciales. Otra composición de almidón se fabrica combinando un almidón con un polímero, conteniendo el polímero grupos aniónicos o grupos aniónicos potenciales, y cocinando el almidón y la composición polimérica combinados. Una composición de almidón seco, adecuada para formar un aditivo para pasta de papel, incluye un almidón y un polímero que contiene grupos aniónicos o grupos aniónicos potenciales.  
 25

Estos procesos, sin embargo, no son satisfactorios en cada aspecto y de esta manera, existe una demanda de un método para fabricar papel, cartón o cartulina que reduzca la COD del agua residual que se produce en las etapas individuales del proceso de fabricación de papel incluyendo las etapas tempranas.  
 30

El almidón, particularmente almidón no iónico, aniónico, catiónico y/o nativo, que se libera en el extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel por la conversión de pulpa de papel residual o roto no se fija a la fibra excepto a través de la retención natural y no contribuye usualmente a los parámetros de resistencia. Además, la degradación del almidón usualmente a través de actividad microbiológica provoca un aumento en la demanda biológica de oxígeno (BOD) y la conductividad eléctrica y una reducción en el pH debido a la creación de ácidos orgánicos en el sistema de la máquina de fabricación de papel. Esto da lugar a la deposición, la necesidad aumentada de programas de control microbiológicos, mayores usos de nuevo almidón interno o superficial para alcanzar objetivos de resistencia e incluso hasta productividad reducida de la máquina. La BOD contribuye a la COD y da problemas en alcanzar los objetivos de consentimiento de la planta efluente.  
 35  
 40

Para la producción de papeles finos no recubiertos y recubiertos sin madera se aplican hasta 40 kg de almidón por tonelada de papel. El papel de envasado hecho de papel 100 % recuperado solamente puede producirse económicamente y en la calidad requerida al añadir productos de almidón biosintéticos rentables. Por lo tanto, estos papeles se producen con un consumo de almidón promedio de 40 kg t<sup>-1</sup>, principalmente por aplicación de superficie. Se aplican 25 kg t<sup>-1</sup> adicionales como un adhesivo en la planta de conversión. Esto significa que una alta cantidad de almidón se devuelve típicamente al proceso de producción a través de papeles recuperados, donde convencionalmente casi no se retiene en la hoja de papel. Por lo tanto, esta cantidad de almidón descontrolada da lugar a una carga considerable en el circuito de agua blanca (niveles de COD usuales de 5.000 a 30.000 mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>) y finalmente también en el agua residual (para comparación, H Holik, Handbook of paper and board, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1a ed, 2006, Capítulo 3.4.3).  
 45  
 50

De esta manera, existe una demanda de un método para fabricar papel, cartón o cartulina que supere estas desventajas de la técnica anterior.  
 55

### Sumario de la invención

La invención se refiere a un método para fabricar papel, cartón o cartulina que comprende las etapas de:  
 60

(a) convertir en pulpa un material celulósico que contiene un almidón;

(b) tratar el material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas, preferentemente en el área de pasta espesa, preferentemente de esta manera previniendo la degradación microbiana de al menos una porción del almidón; y  
 65

(h) añadir un polímero iónico y un polímero iónico auxiliar al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %; o preferentemente en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de menor del 2,0 %;

5 donde el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente de al menos un 5 % en moles, donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas. donde el polímero iónico comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de (met)acrilato de N,N,N-trialquilamonioalquilo, (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonio o haluro de dialildialquilamonio; y donde el polímero iónico auxiliar comprende unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonio o cloruro de dialildimetilamonio.

El polímero iónico y el polímero iónico auxiliar son ambos catiónicos.

15 Preferentemente, la etapa (h) comprende las subetapas

(h<sub>1</sub>) añadir un polímero catiónico al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %; o preferentemente en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de menor del 2,0 %; y,

(h<sub>2</sub>) añadir un polímero iónico auxiliar catiónico al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos 2.0%; o preferentemente en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %; o preferentemente en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de menor del 2,0 %;

donde el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente de al menos el 5 % en moles, donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas.

Además, la invención se refiere a un método para aumentar la resistencia del papel, el cartón o la cartulina que comprende las etapas (a), (b) y (h), donde la etapa (h) puede dividirse en la subetapa (h<sub>1</sub>) y la subetapa (h<sub>2</sub>), como se describe anteriormente. A menos que se indique expresamente de otra manera, para el fin de la memoria descriptiva, cualquier referencia a la etapa (h) también independientemente de una a la otra se refiere a las subetapas (h<sub>1</sub>) y (h<sub>2</sub>). Todavía adicionalmente, la invención se refiere a un método para aumentar el drenaje de la máquina de fabricación de papel y/o la velocidad de producción que comprende las etapas (a), (b) y (h) como se describen anteriormente. Todavía además, la invención se refiere a un método para reducir la COD del efluente en el proceso de fabricación de papel que comprende las etapas (a), (b) y (h) como se describe anteriormente.

Preferentemente, la etapa (b) se lleva a cabo al menos parcialmente de manera simultánea con la etapa (a) o después de la etapa (a). Preferentemente, la etapa (h) se lleva a cabo al menos parcialmente de manera simultánea con la etapa (a) o después de la etapa (a). Preferentemente, la etapa (h) se lleva a cabo al menos parcialmente de manera simultánea con la etapa (b) o después de la etapa (b).

Se ha descubierto que el tratamiento de papel residual o roto con una cantidad suficiente de un biocida adecuado, por ejemplo un programa de biocida oxidante y/o no oxidante, durante o después de la conversión en pulpa, puede prevenir la degradación microbiológica del almidón contenido en el papel residual o roto. La fijación, preferentemente refijación, de este almidón no degradado, particularmente si es un almidón no iónico, aniónico, catiónico y/o nativo, preferentemente un almidón no iónico, aniónico, y/o nativo, a las fibras celulósicas puede lograrse por la adición de un polímero catiónico, añadido preferentemente en el área de pasta espesa, proporcionando de esta manera sólidos de agua blanca reducidos, turbidez de agua blanca reducida, retención aumentada, resistencia aumentada de la hoja y/o reducción de la COD. En una realización preferida, este efecto puede "encenderse y apagarse" es decir, cuando se emplea el polímero catiónico, el efecto se observa después de un momento, y cuando su adición se interrumpe, el efecto desaparece después de un momento. Además, se ha descubierto sorprendentemente que la reducción de almidón en el sistema debido a su (re)fijación a las fibras de celulosa por medio de polímero iónico también da lugar a una reducción de nutrientes para los microorganismos y de esta manera una reducción relativa de demanda de biocida.

## 60 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la turbidez de los materiales filtrados de los ejemplos de la invención después de tratarse con biocida y polímero catiónico (0,5, 1,0, 1,5 o 2,0 kg/tonelada métrica) y después de diluirse a una pasta fina. Para comparación también se muestra la turbidez del filtrado correspondiente sin polímero catiónico. La Figura 1 también muestra la absorbancia de dichos filtrados a 550 nm después de someterse al ensayo de yodo.

La Figura 2 muestra el impacto de la desecación del biocida y el polímero catiónico comparando el tiempo que alcanza el vacío máximo (vacío de rotura) y al comparar la diferencia entre el vacío máximo y el vacío mínimo de los ejemplos de la invención que contienen cantidades diferentes de polímero catiónico (0,5, 1,0, 1,5 o 2,0 kg/tonelada métrica) con los experimentos en blanco.

5 La Figura 3 muestra las velocidades de drenaje (tiempo para obtener 100, 200, 300 y 400 ml de filtrado) de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos después de someterse a un estudio VDT.

La Figura 4 muestra el peso completamente seco dependiendo de la cantidad del polímero catiónico añadido.

10 La Figura 5 muestra la turbidez de los filtrados de los ejemplos de la invención después de tratarse con biocida y polímero catiónico y después de diluirse a una pasta fina.

15 La Figura 6 muestra el impacto de retención total de una muestra dependiendo del contenido del polímero catiónico.

La Figura 7 muestra las velocidades de drenaje (tiempo para obtener 100, 200, 300 y 400 ml de filtrado) de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos después de someterse a un estudio VDT.

20 La Figura 8 muestra la cantidad de material celulósico recuperado después de 40 segundos de tiempo de drenaje para los ejemplos de la invención y comparativos.

La Figura 9 muestra la cantidad de agua (en %) recuperada para los ejemplos de la invención que contienen el polímero catiónico en comparación con la referencia.

25 Los resultados mostrados en las Figuras 2 - 9 se llevaron a cabo con una pasta espesa de material celulósico que contiene biocida suficiente para evitar la degradación del almidón.

La Figura 10 muestra la dosis de biocida necesaria para mantener los parámetros de proceso del proceso de fabricación de papel constantes con la adición de polímero iónico (de la invención) y sin la adición de polímero iónico (polímero).

30 La Figura 11 muestra las velocidades de drenaje (tiempo para obtener 100, 200, 300 y 400 ml de filtrado) de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos después de someterse a un estudio VDT.

### 35 Descripción detallada de la invención

El control de la actividad microbiológica en las máquinas de fabricación de papel con biocidas tanto oxidantes como no oxidantes está bien documentado. También hay una bibliografía generalizada en el uso de almidón como un auxiliar de resistencia seco y el uso de auxiliares de resistencia secos sintéticos que pueden usarse tanto en la adición de almidón aplicada tanto en el extremo húmedo como sobre la superficie de la hoja de papel o como un reemplazo completo o en parte del almidón.

45 La invención se refiere al uso combinado de un biocida eficaz, por ejemplo un programa de control microbiológico oxidante y no oxidante, para prevenir la degradación del almidón (no iónico/catiónico/aniónico) presente de la conversión de pulpa de papel residual o roto y el uso de un polímero iónico en combinación con un polímero iónico auxiliar para fijar el ahora almidón no degradado a la fibra de modo que se retenga, haciéndolo de esta manera disponible para impartir resistencia a la hoja final y retirarlo del agua de circulación. Se ha descubierto sorprendentemente que el almidón que se libera por ejemplo mediante fabricación de pulpa residual reciclada se puede reutilizar para proporcionar resistencia siempre y cuando su degradación (convencionalmente a través de actividad microbiológica) se prevenga (control de amilasa) y el almidón de esta manera no degradado se fija a la hoja recientemente formada. Esto es especialmente cierto para el almidón no iónico, aniónico, catiónico y/o nativo, por ejemplo aplicado a la superficie de la hoja a través de una prensa encaladora y liberado parcialmente del papel residual durante la conversión en pulpa. En los procesos convencionales, este almidón liberado se considera generalmente como almidón no activo, sin la capacidad de volver a ser retenido en una cantidad sustancial para proporcionar resistencia.

50 La invención se refiere al uso de un biocida, por ejemplo un biocida oxidante y/o no oxidante, como la primera etapa en prevenir la degradación del almidón por actividad microbiológica (control de amilasa), y el uso de un polímero catiónico, preferentemente un polímero cargado catiónico alto de alto peso molecular en combinación con un polímero catiónico auxiliar para fijar el almidón a la fibra.

65 De esta manera, el método de acuerdo con la invención consiste en una aproximación de dos etapas: 1.) evitación de la degradación microbiológica del almidón en los flujos de procedimiento de la máquina de fabricación de cartón o papel con 2.) retirada del almidón mantenido del sistema de agua blanca de la máquina de fabricación de papel a través de fijación, preferentemente re-fijación a la fibra para impartir resistencia.

Al controlar la degradación microbiológica del algodón conforme se libera por el proceso de conversión de pulpa y la fijación posterior por el polímero catiónico cargado alto de peso molecular alto, la COD y los niveles de conductividad eléctrica pueden reducirse y de forma importante se necesita menos almidón fresco para alcanzar las especificaciones de resistencia. El funcionamiento de la máquina puede mejorarse a través de la limpieza mejorada. De forma importante, los niveles de COD pueden reducirse mejorando la carga en la planta de efluente de la fábrica. Son posibles ahorros de costo de la eficiencia aumentada de los aditivos de la máquina, menos tiempo de parada para limpieza y funcionamiento mejorado.

Un primer aspecto de la invención se refiere a un método

- para tratar un material celulósico usado para fabricar papel; y/o
- para fabricar un producto de papel; y/o
- para fabricar papel, cartón o cartulina; y/o
- para aumentar la resistencia del papel, cartón o cartulina; y/o
- para aumentar el drenaje y/o la velocidad de producción de la máquina de fabricación de papel; y/o
- para reducir la COD efluente en el proceso de fabricación de papel; y/o
- para reducir la cantidad de nutrientes para microorganismos en el material celulósico y/o
- para reducir el consumo de almidón reciente al reciclar el almidón que ya está contenido en el material de partida y/o el circuito de agua de la planta de fabricación de papel;

comprendiendo el método en cada caso las etapas de

(a) convertir en pulpa un material celulósico que contiene un almidón;

(b) tratar el material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas, preferentemente previniendo en consecuencia la degradación microbiana de al menos una porción del almidón;

(c) opcionalmente, desentintar el material celulósico;

(d) opcionalmente, mezclar el material celulósico;

(e) opcionalmente, blanquear el material celulósico;

(f) opcionalmente, refinar el material celulósico;

(g) opcionalmente, cribar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta espesa;

(h) añadir ( $h_1$ ) un polímero catiónico y ( $h_2$ ) un polímero catiónico auxiliar al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa, es decir a la pasta espesa, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %; o preferentemente en el área de pasta fina, es decir, a la pasta fina donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta menor del 2,0 %; donde el polímero catiónico y el polímero catiónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente de al menos un 5 % en moles; donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas; donde el polímero catiónico comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de (met)acrilato de N,N,N-trialquilamonioalquilo, (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonioalquilo o haluro de dialildialquilamonio; y donde el polímero catiónico auxiliar comprende unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonioalquilo o cloruro de dialildimetilamonio;

(i) opcionalmente, cribar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta fina, es decir después de la dilución de la pasta espesa en una pasta fina;

(j) opcionalmente, formar una hoja húmeda del material celulósico;

(k) opcionalmente, drenar la hoja húmeda; y

(l) opcionalmente, secar la hoja drenada.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que el almidón, tal como almidón no iónico, catiónico y aniónico, preferentemente almidón no iónico, aniónico, catiónico y/o nativo, si no se degrada, puede unirse, preferentemente volver a unirse a las fibras de celulosa, simplemente al convertir en pulpa el material celulósico que contiene el almidón y tratar el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado, ya sea durante la conversión en pulpa o poco después, evitando en consecuencia la degradación microbiológica del almidón y al adicionar cantidades adecuadas de polímeros iónico, preferentemente catiónico, adecuados para fijar el almidón de esta manera no degradado, preferentemente almidón no iónico, aniónico, catiónico y/o nativo no degradado, a las fibras celulósicas.

Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "almidón no degradado se refiere a cualquier tipo de almidón que se origine preferentemente a partir de papel residual o roto en el curso de la conversión de pulpa que tenga preferentemente mantenida en esencia su estructura molecular de modo que siga siendo capaz de fijarse a las fibras. Esto incluye ligeros grados de degradación, pero comparados con los procesos convencionales, la estructura del almidón no degradado no cambia preferentemente de manera sustancial (en términos de degradación microbiológica) durante la conversión de pulpa y los procesos de fabricación de papel.

En una realización preferida, el método de acuerdo con la invención comprende la etapa adicional de añadir almidón al material celulósico. De esta manera, en esta realización, el almidón que se procesa de acuerdo con la invención se origina preferentemente de dos fuentes: la primera fuente es el material de partida, por ejemplo, papel residual, que ya contiene almidón, y la segunda fuente es el almidón que se añade adicionalmente al material celulósico. El almidón adicionalmente añadido puede ser cualquier tipo de almidón, es decir nativo, aniónico, catiónico, no iónico y similares. Puede añadirse al material celulósico en el área de pasta espesa o en el área de pasta fina. Cuando se añade en el área de pasta espesa, se añade preferentemente en la caja de la máquina, más preferentemente a la salida de la caja de la máquina. Alternativa o adicionalmente, el almidón puede añadirse en la prensa de tamaño. En una realización preferida, el almidón se pulveriza, por ejemplo en la forma de una solución acuosa, entre las capas de un papel, cartón o cartulina de múltiples capas.

Las etapas básicas de la fabricación de papel se conocen por el experto en la materia. En este aspecto puede hacerse referencia a, por ejemplo, C.J. Biermann, Handbook of Pulp and Papermaking, Academic Press; 2 edición (1996); J. P. Casey, Pulp and Paper, Wiley-Interscience; 3 edición (1983); y E. Sjoström y colaboradores, Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulp and Papermaking (Springer Series in Wood Science), Springer; 1 edición (1999).

La materia prima para el papel es la fibra. Para el fin de la memoria descriptiva, "conversión en pulpa" ha de considerarse como el proceso de separar las fibras, adecuadas para la fabricación de papel, de material celulósico tal como papel recuperado (residual).

La fabricación de papel moderna implica típicamente siete funciones básicas: 1) pretratamiento de fibras; 2) mezcla de fibra; 3) limpieza y cribado de la composición; 4) distribución y medida de la suspensión; 5) formación de cinta y retirada de agua por medios mecánicos; 6) compactación de la cinta y retirada de agua por medios de calor, y 7) acabado de la hoja, por medio de calandrado, encolado, recubrimiento, satinado o conversión de papel.

En la práctica, existen numerosas variantes de métodos para fabricar papel, cartón o cartulina. Todas estas variantes tienen en común, sin embargo, que el método global puede dividirse en las siguientes secciones que se referirán a lo siguiente para definir realizaciones preferidas del método de acuerdo con la invención:

(I) mediciones que se llevan a cabo antes de la conversión en pulpa;  
 (II) mediciones asociadas a la conversión en pulpa;  
 (III) mediciones que se llevan a cabo después de la conversión el pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel;  
 (IV) mediciones que se llevan a cabo dentro de la máquina de fabricación de papel, y  
 (V) mediciones que se llevan a cabo después de la máquina de fabricación de papel.

Típicamente, las secciones (I) a (II) se refieren al procesamiento de una pasta espesa de material celulósico, mientras que durante la sección (III) el material celulósico se convierte de una pasta espesa a una pasta fina mediante la dilución con agua y la sección (IV) se refiere de esta manera al procesamiento de una pasta fina de material celulósico. Todas las áreas en las cuales las mediciones tomar lugar antes de la dilución, preferentemente de la etapa (III) son referidas preferentemente como el "área de pasta espesa", mientras que el resto se refiere preferentemente como el "área de pasta fina".

En una realización preferida de la invención, el agua usada para la conversión en pulpa del material celulósico que contiene el almidón se pone en contacto con al menos uno de una parte del biocida, opcionalmente proporcionado como una composición acuosa, en la sección (I) del método para la fabricación de papel, es decir, antes de la conversión en pulpa.

En otra realización preferida de la invención, el material celulósico que contiene el almidón se pone en contacto con al menos una parte del biocida, proporcionado opcionalmente como composición acuosa, en la sección (II) del método de fabricación de papel, es decir, en el transcurso de la conversión en pulpa. La sección (II) abarca la etapa (a) del método de acuerdo con la invención, mientras que el suministro del material celulósico que contiene el almidón en el dispositivo de conversión en pulpa (despulpador) y su retirada del mismo usualmente no se considera que pertenezcan a la etapa de conversión en pulpa en sí, sino que se abarcan al menos parcialmente por la sección (II) también.

Todavía en otra realización preferida de la invención, el material celulósico que contiene el almidón se pone en contacto con al menos una parte del biocida, proporcionado opcionalmente como una composición acuosa, en la

sección (III) del método de fabricación de papel, es decir, después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel. Preferentemente, el biocida se añade al material celulósico que contiene el almidón en el área de pasta espesa.

5 Preferentemente, la conversión en pulpa es la primera etapa en la fabricación de papel donde el material celulósico se pone en contacto con cantidades sustanciales de agua generando de esta manera una suspensión acuosa, es decir, una suspensión acuosa de fibras celulósicas, también denominadas pulpa. Dicha pulpa forma un material fibroso intermedio para la fabricación de papel o cartón.

10 El sitio de la conversión en pulpa se denomina el despulpador, es decir un recipiente de reacción usado para la fabricación de una dispersión o suspensión acuosa del material celulósico. Algunas veces, un despulpador también se denomina un hidradespulpador o hidrodenspulpador.

15 En caso que el papel recuperado (residual) se use como el material de partida para el proceso de fabricación de papel, el papel recuperado adecuado (residual) se introduce típicamente de manera directa al despulpador. El papel residual también puede mezclarse con una cantidad de material virgen para mejorar la calidad del material celulósico.

20 Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "material celulósico" se refiere a cualquier material que comprende celulosa incluyendo papel recuperado (residual). Además, la frase "material celulósico" se refiere a todos los productos intermedios y finales durante el proceso de fabricación de papel, los cuales se originan del papel recuperado (residual), tales como dispersiones o suspensiones de material celulósico, material celulósico convertido en pulpa, material celulósico destintado, material celulósico mezclado, material celulósico blanqueado, material celulósico refinado, material celulósico cribado y el papel, el cartón o la cartulina finales. Por lo tanto, el término "material celulósico" abarca pulpa, suspensión, sedimento, pasta, y similares.

25 El almidón contenido en el material celulósico no se origina necesariamente a partir del material de partida de celulosa (material reciclado y similar). También es posible que la cantidad completa de material de partida de celulosa sea material virgen que no contiene ningún almidón y que el almidón contenido en el material celulósico se origine de otra fuente, preferentemente de una unidad de recirculación que suministra al despulpador con agua de reciclaje del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel.

30 En una realización preferida, el material celulósico que contiene el almidón se origina a partir de papel residual o roto, pero puede mezclarse con, por ejemplo material virgen (=> pulpa de reciclaje y pulpa mezclada, respectivamente).

35 En una realización preferida, el contenido de almidón del material celulósico que contiene el almidón, es decir, el papel residual o roto que se emplea como el material de partida, es al menos el 0,1 % en peso, más preferentemente al menos el 0,25 % en peso, o al menos el 0,5 % en peso, o al menos el 0,75 % en peso, o al menos el 1,0 % en peso, o al menos el 1,5 % en peso, o al menos el 2,0 % en peso, o al menos el 3,0 % en peso, o al menos el 5,0% en peso, o al menos el 7,5 % en peso, o al menos el 10 % en peso, o al menos el 15 % en peso, con base en el peso del material celulósico seco.

40 En otra realización preferida, el almidón se añade al material celulósico, por ejemplo a material virgen, en el transcurso de la fabricación de papel, preferentemente en el área de pasta espesa. Preferentemente, una porción del almidón recientemente añadido se fija a las fibras celulósicas antes de que se forme la cinta y el agua se drene. Debido a la recirculación de al menos una porción del agua drenada de la pulpa, otra porción del almidón se devuelve al inicio del proceso global. De esta manera, el almidón no se origina necesariamente de papel residual, si no también puede originarse alternativa o adicionalmente del método mismo. Esta realización se prefiere particularmente cuando el almidón es almidón no iónico, particularmente almidón nativo. Bajo estas circunstancias, el almidón recientemente añadido no vuelve a fijarse a las fibras de celulosa, pero si se fija.

45 De acuerdo con la invención, el material celulósico contiene un almidón. Para el fin de la memoria descriptiva, el término "almidón" se refiere a cualquier almidón modificado o no modificado empleado típicamente en la fabricación de papel. El almidón es un carbohidrato polisacárido que consiste en un gran número de unidades de glucosa unidas conjuntamente por enlaces glucosídicos. El almidón se produce por todas las plantas verdes como un almacén de energía. El almidón se compone de dos tipos de moléculas: la amilosa lineal y helicoidal y la amilopectina ramificada. Dependiendo del origen, el almidón nativo contiene usualmente del 20 al 25 % de amilosa y del 75 al 80 % de amilopectina. Mediante el tratamiento físico, enzimático o químico del almidón nativo, puede prepararse una diversidad de almidones modificados, incluyendo almidones no iónicos, aniónicos y catiónicos.

50 Preferentemente, el almidón contenido en el material celulósico tiene un contenido de amilosa dentro del intervalo del 0,1 % en peso al 95 % en peso.

65 En una realización preferida de la invención, el almidón contenido en el material celulósico es sustancialmente amilosa pura, es decir, tiene un contenido de amilosa de aproximadamente el 100 % en peso. En otra realización



preferida de la invención, el almidón contenido en el material celulósico es sustancialmente amilopectina pura, es decir, tiene un contenido de amilopectina de aproximadamente el 100 % en peso. Todavía en otra realización preferida, el contenido de amilosa está dentro del intervalo del  $22,5 \pm 20$  % en peso, mientras que el contenido de amilopectina está preferentemente dentro del intervalo del  $77,5 \pm 20$  % en peso.

5 En una realización preferida, el almidón es no iónico, preferentemente almidón nativo. En otra realización preferida, el almidón es aniónico. Todavía en otra realización preferida, el almidón es catiónico. En todavía otra realización preferida, el almidón contiene ambas cargas, aniónicas así como catiónicas, mientras que el contenido relativo puede equilibrarse, dominado por cargas aniónicas o dominado por cargas catiónicas.

10 En una realización preferida, el almidón que está contenido en el material celulósico, preferentemente antes de la conversión en pulpa, tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

15 En una realización preferida, la relación en peso relativa del almidón y del material celulósico (contenidos sólidos) está dentro del intervalo de 1:(20±17,5) o 1:(50±40) o 1:(100±90) o 1:(200±90) o 1:(400±200) o 1:(600±200) o 1:(800±200).

20 Una persona experta en la materia sabe que el material celulósico puede contener componentes adicionales además de celulosa, tales como químicos usados para la etapa de conversión en pulpa química y semi-química, tintes, agentes blanqueadores, cargas, etc.

25 Si no se establece expresamente de otra manera, los porcentajes basados en el material celulósico han de considerarse estar basados en la composición total que contiene material celulósico y el almidón (contenidos sólidos).

Si no se establece explícitamente de otra manera, para el fin de la memoria descriptiva, la frase "proceso de fabricación de papel" o "método para la fabricación de papel" se refiere a la fabricación de papel así como a la fabricación de cartón y cartulina.

30 Para el fin de la memoria descriptiva, el material de partida celulósico para la fabricación de papel, cartón y/o cartulina, que se origina de papel recuperado (residual), se denomina "material de reciclaje", mientras que el material de partida reciente se denomina "material virgen". También es posible que una mezcla de material virgen y material de reciclaje se use como el material de partida para el proceso de fabricación de papel, que se denomina en el presente documento "material de mezcla". Adicionalmente, también es posible que el material de partida celulósico esté "roto" o "roto recubierto" (material de rebaje) que, para el fin de la memoria descriptiva, debe abarcarse por el término "material de reciclaje".

40 Para el fin de la memoria descriptiva, la pulpa que se origina del material virgen, material de reciclaje o material de mezcla se denomina "pulpa virgen", "pulpa de reciclaje" y "pulpa de mezcla", respectivamente.

45 Típicamente, se añade agua durante la etapa de conversión en pulpa mecánica al material celulósico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla, para producir la pulpa celulósica respectiva, es decir, pulpa virgen, de reciclaje o de mezcla. La pulpa respectiva es usualmente una dispersión acuosa fibrosa o suspensión acuosa fibrosa del material celulósico.

El proceso de conversión en pulpa mecánica se lleva a cabo típicamente al exponer el material celulósico a la fuerza mecánica, más específicamente, fuerza de cizalla.

50 De acuerdo con la invención, el biocida está presente durante la etapa de conversión en pulpa y/o se adiciona en lo sucesivo, preferentemente poco después. Los microorganismos que provienen del papel residual también juegan un papel en la degradación del almidón contenido en el papel residual, particularmente cuando el papel residual se almacena durante días o meses y se somete a la actividad de microorganismos durante este tiempo de almacenamiento. El tratamiento de papel residual con biocida durante la conversión en pulpa no puede revertir los efectos provocados por la actividad de microorganismos en el almidón durante el almacenamiento del papel residual.

55 Sin embargo, las condiciones de crecimiento de microorganismo mejoran significativamente durante la conversión en pulpa - cuando el papel se pone en contacto con el agua de proceso y los inventores han descubierto que es ventajoso añadir el biocida en esta etapa del proceso. Ya que la degradación provocada por los microorganismos toma usualmente más tiempo que pocos minutos, los presentes inventores han descubierto que también puede ser suficiente añadir el biocida poco después de la conversión en pulpa.

60 Para ese fin, el material celulósico que contiene el almidón, es decir, el material virgen, de reciclaje o de mezcla, se pone en contacto con el biocida. Si el biocida se añade poco después de la etapa de conversión en pulpa, se añade preferentemente al material celulósico de 1 a 60 minutos después de que la etapa de conversión en pulpa se haya terminado.

65

5 Para tratar el material celulósico que contiene el almidón con biocida de acuerdo con la invención, es evidente para una persona experta en la materia que al menos una parte de la cantidad total (influjo total) de biocida se adiciona al material celulósico que contiene el almidón en cualquier momento durante la etapa de conversión en pulpa (a), es decir después de que ha comenzado la conversión en pulpa, o poco después de que sea completado la conversión en pulpa. El biocida puede añadirse continua o discontinuamente.

Para el fin de la memoria descriptiva, el término "continuamente" significa que la cantidad (flujo entrante) del biocida para la dosis específica se añade al material celulósico que contiene el almidón sin interrupción.

10 Para el fin de la memoria descriptiva, el término "discontinuamente" significa en la presente que la adición del biocida al material celulósico que contiene el almidón se lleva a cabo por medio de pulsos de una longitud predeterminada que se interrumpen por periodos durante los cuales no se añade biocida en este punto de suministro.

15 Un experto en la materia es consciente de que los procesos de fabricación de papel como tales son unos procesos típicamente continuos. De esta manera, cualquier "cantidad" o "dosificación" de biocida, polímero iónico y aditivo adicional, respectivamente, es decir que se añaden al material celulósico se refiere a un "flujo entrante" respectivo del biocida, polímero iónico y aditivo adicional, respectivamente, para lograr una concentración local predeterminada deseada del mismo en la corriente del material celulósico. Dicho influjo puede ser continuo o discontinuo. En consecuencia, cuando la "cantidad" o "dosificación" de biocida, polímero iónico y aditivo adicional, respectivamente, se divide en porciones que se añaden al material celulósico en diferentes ubicaciones y/o durante diferentes etapas de proceso, cada porción se refiere a un flujo entrante parcial del biocida, polímero iónico y aditivo adicional, respectivamente, para lograr una concentración local predeterminada deseada del mismo, es decir, corriente abajo con respecto a su punto de alimentación.

25 Típicamente, se añade agua al material celulósico, es decir al material virgen, de reciclaje o de mezcla, antes de y/o durante la etapa de conversión en pulpa. Al menos una parte de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida puede disolverse, dispersarse o suspenderse en dicha agua usada para convertir de nuevo en pulpa el material celulósico que contiene el almidón, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla.

30 En esta realización, el biocida y el agua usados para la conversión en pulpa ya pueden ponerse en contacto entre sí antes de que se inicie la conversión en pulpa.

35 En una realización preferida de acuerdo con la invención, el biocida está en contacto con el agua usada para la conversión en pulpa al menos 10 minutos antes de que comience la conversión en pulpa, o al menos 30 min, o al menos 60 minutos, o al menos 120 minutos, o al menos 150 minutos, o al menos 180 minutos, o al menos 210 minutos, o al menos 240 minutos, o al menos 300 minutos, o al menos 360 minutos, o al menos 420 minutos, o al menos 480 minutos.

40 Típicamente, la etapa de conversión en pulpa (a) puede tomar varios minutos a varias horas. En otra realización preferida, al menos una parte de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida se añade al material celulósico durante el periodo de conversión en pulpa.

45 Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "período de conversión en pulpa" se define como el tiempo total en que se realiza la etapa de conversión en pulpa.

50 Por ejemplo, en caso de que la etapa de conversión en pulpa tome un tiempo total de 1 hora (período de conversión en pulpa), el biocida puede añadirse discontinua o continuamente al despulpador en cualquier punto de tiempo o durante cualquier intervalo de tiempo, por ejemplo, hasta 120 minutos después de que haya comenzado la etapa de conversión en pulpa. En la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el material celulósico que contiene el almidón se trata con uno o más biocidas, preferentemente previniendo de esta manera la degradación microbiana de al menos una porción del almidón. En una realización preferida, la etapa (b) se lleva a cabo al menos parcialmente de manera simultánea con la etapa (a) del método de acuerdo con la invención, es decir, el tratamiento con biocida se lleva a cabo durante la conversión en pulpa. En otra realización preferida, la etapa (b) se lleva a cabo después de que se haya completado la etapa (a). Un experto en la materia reconoce que cualquier solapamiento de tiempo completo total de las etapas (a) y (b) es posible y de acuerdo con la invención.

60 De acuerdo con el método de la invención, la etapa (b) sirve preferentemente para el fin de evitar la degradación del almidón, que está contenido en el material celulósico, erradicando los microorganismos que de otra manera son capaces de degradar el almidón (control de amilasa).

65 Puede encontrarse una gran diversidad de microorganismos en el proceso de conversión en pulpa. Cada tipo de pulpa tiene sus propias características microbianas. En general, los microorganismos observados en la fabricación de papel son especies de bacterias, levaduras y hongos; las algas y los protozoos existen pero raramente provocan problemas. Los problemas provocados por los microorganismos pueden ser muy diferentes. Los problemas muy bien conocidos son la formación de limo y la corrosión.

Las especies de los siguientes géneros de bacterias que pertenecen a los contaminantes usuales de la pulpa: *Achromobacter*, *Actinomyces*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Beggiatoa*, *Crenothrix*, *Desulphovibrio*, *Flavobacterium*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Pseudomonas*, *Sphaerotilus* y *Thiobacillus*. Las especies de *Alcaligenes*, *Bacillus* y *Flavobacterium* así como también especies de la levadura *Monilia*, provocan limo rosado. El limo rojo o marrón está provocado por las bacterias que forman hidróxido férrico, es decir especies de *Crenothrix*, *Gallionella* y *Leptothrix*. Las especies de *Thiobacillus* y *Beggiatoa* son bacterias de corrosión en que oxidan los sulfuros a ácido sulfúrico. Las especies de *Desulphovibrio* también son bacterias de corrosión por la razón opuesta. Las especies del último género reducen el sulfato a sulfuro de hidrógeno que interactúa con el metal para provocar corrosión. Los sulfuros metálicos también son negros, que es otro efecto indeseado de las bacterias sulforreductoras.

Entre los hongos, las especies de los siguientes géneros se encuentran más frecuentemente en los sistemas de pulpa: *Aspergillus*, *Basidiomyces*, *Cephalosporium*, *Cladosporium*, *Endomyces*, *Endomyopsis*, *Mucor*, *Penicillium* y *Trichoderma*. La tinción azul en la madera está provocada por *Cephalosporium* y *Cladosporium*.

Finalmente, las especies de los siguientes géneros de levaduras pueden aislarse de la pulpa: *Monilia*, *Pullularia*, *Rhodotorula* y *Saccharomyces*. Para detalles adicionales se hace referencia a H.W. Rossmore, Handbook of Biocide and Preservative Use, Chapter Paper and Pulp, Chapman & Hall, 1995.

Las especies más predominantes que exprimen amilasa y de esta manera provocan la degradación de almidón incluyen *Actinomyces*, *Aerobacter*, *Bacillus*, *Beggiatoa*, *Desulphovibrio*, *Flavobacterium*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Pseudomonas*, *Thiobacillus*; *Aspergillus*, *Basidiomyces*, *Cephalosporium*, *Endomyces*, *Endomyopsis*, *Mucor*, *Penicillium*, *Pullularia* y *Saccharomyces*.

De esta manera, el fin de añadir biocida de acuerdo con la invención sirve esencialmente para el fin de erradicar uno o más de los microorganismos anteriormente mencionados y las dosificaciones de biocida preferentemente se adaptan en consecuencia.

En una realización preferida, la cantidad total (flujo entrante total) de biocida se añade al material celulósico durante la etapa de conversión en pulpa (a) discontinua o continuamente; es decir 100 % en peso de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida se añade al material celulósico, es decir al material virgen, de reciclaje o de mezcla, durante la etapa de conversión en pulpa (a).

En otro método preferido, pueden añadirse partes adicionales de biocidas en cualquier momento preferentemente hasta 480 minutos después de que la etapa de conversión en pulpa (a) haya comenzado en cualquier lugar adecuado para evitar la degradación del almidón. Esta realización incluye la adición de partes adicionales del biocida bien durante la etapa de conversión en pulpa (a) o bien preferentemente hasta 60 minutos después de que se haya completado la conversión en pulpa. En una realización preferida, al menos una parte de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida se añade al material celulósico que contiene el almidón en cualquier momento preferentemente hasta 60 minutos después de que se haya completado la etapa de conversión en pulpa (a).

En una realización preferida, se añade uno o más biocidas al material celulósico en al menos 2 puntos de suministro diferentes, más preferentemente al menos 3 puntos de suministro diferentes y todavía más preferentemente al menos 4 puntos de suministro diferentes en la planta de fabricación de papel, donde pueden añadirse biocidas idénticos o diferentes o combinaciones de biocidas en los diversos puntos de suministro.

El biocida puede ser gaseoso, sólido o líquido; orgánico o inorgánico, oxidante o no oxidante.

El biocida puede emplearse en sustancia o en dilución con un disolvente adecuado, preferentemente agua en solución o dispersión, suspensión o emulsión.

El biocida puede ser un biocida de un componente, un biocida de dos componentes o un biocida de múltiples componentes.

El biocida tiene preferentemente una vida media comparativamente corta, es decir se descompone comparativamente de manera rápida perdiendo de esta manera su acción biocida. Cuando una combinación de dos o más biocidas se emplea, la vida media de al menos un biocida dentro de dicha combinación es preferentemente de manera comparativa corta. Preferentemente, en las condiciones del método de acuerdo con la invención (temperatura, pH y similares), la vida media del biocida no es más de 24 h, o no más de 18 h, o no más de 12 h, más preferentemente no más de 10 h, todavía más preferentemente no más de 8 h, todavía más preferentemente no más de 6 h, mucho más preferentemente no más de 4 h y en particular no más de 2 h. La vida media de un biocida dado puede determinarse fácilmente por experimentación rutinaria, preferentemente en las condiciones generales del método de acuerdo con la invención.

Se ha descubierto sorprendentemente que los biocidas que tienen una vida media comparativamente corta son eficaces previniendo la degradación del almidón erradicando los microorganismos, que de otra manera descompondrían el almidón, pero no provocarían problemas en el sistema de aguas residuales, que típicamente

también dependen de microorganismos que no deben erradicarse por el biocida. Además, se ha descubierto sorprendentemente que los biocidas que tienen una vida media comparativamente corta pueden emplearse en concentraciones comparativamente altas sin provocar problemas sustanciales con respecto al tratamiento de aguas residuales.

5 En los biocidas de EE.UU. que se emplean en la producción de papel y cartón para el uso en contacto con alimentos deben estar en la lista aprobada de la Administración de Alimentos y Fármacos de EE.UU. (FDA).

10 En una realización preferida, el biocida se selecciona de biocidas oxidantes y no oxidantes.

15 Los ejemplos de biocidas oxidantes incluyen un sistema componente tales como  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{NaOCl}$ ; y dos sistemas componentes que comprenden por ejemplo un compuesto nitrogenado, preferentemente sales de amonio inorgánico en combinación con un oxidante, preferentemente una fuente de halógeno, más preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, tal como  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NaOCl}$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NaOCl}$ ; y dos sistemas componentes que comprenden por ejemplo biocidas orgánicos en combinación con un oxidante, preferentemente una fuente de halógeno, más preferentemente una fuente de cloro, mucho más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, tal como bromocloro-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-diona (BCDMH)/ $\text{NaOCl}$ , o dimetilhidantoína (DMH)/ $\text{NaOCl}$ .

20 En una realización particularmente preferida, el biocida es un biocida de dos componentes oxidante donde el primer componente es un compuesto nitrogenado, preferentemente seleccionado de amoníaco, aminas, sales orgánicas o inorgánicas de amoníaco y sales inorgánicas u orgánicas de aminas; y el segundo componente es una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro.

25 Los compuestos nitrogenados preferidos incluyen sales de amonio, metilamina, dimetilamina, etanolamina, etilendiamina, dietanolamina, trietanolamina, dodeciletanolamina, hexadeciletanolamina, etanolamina de ácido oleico, trietilentetramina, dibutilamina, tributilamina, glutamina, dilaurilamina, distearilamina, sebo-metilamina, coco-metilamina, n-acetilglucosamina, difenilamina, etanolmetilamina, diisopropanolamina, n-metilaniolina, n-hexil-n-metilamina, n-heptil-n-metilamina, n-octil-n-metilamina, n-nonil-n-metilamina, n-decil-n-metilamina, n-dodecil-n-metilamina, n-tridecil-n-metilamina, n-tetra-decil-n-metilamina, n-bencil-n-metilamina, n-feniletil-n-metilamina, n-fenilpropil-n-metilamina, n-alquil-n-etilaminas, n-alquil-n-hidroxi-etilaminas, n-alquil-n-propilaminas, n-propilheptil-n-metilamina, n-etilhexil-n-metilamina, n-etilhexil-n-butilamina, n-feniletil-n-metilamina, n-alquil-n-hidroxi-propilaminas, n-alquil-n-isopropilaminas, n-alquil-n-butilaminas y n-alquil-n-isobutilaminas, n-alquil-n-hidroxi-alquilaminas, hidrazina, urea, guanidinas, biguanidinas, poliaminas, aminas primarias, aminas secundarias, aminas cíclicas, aminas bicíclicas, aminas oligocíclicas, aminas alifáticas, aminas aromáticas, polímeros que contienen nitrógeno primario y secundario. Los ejemplos de sales de amonio incluyen bromuro de amonio, carbonato de amonio, cloruro de amonio, fluoruro de amonio, hidróxido de amonio, yoduro de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio, y sulfato de amonio. Los compuestos nitrogenados preferidos son bromuro de amonio y cloruro de amonio.

40 Los oxidantes preferidos incluyen cloro, y sales de hipoclorito alcalinas y alcalinotérreas, ácido hipocloroso, isocianuratos clorados, bromuro, y sales de hipobromito alcalinas y alcalinotérreas, ácido hipobromoso, cloruro de bromo, hidantoínas halogenadas, ozono y compuestos de peroxi tales como sales de perborato alcalinas y alcalinotérreas, sales de percarbonato alcalinas y alcalinotérreas, sales de persulfato alcalinas y alcalinotérreas, peróxido de hidrógeno, ácido percarboxílico y ácido peracético. Las fuentes de halógeno particularmente preferidas incluyen productos de reacción de una base y un halógeno, tal como ácido hipocloroso y sales del mismo. Las sales preferidas de ácido hipocloroso incluyen  $\text{LiOCl}$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KOCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OCl})_2$ , que se proporcionan preferentemente en solución acuosa. Las sales inorgánicas preferidas de amoníaco incluyen pero no se limitan a  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , y  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Las sales orgánicas preferidas de amoníaco incluyen pero no se limitan a  $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  y  $\text{HCO}_2\text{NH}_4$ . La amina puede ser una amina primaria o secundaria de la porción de amina de una amida; por ejemplo urea, o derivados de alquilo de la misma tales como N-N'-dimetil-urea, o N'-N'-dimetilurea. La combinación de  $\text{NH}_4\text{Br}$  y  $\text{NaOCl}$  se prefiere particularmente y se conoce por ejemplo del documento US 7.008.545, EP-A 517 102, EP 785 908, EP 1 293 482 y EP 1 734 009. Preferentemente, la relación molar relativa del primer componente y el segundo componente está dentro del intervalo de 100:1 a 1:100, más preferentemente 50:1 a 1:50, todavía más preferentemente 1:20 a 20:1, todavía más preferentemente de 1:10 a 10:1, mucho más preferentemente de 1:5 a 5:1 y en particular de 1:2 a 2:1.

60 En comparación con los oxidantes potentes, los biocidas de este tipo, es decir combinaciones de sales de amonio con ácido hipocloroso o sales del mismo tienen ventajas particulares.

65 Durante varios años, se han usado oxidantes potentes para controlar las poblaciones microbianas en la industria de fabricación de papel. El mantenimiento de un nivel eficaz de oxidante no siempre es fácil o económicamente viable debido a que las corrientes de proceso de papel muestran una "demanda" alta y variable en el oxidante. Esta demanda está provocada por la presencia de materiales orgánicos tales como fibra, almidón y otros materiales orgánicos coloidales o particulados en el proceso. Estos materiales orgánicos reaccionan con y consumen el oxidante, haciéndolo mucho menos eficaz controlando poblaciones microbianas. Para lograr un oxidante eficaz

residual en los sistemas de alta demanda, tales como máquinas de fabricación de papel, el oxidante se debe sobrealimentar para superar la demanda en el sistema. La sobrealimentación de oxidantes potentes no solo da lugar a mayores costos de tratamiento sino también pueden provocar muchos efectos secundarios adversos en el sistema de fabricación de papel. Estos efectos secundarios incluyen consumo aumentado de tintes y otros aditivos costosos del extremo húmedo (por ejemplo, abrillantadores ópticos y agentes encladores), velocidades de corrosión aumentadas y vida de fieltro reducida. Algunos oxidantes también contribuyen grandemente a la cantidad de compuestos orgánicos halogenados (AOX) producidos en el proceso de fabricación de papel. Adicionalmente, los restos excesivos de ciertos oxidantes pueden ser adecuados para controlar las poblaciones microbianas en el fluido a granel pero son ineficaces controlando la biopelícula debido a la penetración limitada en la matriz de la biopelícula.

En contraste con los oxidantes potentes, los biocidas producidos al mezclar sales de amonio, tal como una solución de bromuro de amonio, con por ejemplo hipoclorito de sodio y agua dulce de molino bajo condiciones de reacción específica puede describirse como un oxidante débil. El biocida produce en el sitio y se dosifica inmediatamente al sistema de papel. La dosificación requerida depende de varios factores, incluyendo uso de agua dulce, reciclaje de agua y presencia de agentes reductores. Los biocidas de este tipo tienen de esta manera una vida media comparativamente corta y por lo tanto no se acumulan lo cual podría provocar problemas con respecto al tratamiento de aguas residuales. Además, no son muy agresivos, es decir no oxidan los otros constituyentes del material celulósico sino son comparativamente selectivos para microorganismos.

La oxidación de uno o dos biocidas componentes de este tipo pueden emplearse solos, o preferentemente, en particular cuando el material de partida comprende pulpa de reciclaje, en combinación con biocidas no oxidantes.

Los ejemplos de biocidas no oxidantes incluyen, pero no se limitan a compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (ADBAC), polihexametilenbiguanida (biguanida), 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona (BIT), bronopol (BNPD), bis(triclorometil)-sulfona, diyodometil-p-tolilsulfona, sulfona, compuestos de bronopol/amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (BNPD/ADBAC), cloruro de bronopol/didecildimetilamonio (BNPD/DDAC), bronopol/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-iso-tiazol-3-ona (BNPD/Iso), NABA/dimetilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato-N,N-ditiocarbamato de sodio (NABAM), metilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 2,2-dibromo-2-cianoacetamida (DBNPA), DBNPA/bronopol/iso (DBNPA/BNPD/Iso), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (DCOIT), cloruro de didecildimetilamonio (DDAC), cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquildimetilbencilamonio (DDAC/ADBAC), compuestos de monohidrocloruro/amonio cuaternario de dodecilguanidina, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (DGH/ADBAC), dodecilguanidina monohidrocloruro/metileno ditiocianato (DGH/MBT), gluteraldehído (Glut), compuestos de gluteraldehído/amonio cuaternario /cloruros de bencilcoco alquildimetilo (Glut/coco), gluteraldehído/cloruro de didecildimetilamonio (Glut/DDAC), gluteraldehído/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Glut/Iso), gluteraldehído/metileno-ditiocianato (Glut/MBT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (Iso), metileno-ditiocianato (MBT), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), metamina oxirano (metamina oxirano), bromuro de sodio (NaBr), nitrometilidinetrimetanol, 2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (OIT), bis(triclorometil) compuestos sulfona/amonio cuaternario, cloruros de bencil- $C_{12-16}$ -alquildimetilo (sulfona/ADBAC), simcloseno, terbutilazina, dazomet (tiona), sulfato de tetraquis(hidroximetil)fosfonio (2:1) (THPS) y p-[(diyodometil)sulfonil]tolueno (tolil sulfonal, y mezclas de los mismos).

Una persona experta sabe que un solo biocida o un solo biocida de múltiples componentes puede emplearse o una combinación de diferentes biocidas.

En una realización particularmente preferida de la invención, preferentemente cuando el material de partida comprende pulpa de reciclaje, el biocida es un sistema de biocidas, que comprende preferentemente un primer biocida compuesto por una sal de amonio inorgánica en combinación con la fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, y un biocida adicional, preferentemente seleccionado de los biocidas no oxidantes y/u orgánicos, preferentemente biocidas orgánicos no oxidantes. Para el fin de la memoria descriptiva, salvo que se establezca expresamente de otra manera, el uno o más biocidas a los que se hace referencia en la etapa (b) pueden abarcar el biocida adicional, si está presente.

En una realización preferida, el biocida no oxidante comprende bronopol (BNPD) y al menos un compuesto de isotiazolona seleccionado del grupo que consiste en 1,2- bencisotiazol-3(2H)-ona (BIT), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (DCOIT), metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona (OIT); y/o una sulfona seleccionada de bis(triclorometil)sulfona y diyodometil-p-tolilsulfona. En otra realización preferida, el biocida no oxidante comprende compuestos que llevan iones de amonio cuaternario y bronopol (BNPD) o una sulfona seleccionada de bis(triclorometil)sulfona y diyodometil-p-tolilsulfona. El sistema biocida, que comprende preferentemente un biocida oxidante y un biocida no oxidante, se prefiere particularmente cuando el tiempo de residencia del biocida en la pasta espesa es comparativamente largo, es decir el tiempo desde el punto en el tiempo cuando el biocida se añade al material celulósico hasta el punto en el tiempo cuando el material celulósico entra a la máquina de fabricación de papel. En una realización preferida, el sistema de biocida anterior que comprende un primero y se emplea un biocida adicional cuando el tiempo de residencia es al menos 1 h, o al menos 2 h, o al menos 4 h, o al menos 6 h, o al menos 8 h, o al menos 10 h.

El sistema biocida se prefiere particularmente cuando el material de partida comprende pulpa de reciclaje. Cuando el material de partida consiste esencialmente en pulpa virgen, sin embargo, la adición de un biocida adicional se omite preferentemente.

5 Cuando tal combinación de biocidas se emplea, al menos una porción del primer biocida se añade preferentemente a agua de dilución del despulpador, mientras que el biocida adicional se añade preferentemente a la salida del despulpador y/o a la entrada de la clarificación de fibra.

10 La dosificación del uno o más biocidas depende de su eficiencia antimicrobiana. Típicamente, el biocida se dosifica en una cantidad suficiente para prevenir la degradación sustancial del almidón contenido en el material celulósico. Las dosificaciones adecuadas para un biocida dado puede determinarse mediante experimentación rutinaria o al comparar el número de microorganismos antes y después de la adición del biocida (tomando en cuenta que los biocidas necesitan típicamente algún tiempo para erradicar los microorganismos).

15 La adición de biocidas durante el proceso de fabricación de papel se ha conocido durante muchos años. La presencia de microorganismos en la pulpa y en el proceso de fabricación de papel es inevitable y de esta manera, se toman etapas para controlar su crecimiento y números. Sería poco realista intentar exterminar todos los microorganismos. En su lugar el objetivo es típicamente controlar, o suprimir la multiplicación de microorganismos y de esta manera disminuir sus actividades metabólicas.

20 En métodos convencionales para la fabricación de papel, cartón o cartulina la acumulación de limo es uno de los indicadores más importantes de que el crecimiento microbiano y las actividades microbianas deben disminuirse. En métodos convencionales para la fabricación de papel, cartón, o cartulina el biocida se añade típicamente para el fin convencional de evitar la formación de limo, corrosión y/o descomposiciones del extremo húmedo, controlar la deposición del extremo húmedo o para control de olor, pero no para el fin de evitar la degradación microbiana del almidón, que está contenido en el material celulósico, al erradicar los microorganismos que de otra manera son capaces de degradar el almidón con la intención de (volver) a fijar este almidón posteriormente con los polímeros como se describe en lo sucesivo en el presente documento.

25 Los fines convencionales anteriores requieren cantidades comparativamente bajas de biocidas que mantienen solamente secciones relativamente pequeñas de la planta de fabricación de papel global antimicrobianamente controlada. Por el contrario, evitar la degradación del almidón de acuerdo con la invención, es decir, la erradicación parcial o completa de los microorganismos que son capaces de degradar el almidón (control de amilasa), requiere típicamente cantidades/concentraciones sustancialmente más altas de biocida. Como se muestra adicionalmente en la sección experimental, la cantidad de biocida que se emplea preferentemente de acuerdo con la invención para evitar la degradación del almidón es al menos 2 veces, preferentemente al menos 3 veces más alta que la cantidad de biocida empleado convencionalmente en los procesos de fabricación de papel para fines convencionales. Adicionalmente, la distribución del biocida que se logra preferentemente al dosificar el biocida en diversos puntos de suministro localizados en diversas secciones de la planta de fabricación de papel en el método de acuerdo con la invención para evitar la degradación del almidón en cualquier lugar no es convencional. Por ejemplo, de acuerdo con la memoria descriptiva del producto de las composiciones de bromuro de amonio acuosas comercializadas actualmente como precursor de agente de control microbiológico para la fabricación de papel, la dosificación recomendada varía simplemente de 150 - 600 g/t de fibra seca en un contenido activo del 35 %, que corresponde a una dosificación máxima de solamente 210 g de bromuro de amonio por tonelada de fibra seca. Sin embargo, mediante tal tratamiento con biocida convencional, es decir por 210 g/t de fibra seca y sin adición de biocida adicional en ubicaciones adicionales, el almidón que está contenido en el resto de la planta de fabricación de papel se degrada todavía sustancialmente.

30 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (b) implica la reducción del contenido de microorganismos que están contenidos en el material celulósico y que son capaces de degradar el almidón tratando el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado.

35 En otra realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (b) implica la evitación parcial o completa, prevención, supresión, o reducción de la degradación del almidón por los microorganismos que están contenidos en el material celulósico y que son capaces de degradar el almidón al tratar el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado.

40 En otra realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (b) implica la conservación parcial o completa del almidón contra la degradación por los microorganismos que están contenidos en el material celulósico y que son capaces de degradar el almidón al tratar el material celulósico que contiene el almidón con una cantidad suficiente de un biocida adecuado.

45 La degradación del almidón contenido en el material celulósico puede monitorizarse midiendo diversos parámetros, por ejemplo valor de pH, conductividad eléctrica, contenido de ATP (adenosín trifosfato), potencial rédox y extinción. La actividad microbiológica necesita reducirse significativamente en el sistema completo, en comparación con los tratamientos con biocidas convencionales. De esta manera, la eficiencia de un biocida dado en una cantidad dada

con respecto a su efecto en la prevención de la degradación del almidón puede investigarse por experimentación rutinaria, es decir monitorizando el valor de pH, conductividad eléctrica, contenido de ATP, potencial rédox, y/o extinción (ensayo de yodo) y al comparar la situación sin tratamiento con biocida a la situación con tratamiento con biocida después de un periodo de equilibrio suficiente (típicamente al menos 3 días, preferentemente 1 semana o 1 mes).

Un experto en la materia es plenamente consciente de que las plantas de fabricación de papel comprenden un circuito de agua al cual se añade más o menos agua dulce (sistema abierto y sistema cerrado, respectivamente). El material celulósico se pone en contacto con el agua de proceso en o antes de la etapa de conversión en pulpa (a), se diluye adicionalmente por la adición de agua de proceso cuando la pasta espesa se convierte en pasta fina, y se separa del agua de proceso en la máquina de fabricación de papel donde se lleva a cabo la formación de hojas. El agua de proceso se devuelve (se recicla) a través del circuito de agua para reducir el consumo de agua dulce. Los parámetros del agua de proceso en el circuito de agua se equilibran típicamente, el equilibrio que está afectado por el tamaño del sistema, cantidad adicionada de agua dulce, propiedades del material de partida, naturaleza y cantidad de aditivos, y similares.

Al cambiar las condiciones de proceso de acuerdo con la invención, por ejemplo mediante la adición de mayores cantidades de biocida en varias ubicaciones, algunos parámetros cambian espontáneamente de manera local y alcanzan un equilibrio en el sistema completo con horas o días, por ejemplo potencial rédox, nivel de ATP y potencial de reducción de oxígeno (ORP), mientras que otros parámetros necesitan típicamente más tiempo para equilibrarse, por ejemplo valor de pH y conductividad eléctrica.

Típicamente, la degradación del almidón indeseada da lugar a una disminución del valor de pH del material celulósico acuoso. De esta manera, la prevención eficaz de la degradación de almidón por la erradicación de microorganismos debido al tratamiento con biocida puede monitorizarse midiendo el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se añaden continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico se ha aumentado al menos 0,2 unidades de pH, o al menos 0,4 unidades de pH, o al menos 0,6 unidades de pH, o al menos 0,8 unidades de pH, o al menos 1,0 unidades de pH, o al menos 1,2 unidades de pH, o al menos 1,4 unidades de pH, o al menos 1,6 unidades de pH, o al menos 1,8 unidades de pH, o al menos 2,0 unidades de pH, o al menos 2,2 unidades de pH, o al menos 2,4 unidades de pH, comparado con el valor de pH que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de la adición de mayores cantidades de biocida que se emplearon convencionalmente al principio, es decir en comparación con una situación donde los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando en consecuencia una disminución del valor de pH. Preferentemente, en el paso (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se adicionan continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico medido en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel se ha disminuido no más de 2,4 unidades de pH, o no más de 2,2 unidades de pH, o no más de 2,0 unidades de pH, o no más de 1,8 unidades de pH, o no más de 1,6 unidades de pH, o no más de 1,4 unidades de pH, o no más de 1,2 unidades de pH, o no más de 1,0 unidades de pH, o no más de 0,8 unidades de pH, o no más de 0,6 unidades de pH, o no más de 0,4 unidades de pH, o no más de 0,2 unidades de pH, comparado con el valor de pH de una composición que contiene el material de partida (pulpa virgen y pulpa de reciclaje, respectivamente) así como también todos los aditivos que se han añadido al material celulósico en las consideraciones correspondientes hasta que alcanza en la entrada de extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel.

Típicamente, la degradación indeseada del almidón también da lugar a un aumento de conductividad eléctrica del material celulósico acuoso. De esta manera, la prevención eficaz de la degradación del almidón por erradicación de microorganismos debido al tratamiento con biocida puede monitorizarse midiendo la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se añaden continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico se ha disminuido al menos un 5 %, o al menos un 10 %, o al menos un 15 %, o al menos un 20 %, o al menos un 25 %, o al menos un 30 %, o al menos un 35 %, o al menos un 40 %, o al menos un 45 %, o al menos un 50 %, o al menos un 55 %, o al menos un 60 %, o al menos un 65 %, o al menos un 70 %, o al menos un 75 %, o al menos un 80 %, comparado con la conductividad eléctrica que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada de extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que se añadiera el biocida por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que se emplearon convencionalmente, es decir se comparó con una situación donde los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando en consecuencia un aumento de la conductividad eléctrica. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se añaden continua o discontinuamente al material

celulósico en cantidades de modo que después de 1 mes de tratamiento, preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico medida en la entrada de extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel se ha aumentado como mucho un 80 %, o como mucho un 75 %, o como mucho un 70 %, o como mucho un 65 %, o como mucho un 60 %, o como mucho un 55 %, o como mucho un 50 %, o como mucho un 45 %, o como mucho un 40 %, o como mucho un 35 %, o como mucho un 30 %, o como mucho un 25 %, o como mucho un 20 %, o como mucho un 15 %, o como mucho un 10 %, o como mucho un 5 %, comparado con la conductividad eléctrica de una composición que contiene el material de partida (pulpa virgen y pulpa de reciclaje, respectivamente) así como también todos los aditivos que se han añadido al material celulósico en las concentraciones correspondientes hasta que alcanza la entrada de extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel.

Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se añaden continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que, preferentemente después de 1 mes de tratamiento, más preferentemente después de dos meses de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico es como mucho 7000  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 6500  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 6000  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 5500  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 5000  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 4500  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 4000  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 3500  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 3000  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 2500  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 2000  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 1500  $\mu\text{S/cm}$ , o como mucho 1000  $\mu\text{S/cm}$ .

Típicamente, la degradación indeseada del almidón también da lugar a una disminución de la extinción cuando se somete el material celulósico acuoso a una prueba de yodo. De esta manera, la prevención eficaz de la degradación del almidón por erradicación de microorganismos debido al tratamiento con biocida puede supervisarse al medir la extinción del almidón que está contenido en la fase acuosa del material celulósico por medio de la prueba de yodo. Preferentemente, en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención el uno o más biocidas se añaden continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que después de 8 horas, preferentemente después de 2 días, más preferentemente después de 3 días de tratamiento, más preferentemente después de 1 semana de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la extinción del almidón contenido en la fase acuosa del material celulósico se ha aumentado al menos un 5 %, o al menos un 10 %, o al menos un 15 %, o al menos un 20 %, o al menos un 25 %, o al menos un 30 %, o al menos un 35 %, o al menos un 40 %, o al menos un 45 %, o al menos un 50 %, o al menos un 55 %, o al menos un 60 %, o al menos un 65 %, o al menos un 70 %, o al menos un 75 %, o al menos un 80 %, en comparación con la extinción que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que el biocida se añadiera la primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que los empleados convencionalmente, es decir comparado con una situación donde los microorganismos habían estado degradando el almidón provocando en consecuencia una disminución de extinción. En una realización preferida, la extinción del almidón nativo se monitoriza. Esto puede hacerse en una longitud de onda particular (para detalles se hace referencia a la sección experimental). De acuerdo con la invención, el aumento del contenido de almidón puede ser mayor. Por ejemplo, dependiendo de la composición del material de partida, el contenido de almidón en el principio, es decir cuando el tratamiento con biocida comienza, puede ser de aproximadamente cero.

En una realización preferida, el almidón que está contenido en el material celulósico, preferentemente después de que se ha completado la etapa de conversión en pulpa tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000 g/mol.

En una realización preferida, el uno o más biocidas se dosifican en una cantidad de modo que después de 60 minutos el contenido de microorganismos (MO) en [ufc/ml] en el material celulósico que contiene el almidón es como mucho  $1,0 \times 10^7$ , o como mucho  $5,0 \times 10^6$ , o como mucho  $1,0 \times 10^6$ , o como mucho  $7,5 \times 10^5$ , o como mucho  $5,0 \times 10^5$ , o como mucho  $2,5 \times 10^5$ , o como mucho  $1,0 \times 10^5$ , o como mucho  $7,5 \times 10^4$ , o como mucho  $5,0 \times 10^4$ , o como mucho  $2,5 \times 10^4$ , o como mucho  $1,0 \times 10^4$ , o como mucho  $7,5 \times 10^3$ , o como mucho  $5,0 \times 10^3$ , o como mucho  $4,0 \times 10^3$ , o como mucho  $3,0 \times 10^3$ , o como mucho  $2,0 \times 10^3$ , o como mucho  $1,0 \times 10^3$ . En otra realización preferida, el biocida se dosifica en una cantidad de modo que después de 60 minutos el contenido de microorganismos (MO) en [ufc/ml] en el material celulósico que contiene el almidón es como mucho  $9,0 \times 10^2$ , o como mucho  $8,0 \times 10^2$ , o como mucho  $7,0 \times 10^2$ , o como mucho  $6,0 \times 10^2$ , o como mucho  $5,0 \times 10^2$ , o como mucho  $4,0 \times 10^2$ , o como mucho  $3,0 \times 10^2$ , o como mucho  $2,0 \times 10^2$ , o como mucho  $1,0 \times 10^2$ , o como mucho  $9,0 \times 10^1$ , o como mucho  $8,0 \times 10^1$ , o como mucho  $7,0 \times 10^1$ , o como mucho  $6,0 \times 10^1$ , o como mucho  $5,0 \times 10^1$ , o como mucho  $4,0 \times 10^1$ , o como mucho  $3,0 \times 10^1$ , o como mucho  $2,0 \times 10^1$ , o como mucho  $1,0 \times 10^1$ .

En una realización preferida, el uno o más biocidas se dosifican al material celulósico en una velocidad de suministro con respecto al papel finalmente producido de al menos 5 g/tonelada métrica (=5 ppm), preferentemente dentro del intervalo de 10 g/tonelada métrica a 5000 g/tonelada métrica, más preferentemente de 20 g/tonelada métrica a 4000 g/tonelada métrica, todavía más preferentemente de 50 g/tonelada métrica a 3000 g/tonelada métrica, todavía más preferentemente de 100 g/tonelada métrica a 2500 g/tonelada métrica, mucho más preferentemente de 200 g/tonelada métrica a 2250 g/tonelada métrica, y en particular de 250 g/tonelada métrica a 2000 g/tonelada métrica, en base al papel finalmente producido.



En una realización preferida, el uno o más biocidas comprenden un sistema de dos componentes que comprende una sal de amonio inorgánico y una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo donde la relación molar de la sal de amonio inorgánico al ácido hipocloroso o la sal del mismo está dentro del intervalo de 2:1 a 1:2. Bajo estas circunstancias, preferentemente cuando el material de partida del proceso de acuerdo con la invención comprende pulpa de reciclaje, el sistema de dos componentes se dosifica preferentemente al material celulósico en una velocidad de suministro con respecto al papel finalmente producido de al menos 175 g/tonelada métrica, o al menos 200 g/tonelada métrica, o al menos 250 g/tonelada métrica, o al menos 300 g/tonelada métrica; o al menos 350 g/tonelada métrica, o al menos 400 g/tonelada métrica, o al menos 450 g/tonelada métrica, al menos 500 g/tonelada métrica, o al menos 550 g/tonelada métrica; más preferentemente al menos 600 g/tonelada métrica, o al menos 650 g/tonelada métrica, o al menos 700 g/tonelada métrica, o al menos 750 g/tonelada métrica, o al menos 800 g/tonelada métrica, o al menos 850 g/tonelada métrica, o al menos 900 g/tonelada métrica, o al menos 950 g/tonelada métrica, o al menos 1000 g/tonelada métrica; o al menos 1100 g/tonelada métrica, o al menos 1200 g/tonelada métrica, o al menos 1300 g/tonelada métrica, o al menos 1400 g/tonelada métrica, o al menos 1500 g/tonelada métrica; o al menos 1750 g/tonelada métrica, o al menos 2000 g/tonelada métrica; en cada caso en base al peso de la sal de amonio inorgánica y con respecto al papel finalmente producido. Bajo estas circunstancias, preferentemente cuando el material de partida del proceso de acuerdo con la invención no comprende pulpa de reciclaje, es decir consiste esencialmente en pulpa virgen, el sistema de dos componentes se dosifica preferentemente al material celulósico en una velocidad de suministro con respecto al papel finalmente producido de al menos 50 g/tonelada métrica, o al menos 100 g/tonelada métrica, o al menos 150 g/tonelada métrica, o al menos 200 g/tonelada métrica, o al menos 250 g/tonelada métrica, o al menos 300 g/tonelada métrica, o al menos 350 g/tonelada métrica, o al menos 400 g/tonelada métrica, o al menos 450 g/tonelada métrica, o al menos 500 g/tonelada métrica, o al menos 550 g/tonelada métrica, o al menos 600 g/tonelada métrica, o al menos 650 g/tonelada métrica; o al menos 700 g/tonelada métrica, o al menos 750 g/tonelada métrica, o al menos 800 g/tonelada métrica, o al menos 850 g/tonelada métrica, o al menos 900 g/tonelada métrica; o al menos 950 g/tonelada métrica, o al menos 1000 g/tonelada métrica; en cada caso en base al peso de la sal de amonio inorgánica y con respecto al papel finalmente producido.

En una realización preferida, el uno o más biocidas se añaden discontinuamente al material celulósico en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente. El uno o más biocidas se añaden preferentemente por medio de velocidades de suministro pulsadas, es decir picos en la concentración local del biocida en el material celulósico que alcanza la concentración local crítica que es necesaria para erradicar los microorganismos previniendo eficazmente en consecuencia que el almidón se degrade. En otras palabras, el material celulósico que pasa al punto o puntos de suministro del biocida se enriquece transitoriamente de manera local por el biocida a intervalos predeterminados (intervalos de biocida) que se interrumpen por los intervalos durante los cuales no se añade localmente biocida (intervalos pasivos).

Preferentemente, un intervalo de biocida dura típicamente al menos aproximadamente 2 minutos, pero también puede durar por ejemplo hasta aproximadamente 120 minutos. Preferentemente, el biocida se añade al material celulósico en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente durante 24 h por medio de al menos 4, 8, 12, 16, 20, 30, 40, 50, 60, 70 o más intervalos de biocida que se separan entre sí por un número respectivo de intervalos pasivos, donde durante cada intervalo de biocida se alcanza la concentración local deseada y predeterminada del biocida en el material celulósico.

En otra realización preferida, el uno o más biocidas se añaden continuamente al material celulósico en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente.

Preferentemente, el biocida se añade al material celulósico en al menos dos puntos de suministro, que se localizan corriente abajo entre sí. Por ejemplo, el biocida se añade en un primer punto de suministro y en un segundo punto de suministro que se localiza corriente abajo con respecto al primer punto de suministro. Dependiendo de la vida media y la distribución del biocida en el material celulósico, el material celulósico que pasa al segundo punto de suministro ya puede contener localmente el biocida que se ha añadido el mismo corriente arriba del primer punto de suministro. De esta manera, la cantidad de biocida añadido localmente en el segundo punto de suministro puede ser menor que la cantidad adicionada localmente en el primer punto de suministro para alcanzar la misma concentración local deseada y predeterminada del biocida en el material celulósico que es necesario para erradicar los microorganismos previniendo eficazmente en consecuencia que el almidón se degrade.

Preferentemente, el biocida, más preferentemente un biocida de dos componentes oxidantes, se añade en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV) de la planta de fabricación de papel; más preferentemente en la sección (I) y/o (II); así como también en la sección (IV) de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, donde la sección (I) incluye mediciones que se llevan a cabo antes de la conversión en pulpa; la sección (II) incluye medidas asociadas con la conversión en pulpa; la sección (III) incluye mediciones que se llevan a cabo después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye medidas que se llevan a cabo dentro de la máquina de formación de papel.

65

En una realización preferida, particularmente cuando el biocida es oxidante, por ejemplo un sistema de dos componentes que comprende una sal de amonio y una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, el biocida se dosifica al material celulósico a una concentración de sustancia activa que es equivalente a cloro elemental en una concentración dentro del intervalo del 0,005 al 0,500 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, más preferentemente del 0,010 al 0,500 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,020 al 0,500 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,030 al 0,500 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, mucho más preferentemente del 0,040 al 0,500 %, y en particular del 0,050 al 0,500 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido.

En otra realización preferida, particularmente cuando el biocida es oxidante, por ejemplo un sistema de dos componentes que comprende una sal de amonio y una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, el biocida se dosifica al material celulósico a una concentración de sustancia activa que es equivalente a cloro elemental en una concentración dentro del intervalo del 0,005 al 0,100 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, más preferentemente del 0,010 al 0,100 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,020 al 0,100 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,030 al 0,100 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, mucho más preferentemente del 0,040 al 0,100 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, y en particular del 0,050 al 0,100 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido.

Todavía en otra realización preferida, particularmente cuando el biocida es oxidante, por ejemplo un sistema de dos componentes que comprende una sal de amonio y una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, el biocida se dosifica al material celulósico a una concentración de sustancia activa que es equivalente al cloro elemental en una concentración dentro del intervalo del 0,010 al 0,080 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, más preferentemente del 0,015 al 0,080% de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,020 al 0,080 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, todavía más preferentemente del 0,030 al 0,080 %, mucho más preferentemente del 0,040 al 0,080 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, y en particular del 0,050 al 0,080 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido.

Las concentraciones anteriores del biocida se expresan como concentraciones equivalentes de cloro elemental. La determinación de la concentración de un biocida (en base a la sustancia activa) que es equivalente a una concentración particular de cloro elemental se conoce por el experto en la materia.

Las realizaciones particularmente preferidas A<sup>1</sup> a A<sup>6</sup> con respecto al biocida añadido en la etapa (b) del método de acuerdo con la invención (primer biocida) y el biocida orgánico adicional (biocida adicional) se resumen en la Tabla 1 a continuación en este punto:

Tabla 1:

	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	A <sup>3</sup>	A <sup>4</sup>	A <sup>5</sup>	A <sup>6</sup>
<b>Primer Biocida</b>						
- naturaleza	Oxidante, dos componentes	Oxidante, dos componentes	Oxidante, dos componentes	Oxidante, dos componentes	Oxidante, dos componentes	Oxidante, dos componentes
- punto de suministro	en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV)	en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente e también en la sección (III) y/o (IV)	en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV)	en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV)	en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV)	en la sección (I) y/o (II); así como también en la sección (IV); pero preferentemente no en la sección (III)
<b>Biocida adicional</b>						
- naturaleza	orgánico, no oxidante	orgánico, no oxidante	orgánico, no oxidante	orgánico, no oxidante	orgánico, no oxidante	orgánico, no oxidante
- punto de suministro	en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV)	en la sección (I) y/o (II); así como también en la sección (III); pero preferentemete no en la sección (IV)	en la sección (I) y/o (II); así como también en la sección (IV); pero preferentemente no en la sección (III)	en la sección (I) y/o (II); pero preferentemente ni en la sección (III) ni (IV)	en la sección (II); pero preferentemente ni en la sección (I) ni (III) ni (IV)	en la sección (II); pero preferentemente ni en la sección (I) ni (III) ni (IV)

donde las secciones (I) a (IV) se refieren a las secciones de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, donde la sección (I) incluye mediciones que se llevan a cabo antes de la conversión en pulpa; la sección (II) incluye mediciones asociadas con la formación en pulpa; la sección (III) incluye mediciones que se llevan a cabo después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación

de papel; y la sección (IV) incluye mediciones que se llevan a cabo dentro de la máquina de formación de papel.

5 En una realización preferida, la consistencia de la pasta del material celulósico en la etapa de conversión en pulpa (a) está dentro del intervalo del 3,0 al 6,0 %, o del 3,3 al 5,5 %, o del 3,6 al 5,1 %, o del 3,9 al 4,8 %, o del 4,2 al 4,6 %.

10 En otra realización preferida, la consistencia de la pasta del material celulósico en la etapa de conversión en pulpa (a) está dentro del intervalo del 10 al 25 %, o del 12 al 23 %, o del 13 al 22 %, o del 14 al 21 % o del 15 al 20 %.

Los métodos adecuados para medir la consistencia de la pasta de los materiales celulósicos se conocen por el experto en la materia. En este aspecto puede hacerse 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.

15 Preferentemente, el potencial rédox del material celulósico se aumenta por la adición del biocida en un valor dentro del intervalo de -500 mV a +500 mV, o de -150 mV a +500 mV, o de -450 mV a +450 mV, o de -100 mV a +450 mV, o de -50 mV a +400 mV, o de -25 mV a +350 mV, o de 0 mV a +300 mV.

Por ejemplo, antes de que se añada el biocida, el potencial rédox del material celulósico puede ser -400 mV y después de la adición del biocida se aumenta a un valor de por ejemplo, -100 mV a +200 mV.

20 Un valor positivo del potencial rédox indica un sistema oxidante, mientras que un potencial rédox negativo indica un sistema reductor. Los métodos adecuados para medir el potencial rédox se conocen por el experto en la materia. En este aspecto se puede hacer referencia por ejemplo a H. Holik, Handbook of Paper and Board, Wiley-VCH, 2006.

25 Preferentemente, el nivel de ATP (adenosín trifosfato) del material celulósico, expresado en RLU (unidades de luz relativa), disminuye por la adición del biocida en un valor dentro del intervalo de 500 a 400.000 RLU, o de 600 a 350.000 RLU, o de 750 a 300.000 RLU, o de 1.000 a 200.000 RLU, o de 5.000 a 100.000 RLU.

Por ejemplo, antes de que se añada el biocida, el nivel de ATP puede exceder 400.000 RLU y después de la adición de biocida se disminuye a un valor de, por ejemplo, 5.000 a 100.000 RLU.

En una realización preferida, el nivel de ATP (adenosín trifosfato) del material celulósico, expresado en RLU (unidades de luz relativa), disminuye por la adición del biocida a un valor dentro del intervalo de 5000 a 500.000 RLU, más preferentemente de 5000 a 25.000 RLU.

30 La detección de ATP usando bioluminiscencia proporciona otro método para determinar el nivel de contaminación microbiana. Los métodos adecuados para la detección de ATP usando bioluminiscencia se conocen por el experto en la materia.

35 La etapa de conversión en pulpa (a) puede llevarse a cabo en condiciones ambientales.

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

40 En una realización preferida, la etapa de conversión en pulpa (a) se lleva a cabo a un valor de pH de 5 a 13, o de 5 a 12, o de 6 a 11, o de 6 a 10, o de 7 a 9. El valor de pH deseado puede ajustarse por la adición de ácidos y bases, respectivamente.

45 En una realización preferida de acuerdo con la invención, la etapa de conversión en pulpa (a) se lleva a cabo en la presencia de uno o más biocidas y auxiliares adicionales. Dichos auxiliares adicionales pueden comprender, pero no se limitan a materiales inorgánicos, tales como talco, u otros aditivos.

50 Típicamente, el material celulósico convertido en pulpa que contiene el almidón (no degradado), es decir pulpa virgen, de reciclaje o de mezcla, puede someterse a etapas de proceso adicionales estando abarcadas por la sección (III) del método para la fabricación de papel, cartón o cartulina, que siguen la etapa de conversión a pulpa (a) de la sección (II) . Estas etapas pueden comprender, pero no se limitan a

(c) destintar el material celulósico; y/o

55 (d) mezclar el material celulósico; y/o

(e) blanquear el material celulósico; y/o

60 (f) refinar el material celulósico; y/o

(g) cribar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta espesa; y/o

65 (h) añadir (h<sub>1</sub>) un polímero catiónico y (h<sub>2</sub>) un polímero catiónico auxiliar al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa, es decir a la pasta espesa, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %; o preferentemente en el área de pasta fina, es decir, a la pasta fina donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta menor del 2,0 %; donde el polímero

catiónico y el polímero catiónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente de al menos un 5 % en moles; donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas; donde el polímero catiónico comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de (met)acrilato de N,N,N-trialquilamonioalquilo, (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonioalquilo o haluro de dialildialquilamonio; y donde el polímero catiónico auxiliar comprende unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonioalquilo o cloruro de dialildimetilamonio; y/o

(i) cribar y/o limpiar el material celulósico en el área de pasta fina, es decir después de diluir la pasta espesa en una pasta fina.

En este aspecto, debe enfatizarse que las etapas anteriormente mencionadas (c) a (g) e (i) son opcionales solamente, significa que una cualquiera, dos cualquiera, tres cualquiera o cuatro cualquiera de las etapas (c) a (g) e (i) puede omitirse. También es posible que las seis etapas (c) a (g) e (i) se omitan durante el proceso de fabricación de papel. De acuerdo con la invención la etapa (b), el tratamiento del material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas, es obligatorio y puede llevarse a cabo ya sea durante la etapa de conversión en pulpa (a) y/o después de la etapa de conversión en pulpa (a). Con la condición de que la etapa (b), el tratamiento del material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas, se lleva a cabo al menos parcialmente después de la etapa de conversión en pulpa (a), se puede llevar a cabo ya sea antes de la etapa (c) o en cualquier momento durante las etapas mencionadas anteriormente (c) a (g). Preferentemente, sin embargo, la etapa (b) se lleva a cabo antes del que el material celulósico que contiene el almidón se diluya de una pasta espesa (que se procesa en el área de pasta espesa) a una pasta fina (que se procesa adicionalmente en el área de pasta fina), es decir, antes de la etapa (i).

Los dispositivos que son adecuados para las etapas posteriores después de la etapa de conversión en pulpa (a) se conocen por el experto en la materia. Por ejemplo, el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) puede bombearse del despulpador en una tina de pasta, una tina de mezclado y/o una máquina de tinas antes de que se suministre a la máquina de formación de papel (es decir la denominada "parte constante" de la máquina de fabricación de papel).

La secuencia temporal de las etapas (c) a (g) puede elegirse libremente, significa que la secuencia temporal de las etapas (c) a (g) no sigue necesariamente el orden alfabético como se indica. Preferentemente, sin embargo, el orden es alfabético.

Las etapas de proceso adicionales tales como el almacenamiento del material celulósico en tanques de almacenamiento o etapas de lavado y/o cribado adicionales pueden incorporarse después de cualquiera de las etapas de proceso (a) a (g).

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

donde, para el fin de la memoria descriptiva, el símbolo "→" significa "seguido de"; y las etapas de proceso adicionales, tales como almacenamiento del material celulósico en tanques de almacenamiento o etapas de lavado y/o cribado adicionales pueden incorporarse después de cualquiera de las etapas de proceso (a) a (g). La etapa (b), el tratamiento de material celulósico que contiene el almidón con el biocida, también puede incorporarse después de cualquiera de las etapas de proceso (a) a (g).

Al menos una parte del biocida se añade preferentemente durante la etapa de conversión en pulpa (a) o poco después. Con la condición de que el biocida que se añadió inicialmente durante la etapa de conversión de pulpa (a) no se retire o se consuma completamente en las etapas posteriores, el biocida también está presente en las etapas de proceso (e), (d), (e), (f) y (g), si lo hay, el que sigue la etapa de conversión en pulpa (a).

En una realización preferida, al menos una parte del resto de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida se añade al material celulósico durante cualquiera de las etapas (c), (d), (e), (f) y/o (g). Por ejemplo, el 50 % en peso de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida puede añadirse continua o discontinuamente, antes de y/o durante la etapa de conversión en pulpa (a) y el 50 % en peso restante de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida puede añadirse continua o discontinuamente, antes de, durante y/o después de las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y/o (g).

Una persona experta en la materia es consciente de que después de cada una de las etapas de proceso (a) a (g), la mezcla que comprende el material celulósico y el biocida puede suministrarse a los tanques de almacenamiento, antes de que se reintroduzca a las etapas de proceso adicionales del proceso de fabricación de papel.

También es evidente para una persona experta en la materia que al menos una parte del resto de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida puede añadirse al material celulósico, cuando se almacena en tanques de

almacenamiento después de cualquiera de las etapas de proceso (a), (c), (d), (e), (f) y (g).

En general, la etapa de conversión en pulpa (a) se lleva a cabo antes de que el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entre a la máquina de fabricación de papel. En una realización preferida, al menos una parte del biocida se añade al agua usada para la conversión en pulpa antes de o durante la etapa de conversión en pulpa para el material celulósico, es decir, al material virgen, de reciclaje o de mezcla. Dicha adición tiene lugar preferentemente al menos 5 minutos, o al menos 10 minutos, o al menos 20 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 40 minutos antes de que el material celulósico se suministre al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel, por ejemplo, a través de la caja de flujo.

En una realización preferida, la adición se lleva a cabo preferentemente como mucho 360 minutos, o como mucho 300 minutos, o como mucho 240 minutos, o como mucho 180 minutos, o como mucho 120 minutos, o como mucho 60 minutos antes de que el material celulósico se suministre al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel, por ejemplo, a través de la caja de flujo.

Preferentemente, el período de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el biocida está dentro del intervalo de 10 minutos a 3 días.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el período de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el biocida es al menos 10 minutos, o al menos 30 minutos, o al menos 60 minutos, o al menos 80 minutos, o al menos 120 minutos.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el período de tiempo durante el cual el material celulósico está en contacto con el biocida está preferentemente dentro del intervalo de 12±10 horas, o 24±10 horas, o 48±12 horas, 72±12.

La duración de la etapa de conversión en pulpa (a) no es crítica para la invención. Después de la etapa de conversión en pulpa, la pulpa de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de destintado (c), donde la pulpa virgen, la pulpa de reciclaje o la pulpa de mezcla se desentinta, preferentemente en presencia del biocida.

Después de la etapa de conversión en pulpa, la pulpa de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de mezclado (d). El mezclado (d), también denominado separación de la pasta, se lleva cabo típicamente en una caja de mezcla, es decir, un recipiente de reacción donde aditivos tales como tintes, cargas (por ejemplo, talco o arcilla) y agentes encaladores (por ejemplo, resina, cera, almidón adicional, pegamento) se añaden al material celulósico convertido en pulpa, preferentemente a pulpa virgen, pulpa de reciclaje o pulpa de mezcla, preferentemente en presencia del biocida. Las cargas se añaden preferentemente para mejorar las propiedades de impresión, suavidad, brillo y opacidad. Los agentes encoladores mejoran típicamente la resistencia al agua y la capacidad de impresión del papel final, cartón y/o cartulina. El encolado también puede llevarse a cabo en la máquina de fabricación de papel, mediante la aplicación de superficie sobre la hoja.

Después de la etapa de conversión en pulpa, la pulpa de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de blanqueado (e). Típicamente, el blanqueado (e) se lleva a cabo para blanquear el material celulósico convertido en pulpa, preferentemente en presencia del biocida. En el proceso de blanqueado, los blanqueadores químicos tales como peróxido de hidrógeno, bisulfito sódico o hidrosulfito sódico se añaden típicamente al material celulósico convertido en pulpa para retirar el color.

Después de la etapa de conversión en pulpa, la pulpa de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de refinado (f). El refinado (f) se lleva a cabo preferentemente en una denominada pila refinadora de pulpa o refinadora fibrilando las fibras del material celulósico, preferentemente en presencia del biocida. El fin es preferentemente cepillar y levantar las fibrillas de la superficie de la fibra para unirse mejor entre sí durante la formación de la hoja dando como resultado un papel más resistente. Las pilas refinadoras de pulpa (por ejemplo, pila refinadora Hollander, pila refinadora Jones-Bertram, etc.) procesan los lotes de pulpa mientras que las refinadoras (por ejemplo, refinadora Chaffin, refinadora Jordan, refinadoras de disco individual o doble, etc.) procesan la pulpa continuamente.

Después de la etapa de conversión en pulpa, la pulpa de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de cribado (g). El cribado (g) se aplica preferentemente para retirar fibras indeseables y material no fibroso del material celulósico, preferentemente en presencia del biocida, preferentemente mediante el uso de cribas de rotación y limpiadores de centrífuga.

Antes de que el material celulósico entre a la máquina de fabricación de papel el material celulósico que está presente como una "pasta espesa" se diluye con agua para "adelgazar la pasta". Después de la dilución, la pulpa de acuerdo con la invención puede someterse a una etapa de cribado y/o limpieza adicional (i).

En lo sucesivo, típicamente cerca del final del proceso de fabricación de papel, el material celulósico se suministra a una máquina de fabricación de papel, donde entra típicamente al extremo húmedo de la máquina de fabricación de

papel.

Aquí es donde comienza la sección (IV) del método completo para la fabricación de papel, cartón o cartulina.

5 Para el fin de la memoria descriptiva el término "máquina de fabricación de papel" se refiere preferentemente a cualquier dispositivo o componente del mismo que sirve básicamente para la formación de hojas de una suspensión acuosa del material celulósico. Por ejemplo, el despulpador no va a considerarse como un componente de la máquina de fabricación de papel.

10 Típicamente, una máquina de fabricación de papel tiene un extremo húmedo, que comprende una sección de alambre y una sección de prensa, y un extremo seco que comprende una primera sección de secado, una prensa en coladora, una segunda sección de secado, un calandrador y carretes "gigantes".

15 La primera sección del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel es típicamente la sección de alambre, donde el material celulósico se suministra a través de una caja de flujo a la sección de alambre y se distribuye uniformemente sobre el ancho completo de la máquina de fabricación de papel y una cantidad significativa de agua de la dispersión acuosa o suspensión acuosa del material celulósico se drena. La sección de alambre también llamada sección de formación, puede comprender una capa o múltiples capas, donde múltiple significa preferentemente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 capas (pliegos). Posteriormente, el material celulósico entra preferentemente a  
20 la sección de prensa de la máquina de fabricación de papel donde el agua restante se exprime del material celulósico, que forma una cinta de material celulósico, que luego a su vez se suministra preferentemente al extremo seco de la máquina de fabricación de papel.

25 El denominado extremo seco de la máquina de fabricación de papel comprende preferentemente una primera sección de secado opcionalmente una prensa en coladora, una segunda sección de secado, un calandrador, y carretes "gigantes". La primera y la segunda sección de secado comprenden preferentemente un número de cilindros de secado calentados con vapor, donde las telas secadoras sintéticas puede llevar la cinta del material celulósico alrededor de los cilindros hasta que la cinta de material celulósico tenga un contenido de agua de aproximadamente el 4 al 12 %. Una solución acuosa de almidón puede añadirse a la superficie de la cinta del  
30 material celulósico para mejorar la superficie para fines de impresión o para propiedades de resistencia. Preferentemente, la cinta de material celulósico se suministra después al calandrador, donde se alisa y se pule. Posteriormente, el material celulósico se enrolla típicamente en la sección del denominado carrete "gigante".

35 En una realización preferida, el método de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una planta de fabricación de papel que puede considerarse que tiene un suministro de agua abierto y de esta manera un circuito de agua abierto. Las plantas de fabricación de papel de este tipo se caracterizan típicamente por una planta efluente, es decir, por una corriente efluente por medio de la cual una composición acuosa se retira continuamente del sistema.

40 En otra realización preferida, el método de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una planta de fabricación de papel que puede considerarse que tiene un circuito de reciclaje de agua cerrado. Las plantas de fabricación de papel de este tipo se caracterizan típicamente por no tener ninguna planta efluente, es decir, no existe corriente efluente por medio de la cual una composición acuosa se retira continuamente del sistema, mientras que el papel, por supuesto, contiene alguna humedad residual. Todas las plantas de fabricación de papel (sistemas cerrados y abiertos) permiten típicamente la evaporación del agua (gaseosa) mientras que los sistemas cerrados no permiten  
45 corrientes efluentes líquidas. Se ha descubierto sorprendentemente que el método de acuerdo con la invención es de ventaja particular en tal circuito cerrado de reciclaje de agua. Sin el método de acuerdo con la invención, el almidón en la fase líquida se concentraría de la etapa de reciclaje a la etapa de reciclaje y finalmente termina en una composición pastosa latamente viscosa no útil para cualquier fabricación de papel. Por medio del método de acuerdo con la invención, sin embargo, el almidón se fija, preferentemente se vuelve a fijar a las fibras evitando en  
50 consecuencia cualquier efecto de concentración de etapa de reciclaje a etapa de reciclaje.

55 En una realización preferida, al menos el 50 % en peso, del biocida, que está presente durante la etapa (b), todavía está presente cuando el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entra en al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel. En caso que la pérdida de biocida durante el proceso de fabricación de papel sea muy alta, pueden añadirse partes adicionales del biocida durante cualquiera de las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y/o (g).

60 En otra realización preferida, como mucho el 50 % en peso del biocida, que está presente durante la etapa (b), está todavía presente cuando el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entra a la máquina de fabricación de papel.

65 Un biocida de uno o dos componentes adicional (biocida adicional) que difiere en naturaleza del biocida de la etapa (b) (primer biocida) también puede añadirse al material celulósico que contiene el almidón (no degradado) antes de, durante o después de las etapas de proceso (c) a (g) y/o después de que el material celulósico se suministre a la máquina de fabricación de papel.

Con la condición de que el biocida que se añadió durante la etapa (b) y opcionalmente en las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y (g), si lo hay, que sigue la etapa de conversión en pulpa (a), no se retira completamente en las etapas posteriores, el biocida también está presente en la máquina de fabricación de papel.

- 5 En una realización preferida, al menos una parte del resto de la cantidad total (flujo entrante total) del biocida (primer biocida) y/u otro biocida (biocida adicional) se añade al material celulósico posterior a cualquiera de las etapas (c), (d), (e), (f) y/o (g), es decir, en la máquina de fabricación de papel. Por ejemplo, el 50 % en peso de la cantidad total (flujo entrante total) del primer biocida puede añadirse discontinua o continuamente antes de y/o durante la etapa de conversión de pulpa (a) y/o después de las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y/o (g) y el 50 % en peso restante de la cantidad total (flujo entrante total) del primer biocida puede añadirse discontinua o continuamente, en la máquina de fabricación de papel.

- 15 En una realización preferida, el biocida adicional (es decir, otra porción del primer biocida y/o biocida adicional que difiere naturaleza del primer biocida) se añade al material celulósico que contiene el almidón (no degradado) en el extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel, preferentemente en la sección de alambre. En una realización preferida, el biocida adicional se añade en la caja de máquina o caja de mezclado, o en la caja reguladora, o en la parte constante de la máquina de fabricación de papel. En una realización preferida, al menos una porción del biocida adicional se añade a una o más corrientes de agua de la planta de fabricación de papel seleccionadas del grupo que consisten de agua de dilución del despulpador, agua blanca (tal como agua blanca 1 y/o agua blanca 2), agua de ducha clarificada, filtrado transparente, y entrada de clarificación. Se prefiere particularmente la adición de al menos una porción del biocida adicional al agua de dilución de despulpador.

- 25 De acuerdo con la invención, la etapa (h) comprende añadir un polímero catiónico y un polímero auxiliar catiónico, preferentemente a una pasta espesa del material celulósico, preferentemente que tiene una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %; o a una pasta fina del material celulósico, que tiene preferentemente una consistencia de pasta de menor del 2,0 %; donde el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente de al menos el 5 % en moles, donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas.

- 30 El polímero iónico (polímero catiónico) y el polímero iónico auxiliar (polímero catiónico auxiliar) de acuerdo con la invención difieren entre sí. Si el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar derivan de las mismas unidades monoméricas, ambos polímeros todavía se caracterizan por características de acuerdo con las cuales una persona experta en la materia puede reconocer claramente que los dos polímeros difieren entre sí, teniendo en cuenta la naturaleza estadística de la mayoría de reacciones de polimerización, por ejemplo, debido a los pesos moleculares promedio en pesos significativamente diferentes y/o la cationicidad significativamente diferente.

- 40 Ya que el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen una ionicidad diferente, donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de unidades monoméricas, al menos uno de los polímeros es un copolímero que comprende unidades monoméricas iónicas así como también no iónicas. En una realización preferida, el polímero iónico es un homopolímero de unidades monoméricas iónicas y el polímero iónico auxiliar es un copolímero que comprende unidades monoméricas iónicas y unidades monoméricas no iónicas. En otra realización preferida, el polímero iónico es un copolímero que comprende unidades monoméricas iónicas y unidades monoméricas no iónicas y el polímero iónico auxiliar es un homopolímero de unidades monoméricas iónicas. Todavía en otra realización, el polímero iónico así como también el polímero iónico auxiliar es un copolímero que comprende cada uno unidades monoméricas iónicas y unidades monoméricas no iónicas.

Preferentemente, la etapa (h) comprende las subetapas

- 50 (h<sub>1</sub>) añadir un polímero catiónico al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %, o preferentemente en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de papel menor del 2,0 %; y,

- 55 (h<sub>2</sub>) añadir un polímero catiónico auxiliar al material celulósico, preferentemente en el área de pasta de papel grueso donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %, o preferentemente en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta menor del 2,0 % en peso;

- 60 donde el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen un peso molecular promedio diferente y una ionicidad diferente, donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de unidades monoméricas.

- 65 La subetapa (h<sub>1</sub>) puede llevarse a cabo antes de la subetapa (h<sub>2</sub>), simultáneamente con la subetapa (h<sub>2</sub>) o después de la subetapa (h<sub>2</sub>). Cualquier solapamiento parcial también es posible. En una realización preferida, la etapa (b) se lleva a cabo al menos parcialmente antes de las subetapas (h<sub>1</sub>) y (h<sub>2</sub>), y la subetapa (h<sub>2</sub>) a su vez se lleva a cabo preferentemente al menos parcialmente antes de la subetapa (h<sub>1</sub>). En otras palabras, preferentemente un punto de

5 suministro para al menos una parte de la cantidad total de biocida que se añade en etapa (b) se localiza en la planta de fabricación de papel corriente arriba con respecto a los puntos de suministro para el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar, y un punto de suministro para al menos una parte de la cantidad total de polímero iónico auxiliar que se añade en etapa (h<sub>2</sub>) se localiza en la planta de fabricación de papel corriente arriba con respecto al punto de suministro del polímero iónico añadido en la subetapa (h<sub>1</sub>).

10 Una persona experta en la materia reconoce que el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar pueden añadirse directamente de manera independiente entre sí a una ubicación de la planta, es decir la planta completa para procesar el material celulósico, donde la pasta espesa se procesa como tal y donde la pasta fina se procesa como tal, respectivamente. En este aspecto, la adición directa puede significar la adición de un material sólido o líquido que contiene el polímero a la pasta. Una persona experta en la materia también reconoce que alternativamente, el polímero puede añadirse a una ubicación de la planta donde no se procesa pasta como tal, sino donde otro material líquido, sólido o gaseoso se procesa que a su vez se añade posteriormente a la pasta, es decir, se mezcla con la pasta de gruesa o la pasta fina (adición indirecta). En este aspecto, la adición indirecta también puede significar la adición de un material sólido o líquido que contiene el polímero al otro material líquido, sólido o gaseoso que a su vez se añade posteriormente a la pasta espesa y a la pasta fina, respectivamente.

20 Un fin de añadir el polímero catiónico y el polímero catiónico auxiliar es la fijación, preferentemente re-fijación del almidón (no degradado), preferentemente el almidón no iónico (no degradado) aniónico, catiónico y/o nativo, particularmente el almidón no-iónico, aniónico, y/o nativo, a las fibras celulósicas reduciendo en consecuencia preferentemente el contenido de almidón en el agua blanca.

25 Los polímeros catiónicos son particularmente útiles para fijar los almidones no iónicos, nativos, zwitteriónicos o aniónicos.

30 El polímero catiónico y el polímero catiónico auxiliar pueden añadirse independientemente entre sí al material celulósico que contiene el almidón en cualquier etapa de la fabricación de papel en el área de pasta espesa, en la conversión en pulpa o después de la conversión en pulpa; o en cualquier etapa de la fabricación de papel en el área de pasta fina. Es evidente para una persona experta en la materia que al menos una parte de la cantidad total (flujo entrante total) del polímero puede añadirse al material celulósico, es decir al material virgen, de reciclaje o de mezcla, durante o después de la etapa de conversión en pulpa (a).

35 Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "área de pasta espesa" se refiere a cualquier etapa de fabricación de papel donde el material celulósico está presente como una "pasta espesa". Análogamente, el término "área de pasta fina" se refiere a cualquier etapa de fabricación de papel donde el material celulósico está presente como pasta fina. Típicamente, la pasta espesa se procesa en cualquiera de las etapas de procesos convencionales para la fabricación de papel o cartón que se llevan a cabo antes de la etapa (i). Las frases "pasta espesa" y "pasta fina" se conocen por la persona experta en la materia. Típicamente, en la pasta espesa de la máquina de fabricación de papel se diluye antes de la etapa (i) produciendo en consecuencia pasta fina. Para el fin de la memoria descriptiva, "pasta espesa" tiene preferentemente un contenido de sólidos (= consistencia de pasta) de al menos el 2,0 % en peso, preferentemente al menos el 2,1 % en peso, más preferentemente al menos el 2,2 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 2,3 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 2,4 % en peso y mucho más preferentemente al menos el 2,5 % en peso. De esta manera, para el fin de la memoria descriptiva, el material celulósico que tiene el contenido de sólidos anterior va a considerarse preferentemente como pasta espesa, mientras que el material celulósico que tiene un contenido de sólidos más bajo va a considerarse como pasta fina.

50 En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añaden independientemente entre sí al material celulósico que contiene el almidón (no degradado) durante cualquiera de las etapas, (a), (c), (d), (e), (f) o (g), es decir antes de que el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) se diluya a una "pasta fina" y antes de que el material celulósico que contiene el almidón (no degradado) entre a la máquina de fabricación de papel. Si el método de acuerdo con la invención comprende una o más de las etapas (c) a (g), esto no significa que la etapa (h) y sus subetapas (h<sub>1</sub>) y (h<sub>2</sub>), respectivamente, se realicen en orden alfabético, es decir después de las otras etapas. Más bien, por ejemplo, es posible que después de la etapa (a) el polímero iónico se añada en la etapa (h<sub>1</sub>) y que después cualquiera de las etapas (c) a (g) se lleven a cabo, seguido de la adición del polímero iónico auxiliar en la etapa (h<sub>2</sub>). Preferentemente, sin embargo, las etapas del método de acuerdo con la invención se llevan a cabo en orden alfabético.

60 En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añaden al material celulósico que contiene el almidón antes de que el biocida se adicione al material celulósico que contiene el almidón.

65 En este aspecto, al menos una parte de la cantidad total (flujo entrante total) del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar puede añadirse directamente en el inicio de la etapa de conversión en pulpa, es decir directamente después de que el material virgen, de reciclaje o de mezcla se suministre al despulpador. Además, al menos una parte del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar puede añadirse al material celulósico en cualquier momento durante la etapa de conversión en pulpa, es decir después de que la conversión en pulpa ha comenzado pero antes de recuperar el material celulósico convertido en pulpa del despulpador. Cuando se lleva a cabo la conversión en



pulpa continuamente, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar también pueden añadirse continuamente.

5 En otra realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar, se añade al material celulósico que contiene el almidón después de que el biocida se haya añadido. También es posible, que el biocida y el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añadan simultáneamente al material celulósico que contiene el almidón. Además, es posible que una primera parte del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añadan al material celulósico que contiene el almidón antes de que una primera parte del biocida se añada y posteriormente una segunda parte del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añada, o viceversa.

10 En otra realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añaden antes o posteriormente con el biocida durante la etapa de conversión en pulpa (a).

15 En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añaden al material celulósico que contiene el almidón después de que la etapa de conversión en pulpa se haya completado.

20 Es evidente para una persona experta en la materia que la cantidad (flujo entrante) del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar puede añadirse continuamente (de forma ininterrumpida) o discontinuamente (de forma interrumpida) con respecto a un punto de suministro. Adicionalmente, la cantidad total (flujo entrante total) de polímero puede dividirse en al menos dos partes, de las cuales al menos una parte se añade continua o discontinuamente al material celulósico que contiene el almidón durante o después de la etapa de conversión en pulpa (a) y la otra parte se añade continua o discontinuamente en algún lugar, es decir en uno o más de otros puntos de suministro.

25 En una realización preferida, la cantidad total (flujo entrante total) del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añade al material celulósico durante la etapa de conversión en pulpa (a) continua o discontinuamente, es decir el 100 % en peso de la cantidad total (flujo entrante total) del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añade al material celulósico, es decir al material virgen, de reciclaje o de mezcla o después de la etapa de conversión en pulpa (a).

30 Con la condición de que el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar que se añadió durante la etapa (a) y opcionalmente en las etapas de proceso (c), (d), (e), (f) y (g), si lo hay, que sigue la etapa de conversión en pulpa (a), no se retira completamente en las etapas posteriores, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar también están presentes en la máquina de fabricación de papel.

35 En una realización preferida, al menos una parte del resto de la cantidad total (flujo entrante total) del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añade a material celulósico posterior a cualquiera de las etapas (c), (d), (e), (f) y/o (g). Por ejemplo, el 50 % en peso de la cantidad total (flujo entrante total) del polímero iónico auxiliar puede añadirse continua o discontinuamente, durante la etapa de conversión en pulpa (a) y el 50 % en peso restante de la cantidad total (flujo entrante total) del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar puede añadirse continua o discontinuamente, en cualquiera de otras etapas de procesamiento, por ejemplo dentro del área de pasta espesa.

45 En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añade por la caja de la máquina o caja de mezclado, o en la caja de regulación. En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añade a la salida de la caja de la máquina.

50 De acuerdo con el método de la invención, la adición del polímero iónico y del polímero iónico auxiliar al material celulósico sirve para el fin de (volver a) fijar el almidón a las fibras de celulosa del material de celulosa reduciendo de esta manera sustancialmente el contenido del material libre (es decir almidón disuelto dispersado no unido) en el material celulósico. En este aspecto, para el fin de la memoria descriptiva, "(volver a) fijar" el almidón puede significar tanto volver a fijar el almidón no degradador y/o como fijar el almidón recientemente añadido a las fibras de celulosa.

55 La (re-)fijación del almidón a las fibras de celulosa da lugar a una disminución de la extensión cuando se somete a la fase acuosa del material celulósico a una prueba de yodo. De esta manera, la (re-)fijación eficiente del almidón por medio del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se puede monitorizar midiendo la extinción del almidón que está contenido en la fase acuosa del material celulósico por medio del ensayo de yodo.

60 Preferentemente, en la etapa (h) del método de acuerdo con la invención el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí se añade continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que después de 3 días de tratamiento, preferentemente después de 1 semana de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la extinción del almidón contenido en la fase acuosa del material celulósico se ha disminuido al menos un 5 %, o al menos un 10 %, o al menos un 15 %, o al menos un 20 %, o al menos un 25 %, o al menos un 30 %, o al menos un 35 %, o al menos un 40 %, o al menos un 45 %, o al menos un 50 %, o al menos un 55 %, o al menos un 60 %, o al menos un 65 %, o al menos un 70 %, o al menos un 75 %, o al menos un 80 %, en comparación con la extinción que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de

que el polímero se añadiera por primer vez o antes de que se iniciara la adición de las cantidades de biocida empleados convenientemente, es decir comparado con una situación donde se había evitado que los microorganismos degraden el almidón por medio del biocida añadido en la etapa (b), pero en la ausencia del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar. En una realización preferida, la extinción del almidón nativo se supervisa. Esto se puede hacer en una longitud de onda particular, típicamente a 550 nm (para detalles se hace referencia a la sección experimental).

De esta manera, por lo que se refiere al contenido del almidón libre en la fase acuosa del material celulósico, las etapas (b) y (h) del método de acuerdo con la invención tienen efectos opuestos: todavía que la etapa (b) previene que el almidón se degrade por los microorganismos y de esta manera aumenta el contenido de almidón libre, la etapa (h) provoca la (re-)fijación, es decir la posición del almidón y disminuye de esta manera el contenido de almidón libre. Estos efectos opuestos del método de acuerdo con la invención se pueden mostrar fácilmente por los experimentos donde un método convencional, equilibrado para fabricación de papel, cartón o cartulina se modifica en primer lugar por la etapa (b) solamente, conduciendo de esta manera a un aumento sustancial del contenido de almidón libre en la fase acuosa del material celulósico (que se puede supervisar por ejemplo por la prueba de yodo), y después, una vez que el método modificado de esta manera se ha equilibrado, en segundo lugar modificar adicionalmente el método también por la etapa (h), conduciendo de esta manera una disminución sustancial del contenido de almidón libre en la fase acuosa del material celulósico (que también se puede supervisar por ejemplo por el ensayo de yodo).

Ya que el almidón se (vuelve a) fijar a las fibras de celulosa, la resistencia del papel, cartón, o cartulina se aumenta. De esta manera, otro aspecto de la invención se refiere a un método para implementar la resistencia del papel, cartón o cartulina que comprende el método para la fabricación de papel, cartón o cartulina de acuerdo con la invención.

Además, ya que el almidón se (vuelve a) fijar a las fibras de celulosa, la velocidad de drenaje y/o producción de la máquina de fabricación de papel puede aumentarse. De esta manera, otro aspecto de la invención se refiere a un método para aumentar la velocidad de drenaje y/o producción de la máquina de fabricación de papel que comprende el método para la fabricación de papel, cartón o cartulina de acuerdo con la invención.

Todavía además, ya que el almidón se (vuelve a) fijar a las fibras de celulosa, la COD efluente en proceso de fabricación de papel se puede reducir. De esta manera, otro aspecto de la invención se refiere a un método para reducir la COD efluente en el proceso de fabricación de papel que comprende el método para la fabricación de papel, cartón, o cartulina de acuerdo con la invención.

En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí se dosifica al material celulósico que contiene el almidón durante o después de la etapa de conversión en pulpa (a) a una concentración final de al menos 50 g/tonelada métrica, o al menos 100 g/tonelada métrica, o al menos 250 g/tonelada métrica, o al menos 500 g/tonelada métrica, o al menos 750 g/tonelada métrica, o al menos 1.000 g/tonelada métrica, o al menos 1.250 g/tonelada métrica, o al menos 1.500 g/tonelada métrica, donde las toneladas métricas se basan preferentemente en la composición total que contiene el material celulósico, y los gramos se basan preferentemente en el polímero iónico como tal (contenido activo). Más preferentemente, el polímero iónico, preferentemente catiónico se dosifica al material celulósico durante o después de la etapa de conversión en pulpa (a) a una concentración final de 100 a 2.500 g/tonelada métrica, o de 200 a 2.250 g/tonelada métrica, o de 250 a 2.000 g/tonelada métrica, o de 300 a 1.000 g/tonelada métrica donde las toneladas métricas se basan preferentemente en la composición total que contiene el material celulósico, y los gramos se basan preferentemente en el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar, respectivamente, como tal (contenido activo).

En una realización preferida, preferentemente cuando el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se emplea en el estado sólido, por ejemplo como un material granular, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí se dosifica al material celulósico a una concentración de  $1.500 \pm 750$  g/tonelada métrica, o  $1.500 \pm 500$  g/tonelada métrica, o  $1.500 \pm 400$  g/tonelada métrica, o  $1.500 \pm 300$  g/tonelada métrica, o  $1.500 \pm 200$  g/tonelada métrica, o  $1.500 \pm 100$  g/tonelada métrica, en base a la composición total que contiene el material celulósico. En otra realización preferida, preferentemente cuando el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí se emplean en el estado emulsionado, por ejemplo como una emulsión de agua en aceite, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí se dosifican al material celulósico a una concentración de  $2.500 \pm 750$  g/tonelada métrica, o  $2.500 \pm 500$  g/tonelada métrica, o  $2.500 \pm 400$  g/tonelada métrica, o  $2.500 \pm 300$  g/tonelada métrica, o  $2.500 \pm 200$  g/tonelada métrica, o  $2.500 \pm 100$  g/tonelada métrica, en base a la composición total que contiene el material celulósico y se refiere al contenido de polímero, es decir no al contenido de agua y aceite de la emulsión de agua en aceite.

Se ha descubierto que el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar reducen no solamente la COD de los efluentes resultantes tales como el agua residual, sino que también pueden mejorar las propiedades de resistencia de los productos de papel finales. Esto indica que el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar son estables a lo largo de todo el proceso de fabricación de papel.

En una realización preferida, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar en el área de pasta espesa o pasta fina de acuerdo con la invención da como resultado una disminución en el valor COO del agua residual de al menos el 3,0 %, o al menos el 5,0 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 40 %  
 5 %, o al menos el 50 %, o al menos el 60 %, o al menos el 70 %, cuando se compara con la COD del agua residual, que se obtiene cuando el material celulósico se procesa en ausencia del biocida y cuando no se añade polímero. El valor COD se mide preferentemente de acuerdo con ASTM D1252 o ASTM D6697.

En una realización preferida adicional, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico auxiliar da como resultado una reducción de la turbidez de al menos el 5,0 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 35 %  
 10 %, o al menos el 40 %, o al menos el 50 %, o al menos el 60 %, o al menos el 70 %, o al menos el 80 %, o al menos el 90 %, cuando se compara con la turbidez medida por el producto de papel final hecho de material celulósico que no se trató con el biocida y el polímero durante la conversión en pulpa o poco después. La turbidez se mide preferentemente de acuerdo con ASTM D7315 - 07a.

En otra realización preferida, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar da como resultado un aumento en el valor Scott Bond del producto de papel final de al menos el 2,0%, o al menos el 5,0%, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 %  
 20 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 40 %, o al menos el 50 %, o al menos el 60 %, o al menos el 70 %, cuando se compara con el valor Scott Bond medido por el producto de papel final hecho de material celulósico que no se trató con el biocida y el polímero durante la conversión en pulpa o poco después. El valor Scott Bond se mide preferentemente de acuerdo con TAPPI T 833 pm-94.

Todavía en otra realización preferida, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar opcionalmente añadido da como resultado un aumento en el valor CMT del producto de papel final de al menos el 2,0 %, o al menos el 5,0 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 40 %, o al menos el 50 %, o al menos el 60 %  
 25 %, o al menos el 70 %, cuando se compara con el valor CMT medido para el producto de papel final hecho de material celulósico que no se trató con el biocida y el polímero durante la conversión en pulpa o poco después. El valor CMT se mide preferentemente de acuerdo con DIN EN ISO 7236 o el método TAPPI T 809.

Todavía en otra realización preferida, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar dan como resultado un aumento en el valor SCT del producto de papel final de al menos el 2,0 %, o de al menos el 5,0 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 %  
 35 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 40 %, o al menos el 50 %, o al menos el 60 % o al menos el 70 %, cuando se compara con el valor SCT medido para el producto de papel final hecho de material celulósico que no se trató con el biocida y el polímero durante la conversión en pulpa o poco después. El valor SCT se mide preferentemente de acuerdo con el método DIN 54 518 o TAPPI T 82 6.

En una realización preferida adicional, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar dan como resultado un aumento en la resistencia a la ruptura (resistencia a la ruptura Mullen) del producto de papel final de al menos el 2,0 %, o al menos el 5,0 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 40 %  
 45 %, o al menos el 50 %, o al menos el 60 %, o al menos el 70 %, cuando se compara con la resistencia a la ruptura medida para el producto de papel final hecho de material celulósico que no se trató con el biocida y el polímero durante la conversión en pulpa o poco después. La resistencia a la ruptura se mide preferentemente de acuerdo con TAPPI 403os-76 o ASTM D774.

En una realización preferida adicional, el tratamiento combinado del material celulósico que contiene el almidón con el biocida y el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar dan como resultado un aumento en la longitud de la ruptura del producto de papel final de al menos el 2,0 %, o al menos el 5,0 %, o al menos el 10 %, o al menos el 15 %  
 50 %, o al menos el 20 %, o al menos el 25 %, o al menos el 30 %, o al menos el 40%, o al menos el 50 %, o al menos el 60 %, o al menos el 70 %, cuando se compara con la longitud de ruptura medida para el producto de papel final hecho del material celulósico que no se trató con el biocida y el polímero durante la conversión en pulpa o poco después. La longitud de rotura se mide preferentemente de acuerdo con el Método TAPPI T 404 cm-92.

Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "polímero catiónico" se refiere preferentemente a polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, que tienen una carga neta positiva. Los polímeros catiónicos pueden ramificarse o no ramificarse, reticularse o no reticularse, injertarse o no injertarse. Los polímeros catiónicos de acuerdo con la invención son preferentemente ni ramificados, tampoco reticulados, ni injertados.  
 60

Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "polímero aniónico" se refiere preferentemente a polímeros solubles en agua y/o hinchables en agua, que tienen una carga neta negativa. Los polímeros aniónicos pueden ser ramificados o no ramificados, reticulados o no reticulados, injertados o no injertados. Los polímeros aniónicos de acuerdo con la invención son preferentemente ni ramificados, tampoco reticulados, ni injertados.  
 65

Una persona experta en la materia conoce el significado de las frases "polímero ramificado", "polímero no ramificado", "polímero reticulado" y "polímero injertado". 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.

5 Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "hinchable en agua" se refiere preferentemente al aumento en el volumen de las partículas de polímero asociadas a la captación de agua (para comparación 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  
10 hinchamiento de los polímeros puede medirse a diferentes temperaturas y valores de pH en agua. Los pesos hinchados de los polímeros se determinan en intervalos, después de la retirada del agua superficial, hasta que se logra el hinchamiento de equilibrio. El porcentaje de hinchamiento se calcula preferentemente por la siguiente ecuación: % de hinchamiento =  $100 \times (W_t - W_0) / W_0$  donde  $W_0$  es el peso inicial y  $W_t$  el peso final del gel en el tiempo t (para comparación I. M. El-Sherbiny et al. Preparation, characterization, swelling and in vitro drug release  
15 behaviour of poly(AI-acryloylglycine-chitosan] interpolimeroic pH and thermally-responsive hydrogels. European Polymer Journal 2005, 41, 2584-2591).

Los polímeros iónicos hinchables en agua y/o los polímeros iónicos auxiliares de acuerdo con la invención pueden mostrar preferentemente un % de hinchamiento de al menos el 2,5 %, o al menos el 5,0 %, o al menos el 7,5%, o al  
20 menos el 10 %, o al menos el 15 %, o al menos el 20 % medido en agua desmineralizada a 20 °C y pH 7,4 en solución de tampón fosfato después de que se logra el hinchamiento de equilibrio.

Para el fin de la memoria descriptiva, el término "polímero" se refiere preferentemente a un material compuesto de macromoléculas que contienen >10 unidades monoméricas (para comparación G. P. Moss et al. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure. Pure & Applied Chemistry 1995, 67,  
25 1307-1375).

El polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí puede cada uno consistir en un solo tipo de polímero iónico, preferentemente catiónico o puede estar contenido en una composición que comprende  
30 diferentes polímeros iónicos, preferentemente catiónicos.

Los polímeros iónicos y/o polímeros iónicos auxiliares independientemente entre sí pueden ser homopolímeros, que comprenden preferentemente unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas como el único componente de monómero. Además, los polímeros iónicos y/o los polímeros iónicos auxiliares independientemente  
35 entre sí pueden ser también copolímeros, es decir biopolímeros, terpolímeros, cuaterpolímeros, etc., que comprenden, por ejemplo, diferentes unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas; o unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas así como también no iónicas.

Para el fin 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 monómeros se llaman biopolímeros, aquellos obtenidos de tres monómeros terpolímeros, aquellos obtenidos de cuatro monómeros cuaterpolímeros, etc. (para comparación A. D. Jenkins et al. Glossary of Basic Terms in Polymer Science. Pure & Applied Chemistry 1996, 68, 2287-2311).  
40

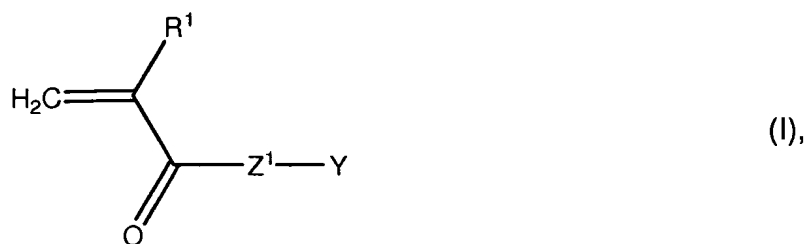
En caso de que el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar sea un copolímero, es de manera preferente independientemente entre sí un copolímero aleatorio, un copolímero estadístico, un copolímero de bloques, un copolímero periódico o un copolímero alternante, más preferentemente un copolímero aleatorio. En una realización particularmente preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí es un copolímero siendo uno de los comonómeros acrilamida.  
45  
50

Una persona experta en la materia conoce el significado de las frases "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.  
55

Para el fin de la memoria descriptiva, la expresión "al menos dos polímeros iónicos diferentes" se refiere a una mezcla (combinación) de polímeros iónicos que comprenden más de uno, preferentemente dos, tres o cuatro polímeros iónicos que difieren entre sí en sus unidades monoméricas, peso molecular, polidispersidad y/o tacticidad, etc.  
60

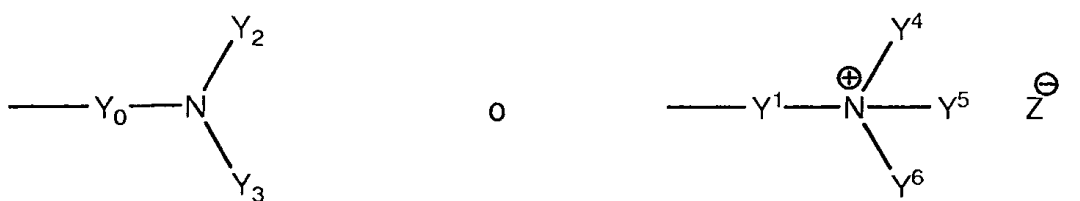
Para el fin de la memoria descriptiva, el término "ionividad" se referirá a la carga neta de un polímero así como también a su contenido cuantitativo, preferentemente molar de las unidades monoméricas iónicas basadas en el contenido total de las unidades monoméricas, preferentemente expresado en % en mol.  
65

- 5 Preferentemente, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí comprenden unidades monoméricas que derivan de monómeros radicalmente polimerizables, etilénicamente insaturados. Por lo tanto, en una realización preferida la cadena principal polimérica del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí es una cadena de carbono que no se interrumpe por heteroátomos, tales como nitrógeno u oxígeno.
- Preferentemente, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí deriva de monómeros etilénicamente insaturados que son preferentemente de manera radical polimerizables.
- 10 En una realización preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí deriva de derivados de ácido (met)acrílico, tales como ésteres del ácido (met)acrílico, amidas del ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, y similares. Preferentemente, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí es un derivado de un poli(met)acrilato. Para el fin de la memoria descriptiva, el término "(met)acrilo" se referirá a metacrilo así como también a acrilo.
- 15 Preferentemente, el grado de polimerización del polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí es al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 %, todavía más preferentemente al menos el 99 %, todavía más preferentemente al menos el 99,9 %, mucho más preferentemente al menos el 99,95 % y en particular al menos el 99,99 %.
- 20 Preferentemente, el polímero catiónico tiene un peso molecular promedio comparablemente alto que es preferentemente mayor que aquel del polímero iónico auxiliar. Preferentemente, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  del polímero catiónico, que puede medirse por ejemplo por GPC, es 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, todavía más preferentemente al menos 1.000.000 g/mol o al menos 1.250.000 g/mol, todavía más preferentemente al menos 1.500.000 g/mol o al menos 2.000.000 g/mol, mucho más preferentemente al menos 2.500.000 g/mol o al menos 3.000.000 g/mol y en particular dentro del intervalo de 1.000.000 g/mol a 10.000.000 g/mol o dentro del intervalo de 5.000.000 g/mol a 25.000.000 g/mol.
- 25 Preferentemente, la dispersión de peso molecular (peso molecular promedio en peso:  $M_w$ )/(peso molecular promedio en número:  $M_n$ ) del polímero catiónico está dentro del intervalo de 1,0 a 4,0, más preferentemente 1,5 a 3,5 y en particular 1,8 a 3,2.
- 30 El peso molecular promedio y la distribución de peso molecular del polímero catiónico puede medirse mediante un método bien conocido usando cromatografía de permeación en gel. Un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso puede calcularse usando estos valores, y la relación ( $M_w/M_n$ ) también puede calcularse.
- 35 El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del polímero catiónico o aniónico es preferentemente 1.000.000-50.000.000 g/mol y más preferentemente 5.000.000-25.000.000 g/mol.
- 40 El polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí es un polímero catiónico; donde el polímero iónico comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de (met)acrilato de N,N,N-trialquilamonioalquilo, (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonio o haluro de dialildialquilamonio; y donde el polímero iónico auxiliar comprende unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonio o cloruro de dialildimetilamonio.
- 45 En una realización preferida, el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí deriva de vinil amina o derivados de vinilamina tales como vinilamidas, por ejemplo vinil formamida o vinil acetamida.
- 50 En otra realización preferida, el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí deriva de compuestos de amoníaco cuaternizados que comprenden grupos radicalmente polimerizables tales como grupos alilo o acrilo.
- 55 El polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí también puede derivar de varios de los monómeros anteriores, por ejemplo de derivados de ácido acrílico así como también de vinil amina o derivados de vinil amina.
- 60 En una realización preferida el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí es un material positivamente cargado compuesto por macromoléculas que contienen >10 unidades monoméricas donde al menos un monómero es un monómero catiónico de fórmula general (I) como se define a continuación.
- 65 Los compuestos de la siguiente fórmula general (I) pueden usarse como monómeros catiónicos para la fabricación del polímero catiónico soluble en agua o hinchable en agua y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí de acuerdo con la invención:



donde

- 5 R<sup>1</sup> significa hidrógeno o metilo,  
 Z<sup>1</sup> significa O, NH o NR<sup>4</sup>, donde R<sup>4</sup> significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; preferentemente Z<sup>1</sup> significa NH; e  
 Y significa uno de los grupos



10

donde

- 15 Y<sup>0</sup> e Y<sup>1</sup> significan alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos hidroxilo;  
 Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup> e Y<sup>6</sup>, independientemente entre sí, significan alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y  
 Z<sup>-</sup> significa haluro, pseudohaluro, acetato o sulfato de metilo.

20 Para el fin de la memoria descriptiva el término "pseudohaluro" se refiere preferentemente a ciertos iones tales como azida, tiocianato, y cianuro, que se asemejan a iones haluro en su química (para comparación G. P. Moss y colaboradores. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure. Pure & Applied Chemistry 1995, 67, 1307-1375).

25 Los dialquilaminoalquil(met)acrilatos protonados o cuaternizados (por ejemplo trialquilamonio-alquil(met)acrilatos) o dialquilaminoalquil(met)acrilamidas protonadas o cuaternizadas (por ejemplo trialquilamonioalquil(met)acrilamidas) con grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> o alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> se prefieren. Las sales de amonio de haluro de metilo cuaternizadas, de haluro de etilo cuaternizadas, de haluro de propilo cuaternizadas, o haluro de isopropilo cuaternizadas de N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietil-aminometil (met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilamida, N,N-dimetilaminoetil(met)-acrilamida y/o N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida se prefieren más. Como haluros de alquilo preferidos se usan los cloruros de alquilo para cuaternización. En lugar de los cloruros de alquilo (es decir, cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo y cloruro de isopropilo), los bromuros, yoduros, sulfatos, etc., correspondientes también pueden usarse para la cuaternización de los derivados de N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilato y N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamida.

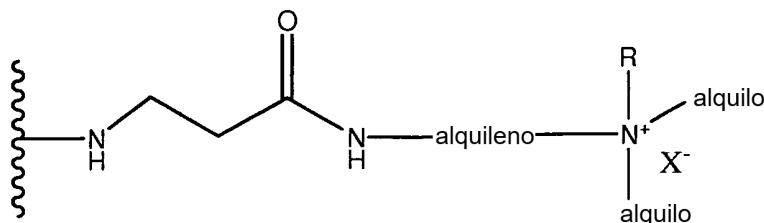
35 Además, el monómero catiónico DADMAC (cloruro de dialildimetil amonio) se puede usar para la preparación del polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar de acuerdo con la invención.

40 En una realización preferida de la invención, el polímero catiónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí contiene unidades monoméricas catiónicas seleccionadas del grupo que consiste en ADAME-Quat (N,N-dimetilaminoetilacrilato cuaternizado; por ejemplo N,N,N-trimetilamonioetil-acrilato), DIMAPA-Quat (N,N-dimetilaminopropil acrilamida-cuaternizada; por ejemplo N,N,N-trimetilamonioetil-acrilamida) y DADMAC (cloruro de dialildimetil-amonio) así como también unidades monoméricas no iónicas seleccionadas del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida y vinilamida y vinilamina, respectivamente.

45 Los dialquilaminoalquil(met)acrilatos cuaternizados con grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> o alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente grupos alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> (N,N,N-trialquilamonioalquil (met)acrilatos); preferentemente N,N,N-trialquilamonioalquil (met)acrilato, más preferentemente N,N,N-trimetilamonioalquil (met)acrilato, todavía más preferentemente N,N,N-trimetil-amonioetil (met)acrilato, en cada caso con contraaniones adecuados, tal como halogenuro se prefieren particularmente como monómeros catiónicos para la fabricación de los polímeros solubles en agua o hinchables en agua de acuerdo con la invención, especialmente el polímero iónico.

50

En una realización preferida de la invención, el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí es el producto de reacción (preferentemente aducto de Michael) de una polivinilamina completa o parcialmente hidrolizada o N, N-dialquilaminoalquil acrilamida protonada o cuaternizada, preferentemente DIMAPA- Quat. (N N-dimetilamino-propil acrilamida; por ejemplo N,N,N-trimetilamonio-propil acrilamida) u otros monómeros catiónicos, aniónicos y/o no iónicos. Los polímeros de este tipo comprenden el siguiente elemento estructural:



10 donde R es H (en caso de la forma protonada) o alquilo (en caso de la forma cuaternizada) y  $X^-$  es un contra anión, tal como halógeno,  $HSO_4^-$  y similares.

Las dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas con grupos alquilo de  $C_1$  a  $C_6$ , preferentemente alquilo de  $C_1$  a  $C_3$  o alquilenos de  $C_1$  a  $C_6$ , preferentemente grupos alquilenos de  $C_1$  a  $C_3$  (N,N,N-trialquilamonio-alquil(met) acrilamida, donde "(met)acrilamida" significa "metacrilamida o acrilamida"); preferentemente N,N,N-trialquilamonioalquilo (met)acrilamida, más preferentemente N,N,N-trimetilamonioalquil (met)acrilamida, todavía más preferentemente N,N,N-trimetil-amoniopropilo (met)acrilamida, en cada caso contra aniones adecuados, tales como halogenuro se prefieren particularmente como monómeros catiónicos para la fabricación de los polímeros en agua o hinchable en agua o hinchables en agua de acuerdo con la invención, especialmente el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar.

Para la preparación de polímeros catiónicos y/o los polímeros catiónicos auxiliares independientemente entre sí, se usa preferentemente una composición de monómeros que comprende uno o más monómeros catiónicos. Más preferentemente, la preparación del polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar se lleva a cabo usando una mezcla de uno o más monómeros no iónicos, en particular cualquiera de los monómeros catiónicos como se describe anteriormente.

Los monómeros aniónicos que pueden usarse o seleccionarse a modo de ejemplo de acuerdo con la invención son aquellos listados a continuación:

30 a.) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y anhídridos de ácido carboxílico, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y las sales de metales alcalinos hidrosolubles de los mismos, las sales de metales alcalinotérreos de los mismos y las sales de amonio de los mismos;

35 b.) ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados, en particular ácidos vinilsulfónicos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenesulfónico, ácidos sulfónicos acrílicos y metacrílicos, en particular acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-metacroxipropil- sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y sales de metal alcalino solubles en agua del mismo, sales de metal alcalinotérreos del mismo, y sales de amonio del mismo;

40 c.) ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados, en particular, por ejemplo, ácido vinil- y alil- fosfónico y las sales de metal alcalino solubles en agua del mismo, sales de metal alcalinotérreos del mismo, y sales de amonio del mismo;

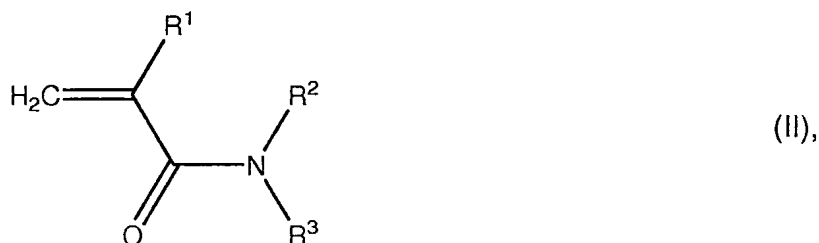
45 d.) acrilamidas sulfometiladas y/o fosfometiladas y las sales de metal alcalino solubles en agua el mismo, sales de metal alcalinotérreos del mismo, y sales de amonio del mismo.

Preferentemente, los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados y anhídridos de ácido carboxílico, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, y las sales de metal alcalino solubles en agua del mismo, sales de metal alcalinotérreo del mismo, y sales de amonio del mismo se emplean como monómeros aniónicos, las sales de metal alcalino solubles en agua de ácido acrílico, en particular, sus sales de sodio y potasio y sus sales de amonio, se prefieren particularmente.

55 Para la preparación de los polímeros aniónicos los polímeros aniónicos auxiliares independientemente entre sí, una composición de monómero se usa preferentemente que consiste en el 0 al 100 % en peso, preferentemente del 5 al 70 % en peso y más preferentemente del 5 al 40 % en peso de monómeros aniónicos, en cada caso en base al peso total del monómero. Más preferentemente, la preparación del polímero aniónico y/o polímero aniónico auxiliar

- independientemente entre sí se lleva a cabo usando una mezcla de monómeros no iónicos, preferentemente acrilamida y monómeros aniónicos, en particular ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados particulares y anhídridos de ácido carboxílico, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico ácido itacónico, ácido crotónico, ácido glutacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y sales de metal alcalino solubles en agua del mismo, sales de metal alcalinotérreas del mismo, y sales de amonio del mismo, ácido acrílico que se prefiere particularmente como el monómero aniónico. Una mezcla de ácido acrílico con (met)acrilatos de alquilo y/o (met)acrilamidas de alquilo también se prefieren. En tales composiciones de monómero, la cantidad de monómeros aniónicos es preferentemente al menos el 5 % en peso.
- 10 Los polímeros catiónicos y/o los polímeros iónicos auxiliares independientemente entre sí también pueden ser copolímeros, es decir bipolímeros, terpolímeros, cuaterpolímeros, etc., que comprenden, por ejemplo, al menos dos unidades monoméricas iónicas, preferentemente catiónicas diferentes o unidades monoméricas catiónicas o aniónicas así como unidades monoméricas no iónicas y/o unidades monoméricas anfífilas.
- 15 También es posible que el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí sea un copolímero de monómeros catiónicos, aniónicos, y opcionalmente no iónicos, mientras que la ionicidad se domina por los monómeros catiónicos de modo que la carga neta total es positiva volviendo el polímero catiónico.

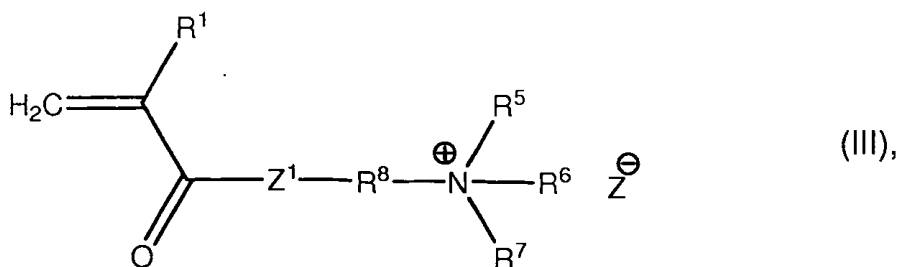
Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "unidades monoméricas no iónicas" se refiere preferentemente a monómeros de fórmula general (II):



donde

- 25  $R^1$  significa hidrógeno o metilo, y  $R^2$  y  $R^3$  significan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, o hidroxialquilo con 1 a 5 átomos de carbono.
- 30 Los monómeros no iónicos (met)acrilamida, N- metil(met)acrilamida, N-isopropil-(met)acrilamida o (met)acrilamidas sustituidas con N,N tales como N,N-dimetil(met)-acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-metil-N-etil(met)acrilamida o N-hidroxietil(met)acrilamida se usan preferentemente como comonómeros para la fabricación de los polímeros iónicos, preferentemente catiónicos o aniónicos solubles en agua o hinchables en agua y/o los polímeros iónicos auxiliares de acuerdo con la invención. La acrilamida o metacrilamida monomérico no iónica se usa más preferentemente.

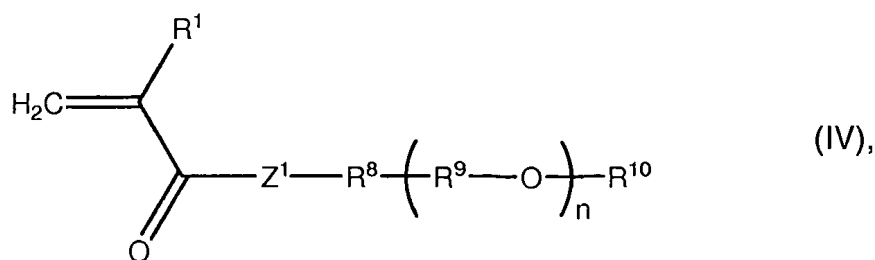
Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "unidades monoméricas anfífilas" se refiere preferentemente a monómeros de fórmula general (III) y (IV):



donde

- 45  $Z^1$  significa O, NH o  $NR^4$ , donde  $R^4$  significa hidrógeno o metilo,  $R^1$  significa hidrógeno o metilo,  $R^5$  y  $R^6$  significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,  $R^7$  significa alquilo, arilo y/o aralquilo con 8 a 32 átomos de carbono,  $R^8$  significa alquileo con 1 a 6 átomos de carbono, y  $Z^-$  significa halógeno, iones de pseudohaluro, sulfato o acetato de metilo; o





donde

- 5         $\text{Z}^1$  significa O, NH o  $\text{NR}^4$ , donde  $\text{R}^4$  significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,  
 $\text{R}^1$  significa hidrógeno o metilo,  
 $\text{R}^8$  significa alquileo con 1 a 6 átomos de carbono,  
 $\text{R}^9$  significa alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, y  
10         $\text{R}^{10}$  significa hidrógeno, alquilo, arilo y/o aralquilo con 8 a 32 átomos de carbono, y  
n significa un número entero de 1 a 50.

15        Los productos de conversión de ácido (met)acrílico o (met)acrilamida con glicoles de polietileno (10 a 40 unidades de óxido de etileno) que se han eterificado con alcohol graso se usan preferentemente como monómeros anfífilos para fabricar el polímero iónico soluble en agua o hinchable en agua y/o el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención.

20        Para el fin de la memoria descriptiva, la frase "unidades monoméricas anfífilas" se refiere preferentemente a monómeros cargados, preferentemente cargados positivamente, o no cargados, que poseen tanto un grupo hidrófilo como hidrófobo (para comparación 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, el polímero catiónico contiene al menos un 10 % en peso, o al menos un 25 % en peso, o al menos un 50 % en peso, o al menos un 75 % en peso, o aproximadamente un 100 % en peso de unidades monoméricas catiónicas. Más preferentemente, el polímero catiónico contiene un 10-100 % en peso, o un 15-90 % en peso, o un 20-80 % en peso, o un 25-70 % en peso, o un 30-60 % en peso de unidades monoméricas catiónicas.

30        En otra realización preferida, el polímero catiónico contiene al menos un 1,0 % en moles, o al menos 2,5 % en moles, o al menos 5,0 % en moles, o al menos 7,5 % en moles, o al menos 10 % en moles de unidades monoméricas catiónicas. Más preferentemente, el polímero catiónico contiene 2,5-40 % en moles, o 5,0-30 % en moles, o 7,5-25 % en moles, o 8,0-22 % en moles, o 9,0-20 % en moles de unidades monoméricas catiónicas.

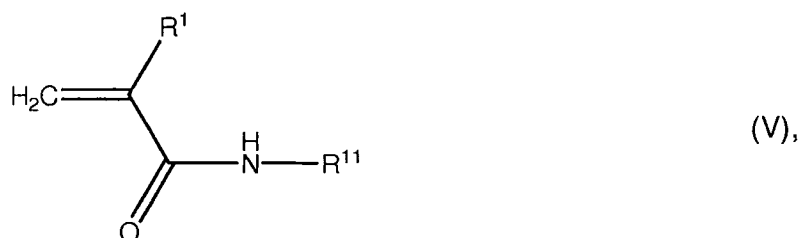
35        Preferentemente, el polímero catiónico contiene 15,5±15 % en moles, 16±15 % en moles, 16,5±15 % en moles, 17±15 % en moles, 17,5±15 % en moles, 18±15 % en moles, 18,5±15 % en moles, 19±15 % en moles, 19,5±15 % en moles, 20±15 % en moles, 20,5±15 % en moles, 21±15 % en moles, 21,5±15 % en moles, 22±15 % en moles, 22,5±15 % en moles, 23±15 % en moles, 23,5±15 % en moles, 24±15 % en moles, 24,5±15 % en moles, 25±15 % en moles, 25,5±15 % en moles, 26±15 % en moles, 26,5±15 % en moles, 27±15 % en moles, 27,5±15 % en moles, 28±15 % en moles, 28,5±15 % en moles, 29±15 % en moles, 29,5±15 % en moles, 30±15 % en moles, 30,5±15 % en moles, 31±15 % en moles, 31,5±15 % en moles, 32±15 % en moles, 32,5±15 % en moles, 33±15 % en moles, 33,5±15 % en moles, 34±15 % en moles, 34,5±15 % en moles, 35±15 % en moles, 35,5±15 % en moles, 36±15 % en moles, 36,5±15 % en moles, 37±15 % en moles, 37,5±15 % en moles, 38±15 % en moles, 38,5±15 % en moles, 39±15 % en moles, 39,5±15 % en moles, o 40±15 % de unidades monoméricas catiónicas en base a la cantidad total de las unidades monoméricas.

45        Preferentemente, el polímero catiónico o contiene 8,0±7,5 % en moles, 8,5±7,5 % en moles, 9,0±7,5 % en moles, 9,5±7,5 % en moles, 10±7,5 % en moles, 10,5±7,5 % en moles, 11±7,5 % en moles, 11,5±7,5 % en moles, 12±7,5 % en moles, 12,5±7,5 % en moles, 13±7,5 % en moles, 13,5±7,5 % en moles, 14±7,5 % en moles, 14,5±7,5 % en moles, 15±7,5 % en moles, 15,5±7,5 % en moles, 16±7,5 % en moles, 16,5±7,5 % en moles, 17±7,5 % en moles, 17,5±7,5 % en moles, 18±7,5 % en moles, 18,5±7,5 % en moles, 19±7,5 % en moles, 19,5±7,5 % en moles, 20±7,5 % en moles, 20,5±7,5 % en moles, 21±7,5 % en moles, 21,5±7,5 % en moles, 22±7,5 % en moles, 22,5±7,5 % en moles, 23±7,5 % en moles, 23,5±7,5 % en moles, 24±7,5 % en moles, 24,5±7,5 % en moles, 25±7,5 % en moles, 25,5±7,5 % en moles, 26±7,5 % en moles, 26,5±7,5 % en moles, 27±7,5 % en moles, 27,5±7,5 % en moles, 28±7,5 % en moles, 28,5±7,5 % en moles, 29±7,5 % en moles, 29,5±7,5 % en moles, 30±7,5 % en moles, 30,5±7,5 % en moles, 31±7,5 % en moles, 31,5±7,5 % en moles, 32±7,5 % en moles, 32,5±7,5 % en moles, 33±7,5 % en moles, 33,5±7,5 % en moles, 34±7,5 % en moles, 34,5±7,5 % en moles, 35±7,5 % en moles, 35,5±7,5 % en moles, 36±7,5 % en moles, 36,5±7,5 % en moles, 37±7,5 % en moles, 37,5±7,5 % en moles, 38±7,5 % en moles, 38,5±7,5 % en moles, 39±7,5 % en moles, 39,5±7,5 % en moles, o 40±7,5 % en moles de unidades monoméricas catiónicas.

moles,  $39 \pm 7,5$  % en moles,  $39,5 \pm 7,5$  % en moles, o  $40 \pm 7,5$  % en moles de unidades monoméricas catiónicas o aniónicas, en base a la cantidad total de las unidades monoméricas.

5 Todavía en otra realización preferida, el polímero catiónico contiene 15-50 % en moles, o 20-45 % en moles, o 25-40 % en moles, o 25,5-38 % en moles, o 26-36 % en moles de unidades monoméricas catiónicas. En una realización particular preferida, el polímero catiónico es un copolímero de acrilamida o metacrilamida con dialquilaminoalquil(met)-acrilatos cuaternizados, dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas o haluros de dialilalquil-amonio; más preferentemente un copolímero de acrilamida con ADAME-Quat (N,N-dimetil-aminoetil acrilato cuaternizado, es decir trimetilamonioetil acrilato), DIMAPA-Quat (N,N-dimetilaminopropil acrilamida cuaternizada, es decir trimetilamonioetil acrilato) o DADMAC (cloruro de dialildimetil amonio); donde el contenido de monómeros catiónicos está preferentemente dentro del intervalo del 5 al 99 % en peso, más preferentemente del 7,5 al 90 % en peso, todavía más preferentemente del 10 al 80 % en peso, mucho más preferentemente del 15 al 60 % en peso, y en particular del 20 al 45 % en peso, en base al peso total del polímero catiónico.

15 Preferentemente, el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí deriva de monómeros idénticos o diferentes de acuerdo con la fórmula general (V),



20 donde

25  $R^1$  significa -H o -CH<sub>3</sub>, y  
 $R^{11}$  significa -H o alquilen  $C_2C_6-N^+$ (alquilo  $C_1-C_3$ )<sub>3</sub> X<sup>-</sup>, donde X<sup>-</sup> es un anión adecuado, tal como Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y similares.

30 Preferentemente, el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar no contiene ninguna unidad de vinilamina o derivados de las mismas, tales como acilatos (por ejemplo vinilamina, mono- o di-N-alquilvinilamina, N- alquil vinilamina cuaternizada, N-formil vinilamina, N-acetil vinilamina, y similares).

Los homopolímeros de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas o los copolímeros de dialquilaminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas y (met)acrilamidas se empan preferentemente como polímeros catiónicos y/o polímeros catiónicos auxiliares.

35 En una realización particularmente preferida, el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar independientemente entre sí pueden estar contenidos en una composición de polímero catiónico que contiene al menos un polímero catiónico A y/o al menos un polímero catiónico B como se define en este punto a continuación. Preferentemente, el polímero iónico A y el polímero iónico B tienen la misma carga, es decir son ambos catiónicos.

40 El polímero catiónico A es preferentemente un polímero con alto peso molecular con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de  $\geq 1,0 \times 10^6$  g/mol, como se mide por el método GPC. El polímero catiónico B es preferentemente un polímero de bajo peso molecular con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de como mucho 500.000 g/mol, o como mucho 400.000 g/mol, o como mucho 300.000 g/mol, o como mucho 200.000 g/mol, como se mide por el método GPC.

45 De esta manera, se prefiere que el peso molecular promedio del polímero catiónico A sea mayor que el peso molecular promedio del polímero catiónico B. La relación de los pesos moleculares promedios del polímero catiónico A al polímero catiónico o B puede ser al menos al menos 4,0, o al menos 10, o al menos 20, o al menos 25, o al menos 30, o al menos 40.

50 En una realización particularmente preferida, el polímero catiónico y/o el polímero catiónico auxiliar independientemente entre sí en cada caso 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 de polímero.

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

De acuerdo con una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la etapa (h) implica la adición de dos polímeros catiónicos diferentes al material celulósico, donde el segundo polímero iónico (polímero iónico auxiliar) se añade preferentemente en el área de pasta espesa, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta de al menos un 2,0 %; o en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene preferentemente una consistencia de pasta menor de un 2,0 %.

Se ha descubierto sorprendentemente que los dos polímeros iónicos diferentes pueden actuar sinérgicamente, en particular con respecto a la (re-)fijación del almidón a las fibras de celulosa. Esta sinergia es particularmente pronunciada cuando ambos polímeros tienen diferentes pesos moleculares promedio y/o ionicidades.

Para el fin de la memoria descriptiva, uno de dichos dos polímeros iónicos diferentes va a considerarse el "polímero iónico", mientras que el otro de los dos polímeros iónicos diferentes de acuerdo con la invención en lo siguiente se denominará "polímero iónico auxiliar".

De esta manera, preferentemente la etapa (h) del método de acuerdo con la invención comprende

- la subetapa (h<sub>1</sub>) que se refiere a la adición del polímero catiónico de acuerdo con la invención al material celulósico en el área de pasta espesa o en el área de pasta fina; y
- la subetapa (h<sub>2</sub>) que se refiere a la adición del polímero catiónico auxiliar de acuerdo con la invención al material celulósico, preferentemente en el área de pasta espesa o en el área de pasta fina.

El polímero iónico auxiliar y el polímero iónico pueden añadirse al material celulósico, preferentemente a la pasta espesa o a la pasta fina, simultánea o posteriormente, continua o discontinuamente. Preferentemente, ambos polímeros se añaden continuamente.

El polímero iónico auxiliar y el polímero iónico se pueden añadirse al material celulósico en el mismo punto de suministro o en diferentes puntos de suministro. Cuando ambos polímeros se añaden en el mismo punto de suministro, pueden añadirse en forma de una composición individual que contiene el polímero iónico auxiliar y el polímero iónico, o en forma de diferentes composiciones, una que contiene el polímero iónico auxiliar, la otra que contiene polímero iónico. Una persona experta en la materia reconoce que también son posibles variantes mezcladas, por ejemplo una composición puede contener una mezcla del polímero iónico auxiliar y el polímero iónico, mientras que otra composición puede contener polímero iónico auxiliar puro, polímero iónico puro, o ambos, es decir el polímero iónico auxiliar y el polímero iónico en otra relación de mezclado.

En una realización preferida, el polímero iónico auxiliar se añade a la salida de la caja de mezcla y/o a la parte superior de la caja de la máquina.

Preferentemente, el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar se añaden en diferentes ubicaciones de la planta de fabricación de papel. En una realización preferida, el punto de suministro para el polímero iónico se localiza corriente arriba con respecto al punto de suministro del polímero iónico auxiliar. En otra realización preferida, el punto de suministro para el polímero iónico se localiza corriente abajo con respecto al punto de alimentación del polímero iónico auxiliar.

En una realización preferida, al menos una porción del polímero iónico y al menos una porción del polímero iónico auxiliar se añade a la pasta espesa. En otra realización preferida, al menos una porción del polímero iónico y al menos una porción del polímero iónico auxiliar se añade a la pasta fina. En todavía otra realización preferida, al menos una porción del polímero iónico se añade a la pasta espesa, mientras que al menos una porción del polímero iónico auxiliar se añade a la pasta fina. En todavía otra realización preferida, al menos una porción del polímero iónico se añade a la pasta fina, mientras que al menos una porción del polímero iónico auxiliar se añade a la pasta espesa.

Las realizaciones particularmente preferidas B<sup>1</sup> a B<sup>2</sup> que se refieren a los puntos de suministro preferidos del polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico y el polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico auxiliar de acuerdo con la invención se resumen en la Tabla 2 en este punto a continuación:

Tabla 2:

	B <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>
polímero iónico		
- punto de suministro	en la sección (II), (III), y/o (IV)	en la sección (III) y/o (IV); pero preferentemente no en la sección (II)
polímero iónico auxiliar		
- punto de suministro	en la sección (II), (III), y/o (IV)	en la sección (II) y/o (III); pero preferentemente no en la sección (IV)

donde las secciones (II) a (IV) se refieren a las secciones de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, donde la sección (II) incluye mediciones asociadas a la conversión en pulpa; la sección (III) incluye mediciones que se llevan a cabo después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye mediciones que se llevan a cabo dentro de la máquina de fabricación de papel.

Las realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención se refieren a combinaciones de cualquiera de las realizaciones A<sup>1</sup> a A<sup>6</sup> como se resumen en la Tabla 1 con cualquiera de las realizaciones B<sup>1</sup> a B<sup>2</sup> como se resumen en la Tabla 2; particularmente A<sup>1</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>+B<sup>2</sup>; A<sup>2</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>+B<sup>2</sup>; A<sup>3</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>3</sup>+B<sup>2</sup>; A<sup>4</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>4</sup>+B<sup>2</sup>; A<sup>5</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>5</sup>+B<sup>2</sup>; A<sup>6</sup>+B<sup>1</sup>, A<sup>6</sup>+B<sup>2</sup>.

Cuando el polímero iónico auxiliar y el polímero iónico están contenidos en diferentes composiciones, las composiciones pueden independientemente entre sí ser líquidas o sólidas. Preferentemente, la composición que contiene el polímero iónico auxiliar es líquida y la composición que contiene el polímero iónico es sólida.

El polímero iónico auxiliar es catiónico. Tiene la misma carga que el polímero iónico, es decir el polímero iónico así como el polímero iónico auxiliar son ambos catiónicos.

En principio, las propiedades preferidas tales como la composición química (por ejemplo monómeros, comonómeros, peso molecular, y similares) del polímero iónico de acuerdo con la invención que se han descrito anteriormente también se aplican completamente al polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención. De esta manera, para el fin de la memoria descriptiva, las definiciones anteriores con referencia al polímero catiónico de acuerdo con la invención también se referirán al polímero iónico auxiliar de acuerdo con las invenciones y por lo tanto no se repiten explícitamente en lo sucesivo en el presente documento. Por ejemplo, cuando el polímero iónico auxiliar es catiónico, se deriva preferentemente de una composición de monómero que contiene monómeros catiónicos de fórmula general (I).

En una realización preferida, el polímero iónico auxiliar es un homopolímero de monómeros catiónicos. En otra realización preferida, el polímero iónico auxiliar es un copolímero de monómeros catiónicos y no iónicos.

Preferentemente, el polímero iónico auxiliar es un copolímero de monómeros catiónicos y opcionalmente no iónicos y comonómeros aniónicos, mientras que la ionicidad se domina por los monómeros catiónicos de modo que la carga neta total es positiva volviendo el polímero iónico auxiliar catiónico. En esta realización, el polímero iónico auxiliar contiene preferentemente como mucho un 20 % en peso, o como mucho un 17,5 % en peso, o como mucho un 15 % en peso, o como mucho un 12,5 % en peso, o como mucho un 10 % en peso, o como mucho un 7,5 % en peso, o como mucho un 6,0 % en peso, o como mucho un 5,0 % en peso de unidades monoméricas aniónicas.

Preferentemente, el polímero iónico auxiliar contiene al menos un 50 % en peso, o al menos un 60 % en peso, o al menos un 70 % en peso, o al menos un 80 % en peso, o al menos un 90 % en peso, o al menos un 95 % en peso, o aproximadamente un 100 % en peso de unidades monoméricas catiónicas.

Preferentemente, el peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> del polímero iónico auxiliar, que puede medirse por ejemplo mediante GPC, es como mucho 5.000.000 g/mol, o como mucho 4.000.000 g/mol, o como mucho 3.000.000 g/mol, o como mucho 2.500.000 g/mol, o como mucho 2.000.000, o como mucho 1.750.000 g/mol o dentro del intervalo de 500.000 g/mol a 1.500.000 g/mol.

Preferentemente, el peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> del polímero iónico auxiliar está dentro del intervalo de 500.000±300.000 g/mol, 600.000±300.000 g/mol, 700.000±300.000 g/mol, 800.000±300.000 g/mol, 900.000±300.000 g/mol, 1.000.000±300.000 g/mol, 1.400.000±300.000 g/mol, 1.500.000±300.000 g/mol, 1.600.000±300.000 g/mol, 1.700.000±300.000 g/mol, 1.800.000±300.000 g/mol, 1.900.000±300.000 g/mol, 2.000.000±300.000 g/mol, 2.100.000±300.000 g/mol, 2.200.000±300.000 g/mol, 2.300.000±300.000 g/mol, 2.400.000±300.000 g/mol, o 2.500.000±300.000 g/mol,

El polímero iónico y el polímero iónico auxiliar tienen una ionicidad diferente de al menos el 5 % en moles (es decir el contenido de unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas) y el peso molecular promedio.

En una realización preferida, la ionicidad del polímero iónico auxiliar es mayor que la ionicidad del polímero iónico, es decir el contenido de unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas del polímero iónico auxiliar es mayor que aquella del polímero iónico.

En una realización preferida, la diferencia relativa entre la ionicidad (es decir el contenido de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas) del polímero iónico auxiliar y la ionicidad del polímero iónico es al menos un 5 % en moles, o al menos un 10 % en moles, o al menos un 15 % en moles, o al menos un 20 % en moles, o al menos un 25 % en moles, o al menos un 30 % en moles, o al menos un 35 % en moles, o al menos un 40 % en moles, o al menos un 45 % en moles, o al menos un 50 % en moles, o al menos un 55 % en moles, o al menos un 60 % en moles, o al menos un 65 % en moles, o al menos un 70 % en

moles, o al menos un 75 % en moles. Por ejemplo, cuando la diferencia anterior totaliza al menos un 40 % en moles y el polímero iónico tiene una ionicidad de por ejemplo un 30 % en moles, entonces la ionicidad del polímero iónico auxiliar es al menos un 70 % en moles.

5 En una realización preferida, el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención derivan de los mismos monómeros y comonómeros. Por ejemplo, cuando el polímero iónico y el polímero aniónico auxiliar derivan preferentemente de composiciones de monómero que contienen los mismos monómeros catiónicos, y opcionalmente, los mismos comonómeros. Típicamente, sin embargo, el contenido absoluto así como también la relación en peso relativa a los monómeros contenidos en las composiciones de monómero difieren entre sí.

10 El peso molecular promedio en peso del polímero iónico es mayor que el peso molecular promedio en peso del polímero iónico auxiliar.

15 Preferentemente, el peso molecular promedio en peso del polímero iónico es al menos dos veces tan alto como el peso molecular promedio en peso del polímero iónico auxiliar, más preferentemente al menos tres veces, todavía más preferentemente al menos cuatro veces, todavía más preferentemente al menos cinco veces, mucho más preferentemente al menos seis veces y particularmente al menos siete veces tan alto como el peso molecular promedio en peso del polímero iónico auxiliar.

20 Preferentemente, la relación relativa del peso molecular promedio en peso del polímero iónico auxiliar al peso molecular promedio en peso del polímero iónico está dentro del intervalo de 1:2 a 1:10<sup>6</sup>, o 1:3 a 1:10<sup>5</sup>, o 1:4 a 1:10<sup>4</sup>, o 1:5 a 1:1000, o 1:6 a 1:500, o 1:7 a 1:400.

25 En una realización preferida, la relación relativa del peso molecular promedio en peso del polímero iónico auxiliar al peso molecular promedio en peso del polímero iónico está dentro del intervalo de 1:(7±6), o 1:(10±6), o 1:(13±6) o 1:(16±6) o 1:(19±6) o 1:(22±6) o 1:(25±6) o 1:(28±6).

En una realización particularmente preferida,

30 (i) el polímero iónico es un polímero catiónico que comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de N,N,N-trialquilamonioalquil (met)acrilato con un contra anión, preferentemente N,N,N-trimetilamonioalquil (met)acrilato, más preferentemente N,N,N-trimetilamonioetil (met)acrilato; o N,N,N-trialquilamonioalquil (met)acrilamida con un contra anión, preferentemente N,N,N-trimetilamonioalquil (met)acrilamida, más preferentemente N,N,N-trimetilamonio-propil (met)acrilamida; o haluro de dialildialquil amonio, preferentemente haluro de dialildimetil amonio; y

35 (ii) el polímero iónico auxiliar es un polímero catiónico que comprende unidades monoméricas derivadas de N,N,N-trialquilamonioalquil (met)acrilamida con un contra anión, preferentemente N,N,N-trimetilamonioalquil (met)acrilamida, más preferentemente N,N,N-trimetilamonio-propil (met)acrilamida.

40 Preferentemente,

45 (i) el polímero iónico tiene una ionicidad dentro del intervalo del 20 al 45 % en moles, más preferentemente del 30,5±15 % en moles, más preferentemente 30,5±7,5 % en moles; y

(ii) el polímero iónico auxiliar tiene una ionicidad de al menos un 80 % en moles, más preferentemente al menos un 85 % en moles, todavía más preferentemente al menos un 90 % en moles y en particular al menos un 95 % en moles.

50 El polímero iónico auxiliar y el polímero iónico pueden añadirse a la pasta espesa en dosificaciones diferentes o idénticas.

En una realización preferida,

55 (i) el polímero catiónico se añade a la pasta espesa en una dosificación de 50 a 6000 g/t, o 100 a 5000 g/t, o 200 a 4000 g/t, o 300 a 3000 g/t, o 400 a 2000 g/t, o 450 a 1500 g/t o 500 a 1000 g/t, en base a la composición total que contiene el material celulósico; y

60 (ii) el polímero catiónico auxiliar se añade a la pasta espesa en una dosificación de 10 a 400 g/t, o 20 a 300 g/t, o 30 a 250 g/t, o 40 a 200 g/t, o 50 a 175 g/t, o 60 a 150 g/t, o 75 a 125 g/t, en base al peso seco del polímero catiónico auxiliar y el peso de la composición total que contiene el material celulósico.

Las realizaciones particularmente preferidas E<sup>1</sup> a E<sup>6</sup> que se refieren al polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención se resumen en la Tabla 3 en este punto a continuación:

65

Tabla 3:

	E <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>	E <sup>3</sup>	E <sup>4</sup>	E <sup>5</sup>	E <sup>6</sup>
Polímero iónico						
- naturaleza	copolímero	copolímero	copolímero	copolímero	copolímero	copolímero
- carga	catiónico	catiónico	catiónico	catiónico	catiónico	catiónico
- ionicidad [% en moles]	30±25	30±20	30±15	30±10	30±7,5	30±5
- monómero iónico	fórmula general (I)	fórmula general (I)	fórmula general (I)	trialquilamoniocalquilo (met)acrilamida o (met)acrilato de triamonio alquilo	DIMAPA quat. <sup>1</sup> o ADAME quat. <sup>2</sup>	DIMAPA quat. <sup>1</sup> o ADAME quat. <sup>2</sup>
- comonómero no iónico	fórmula general (II)	fórmula general (II)	fórmula general (II)	acrilamida	acrilamida	acrilamida
- comonómero iónico adicional	no	no	no	no	no	no
- M <sub>w</sub> promedio [g/mol]	> 2.000.000	> 2.000.000	> 3.000.000	> 3.000.000	> 5.000.000	> 5.000.000
polímero iónico auxiliar						
- naturaleza	homopolímero o copolímero	homopolímero o copolímero	homopolímero o copolímero	homopolímero o copolímero	homopolímero o copolímero	homopolímero o copolímero
- carga	catiónico	catiónico	catiónico	catiónico	catiónico	catiónico
- ionicidad [% en moles]	≥ 60	≥ 70	≥ 80	≥ 90	≥ 95	100
- monómero iónico	fórmula general (I)	fórmula general (I)	fórmula general (I)	trialquilamoniocalquilo (met)acrilamida	DIMAPA quat. <sup>1</sup>	DIMAPA quat. <sup>1</sup>
- comonómero no iónico	fórmula general (II)	fórmula general (II)	fórmula general (II)	acrilamida	acrilamida	acrilamida
- comonómero iónico	no o ácido (met)acrilico	no o ácido (met)acrilico	no o ácido (met)acrilico	no	no	no
- M <sub>w</sub> promedio [g/mol]	100.000 - 2.000.000	120.000 - 2.000.000	200.000 - 1.900.000	300.000 - 1.800.000	400.000-1.750.000	500.000-1.500.000
<sup>1</sup> trimetilamoniopropilacrilamida						
<sup>2</sup> etilacrilato de trimetilamonio						

Las realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención se refieren a combinaciones de cualquiera de las realizaciones A<sup>1</sup> a A<sup>6</sup> como se resumen en la Tabla 1 con cualquiera de los elementos E<sup>1</sup> a E<sup>6</sup> como se resumen en la Tabla 3; particularmente A<sup>1</sup>+E<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>+E<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>+E<sup>3</sup>, A<sup>1</sup>+E<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>+E<sup>5</sup>, A<sup>1</sup>+E<sup>6</sup>; A<sup>2</sup>+E<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>+E<sup>2</sup>, A<sup>2</sup>+E<sup>3</sup>, A<sup>2</sup>+E<sup>4</sup>, A<sup>2</sup>+E<sup>5</sup>, A<sup>2</sup>+E<sup>6</sup>; A<sup>3</sup>+E<sup>1</sup>, A<sup>3</sup>+E<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>+E<sup>3</sup>, A<sup>3</sup>+E<sup>4</sup>, A<sup>3</sup>+E<sup>5</sup>, A<sup>3</sup>+E<sup>6</sup>; A<sup>4</sup>+E<sup>1</sup>, A<sup>4</sup>+E<sup>2</sup>, A<sup>4</sup>+E<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>+E<sup>4</sup>, A<sup>4</sup>+E<sup>5</sup>, A<sup>4</sup>+E<sup>6</sup>; A<sup>5</sup>+E<sup>1</sup>, A<sup>5</sup>+E<sup>2</sup>, A<sup>5</sup>+E<sup>3</sup>, A<sup>5</sup>+E<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>+E<sup>5</sup>, A<sup>5</sup>+E<sup>6</sup>; o A<sup>6</sup>+E<sup>6</sup>.

Dependiendo del procedimiento usado para la preparación del polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención, los productos de polímero respectivos pueden comprender sustancias adicionales tales como alcoholes polifuncionales, sales solubles en agua, agentes quelantes, iniciadores de radicales libres y/o sus productos de degradación respectivos, agentes reductores y/o sus productos de degradación respectivos, oxidantes y/o sus productos de degradación respectivos, etc.

El polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención pueden ser sólidos, en forma de una solución, dispersión, emulsión o suspensión.

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

Preferentemente, el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención se disuelven, se dispersan, se emulsionan o se suspenden 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 disolvente orgánicos.

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

Más preferentemente, el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención independientemente entre sí está en forma de una dispersión, una emulsión, o una suspensión, donde el polímero se dispersa, se emulsiona o se suspende en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico. Preferentemente, el polímero está en forma de una dispersión, una emulsión o una suspensión, donde el polímero se dispersa, se emulsiona o se suspende en agua como el único disolvente, es decir ningún disolvente orgánico está presente. En otra realización preferida de la invención, el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención independientemente entre sí están en forma de una dispersión, donde el polímero se dispersa en agua como el único disolvente o en una mezcla que comprende agua y al menos un disolvente orgánico. Se prefiere especialmente que la dispersión del polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico de acuerdo con la invención esté sustancialmente sin aceite.

En una realización preferida, el contenido del polímero iónico y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención independientemente entre sí en la solución, dispersión, emulsión o suspensión es como mucho un 50 % en peso, o como mucho un 40 % en peso, o como mucho un 30 % en peso, o como mucho un 20 % en peso, o como mucho un 10 % en peso en base al 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, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, etc.), éteres de peso molecular bajo (por ejemplo, dimetiléter, dietiléter, di-n-propiléter, di-iso-propiléter, etc.), cetonas de peso molecular bajo (por ejemplo acetona, butan-2-ona, pentan-2-ona, pentan-3-ona, etc.), hidrocarburos de peso molecular bajo (por ejemplo, n-pentano, n-hexano, éter de petróleo, ligroína, benceno, etc.) o hidrocarburos de peso molecular bajo halogenados (por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, etc.) o mezclas de los mismos.

Cuando el polímero se emplea en forma de una dispersión, la dispersión del polímero catiónico, que está de manera preferible sustancialmente sin aceite, tiene una densidad de 550 a 2.000 kg/m<sup>3</sup>, o de 650 a 1.800 kg/m<sup>3</sup>, o de 750 a 1.600 kg/m<sup>3</sup>, o de 850 a 1.400 kg/m<sup>3</sup>, o de 950 a 1.200 kg/m<sup>3</sup>.

En una realización preferida, la dispersión de polímero catiónico de acuerdo con la invención, que está de manera preferible sustancialmente sin aceite, tiene una viscosidad de producto de 1.000 a 20.000 mPa s, o de 3.000 a 18.000 mPa s, o de 5.000 a 15.000 mPa s, o de 8.000 a 12.000 mPa s, o de 9.000 a 11.000 mPa s.

Cuando el polímero catiónico o se emplea en forma de una solución de polímero, la solución de polímero catiónico tiene preferentemente una densidad de 550 a 2.000 kg/m<sup>3</sup>, o de 650 a 1.800 kg/m<sup>3</sup>, o de 750 a 1.600 kg/m<sup>3</sup>, o de 850 a 1.400 kg/m<sup>3</sup>, o de 950 a 1.100 kg/m<sup>3</sup>.

En una realización preferida, la solución de polímero catiónico tiene una viscosidad de producto de 300 a 3.000 mPa s, o de 500 a 2.750 mPa s, o de 1.000 a 2.500 mPa s, o de 1.500 a 2.250 mPa s, o de 1.900 a 2.100 mPa s.

Cuando el polímero catiónico se emplea en forma de una emulsión de polímero, la emulsión de polímero catiónico tiene preferentemente una densidad de 550 a 2.000 kg/m<sup>3</sup>, o de 650 a 1.800 kg/m<sup>3</sup>, o de 750 a 1.600 kg/m<sup>3</sup>, o de 850 a 1.400 kg/m<sup>3</sup>, o de 900 a 1.300 kg/m<sup>3</sup>.

- 5 En una realización preferida, la emulsión de polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico tiene una viscosidad de producto de 1.000 a 3.500 mPa s, o de 1.200 a 3.250 mPa s, o de 1.400 a 3.000 mPa s, o de 1.600 a 2.700 mPa s, o de 1.800 a 2.200 mPa s.

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

Preferentemente, el granulado de polímero catiónico tiene una densidad de volumen de 100 a 1.000 kg/m<sup>3</sup>, o de 200 a 900 kg/m<sup>3</sup> o de 300 a 800 kg/m<sup>3</sup>, o de 450 a 700 kg/m<sup>3</sup>, o de 550 a 675 kg/m<sup>3</sup>.

- 15 Preferentemente, las partículas de polímero catiónico sólidas (es decir, granulados, gránulos, partículas de polvo, etc.) tienen un diámetro promedio de 100 a 5.000 µm, o de 100 a 4.000 µm, o de 100 a 3.000 µm, o de 100 a 2.000 µm, o de 100 a 1.000 µm.

20 El polímero catiónico en forma de solución, dispersión, emulsión, suspensión, granulado, gránulos, o polvo se dispersa preferentemente, se emulsiona, se suspende, se disuelve o se diluye 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 añadirse al material celulósico.

25 En una realización particularmente preferida del método de acuerdo con la invención,

- el biocida comprende una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo; preferentemente NH<sub>4</sub>Br/NaOCl; que se añade preferentemente antes de o durante la conversión en pulpa; y
- 30 - el polímero iónico es un polímero catiónico que a su vez es un copolímero derivado de acrilamida y dialquilaminoalquil(met)acrilatos cuaternizados o dialquil-aminoalquil(met)acrilamidas cuaternizadas; preferentemente dialquilaminoalquil(met)acrol-amidas cuaternizadas (es decir, dialquilamonioalquil(met)acrilamidas); que se añade preferentemente al material celulósico en el área de pasta espesa.

35 El método de acuerdo con la invención es adecuado para la fabricación de papel, cartón, o cartulina. Preferentemente, el papel, cartón o cartulina tiene un peso de área de menor que 150 g/m<sup>2</sup>, de 150 g/m<sup>2</sup> a 600 g/m<sup>2</sup>, o de más de 600 g/m<sup>2</sup>. En una realización preferida, el peso de área está dentro del intervalo de 15±10 g/m<sup>2</sup>, o 30±20 g/m<sup>2</sup>, o 50±30 g/m<sup>2</sup>, o 70±35 g/m<sup>2</sup>, o 150±50 g/m<sup>2</sup>.

40 En una realización preferida, el almidón se añade al material celulósico en la máquina de fabricación de papel. Debido a las ventajas inesperadas de la invención, la cantidad de almidón que necesita añadirse para lograr las propiedades de papel deseadas se reduce, ya que el almidón no degradado, que estuvo originalmente contenido en el material celulósico se ha vuelto a fijar a las fibras celulósicas por medio del polímero catiónico, al menos en un cierto grado, mientras que el almidón que se añade opcionalmente al material celulósico en la máquina de  
45 fabricación de papel también se fija a las fibras celulósicas por medio del polímero catiónico, al menos en un cierto grado.

50 Para el fin de la memoria descriptiva, el término "fijado" y "fijación" abarca tanto la fijación del almidón recientemente añadido así como también la fijación del almidón que ya está contenido en el sistema ("re-fijación"), por ejemplo originado a partir de agua residual.

Se sabe por una persona experta en la materia que un compuesto que ejerce estas propiedades puede denominarse "auxiliar de retención".

55 El polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico de acuerdo con la invención y el polímero iónico auxiliar de acuerdo con la Invención pueden usarse en combinación con un auxiliar de retención adicional. El término "auxiliar de retención", como se usa en el presente documento, se refiere a uno o más componentes que, cuando se aplican a una pasta de material celulósico, mejoran la retención comparada con una pasta de material celulósico en la cual no están presentes auxiliares de retención. Los auxiliares de retención adecuados que se pueden emplear en  
60 combinación con el polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico de acuerdo con la invención son materiales microparticulados preferentemente aniónicos, incluyendo partículas inorgánicas aniónicas, partículas orgánicas aniónicas, polímeros de adición de vinil aniónicos solubles en agua, compuestos de aluminio y combinaciones de los mismos.

65 Las partículas inorgánicas aniónicas que pueden usarse en combinación con el polímero catiónico de acuerdo con la invención incluyen partículas basadas en sílice aniónicas y arcillas del tipo esmectita.



Las partículas basadas en sílice aniónica, es decir, partículas basadas en SiO<sub>2</sub> o ácido silícico, incluyen sílice coloidal, diferentes tipos de ácido polisilícico, sílice modificada con aluminio coloidal, silicatos de aluminio, y mezclas de los mismos. Las partículas basadas en sílice aniónicas se suministran usualmente en la forma de dispersiones coloidales acuosas, los denominados soles.

5 Las arcillas del tipo esmectita que son adecuadas para usarse en combinación con el polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico de acuerdo con la invención incluyen montmorillonita/bentonita, hectorita, beidelita, nontronita y saponita, preferentemente bentonita.

10 Las partículas orgánicas aniónicas que se usan preferentemente en combinación con el polímero iónico, preferentemente catiónico o aniónico de acuerdo con la invención incluyen polímeros de adición de vinilo aniónicos altamente reticulados y copolímeros derivados de un monómero aniónico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico y monómeros de adición de vinilo sulfonados que se pueden copolimerizar con monómeros no iónicos, tales como (met)acrilamida o alquil (met)acrilatos; y polímeros de condensación aniónicos tales como soles de melanina-ácido sulfónico.

15 Los compuestos de aluminio que se emplean preferentemente con el polímero catiónico de acuerdo con la invención incluyen alumbre, aluminatos tales como aluminato de sodio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y compuestos de polialuminio. Los compuestos de polialuminio adecuados son por ejemplo cloruros de polialuminio, sulfatos de polialuminio, compuestos de polialuminio que contienen tanto iones de cloro como de sulfato, silicato-sulfatos de polialuminio, compuestos de polialuminio y mezclas de los mismos. Los compuestos de polialuminio también pueden contener otros aniones, incluyendo aniones derivados de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido cítrico y ácido oxálico.

20 Preferentemente, el polímero catiónico y el auxiliar de retención adicional se emplean en tal relación que la retención se mejora comparada con el material celulósico que contiene ya sea el polímero iónico solo o el auxiliar de retención adicional solo.

25 En una realización preferida de la invención, el método comprende la etapa adicional de (j) emplear un aditivo auxiliar usado típicamente en la fabricación de papel.

30 La invención puede usarse en una combinación con otras composiciones para mejorar adicionalmente las propiedades de resistencia del producto de papel. Las composiciones que pueden usarse en combinación con la invención pueden ser un polímero catiónico, o aniónico, o anfótero, o sintético no iónico o natural, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la invención se puede usar junto con un almidón catiónico o un almidón anfótero.

35 En una realización preferida, el método de acuerdo con la invención no abarca la adición de enzimas celulíticas al material celulósico, preferentemente no a la introducción de al menos una composición de enzima celulíticas y al menos una composición polímero catiónico a una pulpa de fabricación de papel en aproximadamente el mismo tiempo para formar una pulpa tratada.

En realizaciones particularmente preferidas del método de acuerdo con la invención,

40 (i) en la etapa (b) en uno o más biocidas se añaden continua o discontinuamente al material celulósico en cantidades de modo que

45 - después de 1 mes de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, el valor de pH de la fase acuosa del material celulósico se ha aumentado al menos 0,2 unidades de pH, comparado con el valor de pH que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que el biocida se añadiera por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que se emplearon convencionalmente, es decir comparado con una situación donde los microorganismos han estado degradando el almidón; y/o

50 - después de 1 mes de tratamiento en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la conductividad eléctrica de la fase acuosa del material celulósico se ha disminuido al menos un 5 %, preferentemente al menos un 20 %, más preferentemente al menos un 50 %, comparado con la conductividad eléctrica que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que el biocida se añadiera por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que se emplearon convencionalmente, es decir comparado con una situación donde los microorganismos han estado degradando el almidón; y/o

55 - después de 48 horas, preferentemente después de 8 horas en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente; la extinción del almidón (que corresponde a la concentración de almidón libre) contenido en la fase acuosa del material celulósico se ha aumentado al menos un 5 %, comparado con la

- extinción que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que el biocida se añadiera por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que se emplearon convencionalmente, es decir comparado con una situación donde los microorganismos han estado degradando el almidón; y/o
- 5
- después de 48 horas, preferentemente después de 8 horas en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, la concentración de ATP en la fase acuosa del material celulósico se ha disminuido al menos un 5 %, comparado con la concentración de ATP que se midió, preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel inmediatamente antes de que el biocida se añadiera por primera vez o antes de que se iniciara la adición de mayores cantidades de biocida que se emplearon convencionalmente, es decir comparado con una situación donde los microorganismos han estado degradando el almidón; y/o
- 10
- después de 48 horas, preferentemente después de 8 horas en una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, el potencial rédox de la fase acuosa del material celulósico se ha aumentado a un valor absoluto de al menos -75 mV; y/o
- 15
- (ii) el uno o más biocidas comprenden una sal de amonio; preferentemente  $\text{NH}_4\text{Br}$  en combinación con una fuente de halógeno, preferentemente una fuente de cloro, más preferentemente ácido hipocloroso o una sal del mismo, y/o el uno o más biocidas comprenden una sal de amonio, preferentemente  $\text{NH}_4\text{Br}$  en combinación con ácido hipocloroso o una sal del mismo, como un primer biocida y un biocida orgánico, preferentemente no oxidante como un biocida adicional;
- 20
- (iii) el uno o más biocidas comprenden un biocida oxidante que se emplea en una concentración equivalente a una concentración de al menos un 0,005 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido, más preferentemente al menos un 0,010 % de sustancia activa como  $\text{Cl}_2$  por tonelada de papel producido; y/o
- 25
- (iv) el uno o más biocidas se añaden a la pasta espesa, preferentemente al menos una porción de la misma se añade al agua de dilución para el despulpador; y/o
- 30
- (v) el polímero iónico se añade en combinación con un polímero iónico auxiliar; y/o
- (vi) el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar son catiónicos; preferentemente de manera independiente entre sí derivados de trialkilamonioalquil(met)acrilamidas y/o
- 35
- (vii) el material de partida comprende pulpa virgen o pulpa de reciclaje.
- 40
- En una planta de fabricación de papel que funciona continuamente, en la cual la fabricación de papel se puede apagar opcionalmente de manera transitoria para fines de mantenimiento, una realización preferida de la invención incluye las etapas:
- (A) medir una propiedad de la fase acuosa del material celulósico seleccionado del grupo que consiste en conductividad eléctrica, potencial rédox, pH, concentración de ATP y concentración de almidón libre; en una ubicación predeterminada de la planta de fabricación de papel, preferentemente en una ubicación en el área de pasta espesa o en el área de pasta fina;
- 45
- (B) fabricar papel, cartón o cartulina mediante el método de acuerdo con la invención que comprende las etapas (a), (b), (h<sub>1</sub>) y opcionalmente (h<sub>2</sub>);
- 50
- (C) medir la misma propiedad como se mide en la etapa (A), preferentemente en la misma ubicación, preferentemente en la entrada del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel de la planta de fabricación de papel como en la etapa (A), después de un tiempo  $\Delta t$  preferentemente después de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 14, 21 o 28 días, y comparando el valor medido en la etapa (C) con el valor medido en la etapa (A); y
- 55
- (D) regular, preferentemente optimizar la dosificación del biocida añadido en la etapa (b) y/o la dosificación de polímero iónico añadido en la etapa (h<sub>1</sub>) y/o la dosificación de polímero iónico auxiliar añadido opcionalmente en la etapa (h<sub>2</sub>) con dependencia del resultado de la comparación hecha en la etapa (C).
- 60
- Para el fin de la memoria descriptiva, optimización significa preferentemente que en el consumo minimizado de biocida, el polímero iónico y el polímero iónico auxiliar, respectivamente, la alteración sustancial del valor medido ( $m_2$  frente a  $m_1$ ) se previene.
- 65
- Otro aspecto de la invención se refiere a un método como se describe anteriormente para la (re) fijación del almidón del material celulósico, preferentemente a las fibras de celulosa. Este método de acuerdo con la invención sirve para

el fin de volver a fijar el almidón que está contenida originalmente en el material de partida (por ejemplo pulpa virgen) y/o almidón de fijación que se ha añadido en cualquier lugar al material celulósico, preferentemente a las fibras de celulosa, dando como resultado en consecuencia un reciclaje del almidón. Todas las realizaciones preferidas que se han descrito anteriormente en relación con el método de acuerdo con la invención también se aplican a este aspecto de la invención y de esta manera, no se repiten en lo sucesivo en el presente documento.

Todavía otro aspecto de la invención se refiere al uso de la combinación de polímero catiónico con el polímero catiónico auxiliar como se define anteriormente, en el método para fabricar papel, cartón o cartulina, para aumentar la resistencia del papel, cartón o cartulina, para aumentar la velocidad de drenaje y/o producción de la máquina de fabricación de papel, y/o para reducir la COD efluente en el proceso de fabricación de papel como se describe anteriormente y/o para la (re)fijación del almidón al material celulósico, preferentemente a las fibras de celulosa. Todas las realizaciones preferidas que se han descrito anteriormente y en relación con los métodos de acuerdo con la invención también aplican a estos aspectos de la invención y de esta manera, no se repiten en lo sucesivo en el presente documento.

Todavía otro aspecto de la invención se refiere al uso del biocida como se define anteriormente en el método para fabricar papel, cartón o cartulina, para aumentar la resistencia del papel, cartón o cartulina, para aumentar la velocidad de drenaje y/o producción de la máquina de fabricación de papel, y/o para reducir la COD efluente en el proceso de fabricación de papel como se describe anteriormente y/o para la (re)fijación del almidón al material celulósico, preferentemente a las fibras de celulosa. Todas las realizaciones preferidas que se han descrito anteriormente y en relación con los métodos de acuerdo con la invención también aplican a este aspecto de la invención y de esta manera, no se repiten en lo sucesivo en el presente documento.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del aditivo auxiliar como se define anteriormente en el método para fabricar papel, cartón o cartulina, para aumentar la resistencia del papel, cartón o cartulina, para aumentar la velocidad de drenaje y/o producción de la máquina de fabricación de papel, y/o para reducir la COD efluente en el proceso de fabricación de papel como se describe anteriormente y/o para la (re)fijación del almidón al material celulósico, preferentemente a las fibras de celulosa. Todas las realizaciones preferidas que se han descrito anteriormente en relación con los métodos de acuerdo con la invención también aplican a este aspecto de la invención y de esta manera, no se repiten en lo sucesivo en el presente documento.

**Ejemplos**

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo en diferentes fábricas de papel comercialmente usadas diferentes por toda Europa. Los Ejemplos 1 y 4 se llevaron a cabo en un sistema cerrado, mientras que los otros Ejemplos se llevaron a cabo en sistemas abiertos. El material de partida fue en cada caso papeles 100 % reciclados.

Los siguientes biocidas y polímeros se emplearon en las siguientes dosificaciones y los puntos de suministro se resumen en la Tabla 4 a continuación en este punto:

Tabla 4:

Parámetros para los ajustes A, B, C y D	Ajuste A	Ajuste B	Ajuste C	Ajuste D
tipos de composición [CEPI]	1,02	1,02	1,02	1,02
	1,04	1,04	1,04	1,04
	4,01			4,01
biocida NH <sub>4</sub> Br				1,01
- dosificación [concentración de la sustancia activa equivalente a cloro elemental, expresado en % de sustancia activa como Cl <sub>2</sub> por tonelada de papel producido]	0,020	0,019	0,019	0,017

ES 2 594 978 T3

Parámetros para los ajustes A, B, C y D	Ajuste A	Ajuste B	Ajuste C	Ajuste D
- puntos de suministro	agua de dilución del despulpador, agua blanca 2, agua blanca 1, agua de rociador clarificada	agua de dilución del despulpador, agua blanca 1, material filtrado claro clarificación de entrada	agua de dilución del despulpador, agua blanca 1, material filtrado claro, clarificación de entrada	agua de dilución del despulpador agua blanca 2, agua blanca 1 agua de rociado clarificada
biocida orgánico				
- dosificación [g/ton de papel]	830	258	258	200
- puntos de suministro	salida del despulpador, entrada de la clarificación de fibra	salida del despulpador, entrada de la clarificación de fibra	salida del despulpador, entrada de la clarificación de fibra	salida del despulpador
Polímero A				
- dosificación [g/ton de papel]	600- 1000	400	400	450
- puntos de suministro	salida de la caja de la máquina, dosificación baja si el contenido de almidón en la composición es bajo, dosificación alta si el contenido de almidón en la composición es alto	salida de la caja de la máquina	salida de la caja de la máquina	salida de la caja de la máquina
Polímero Auxiliar A				
- dosificación [g/ton de papel]	400	300	300	300
- puntos de suministro	salida de la caja de mezclado	parte superior de la caja de la máquina	parte superior de la caja de la máquina	salida de la caja de mezclado
CEPI - Confederación de Industrias de Papel Europeas				

Para fines comparativos, se debe observar que el biocida de bromuro de amonio se emplea convencionalmente en dosificaciones de 0,005 a 0,008 % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido, es decir la dosificación empleada en los experimentos de acuerdo con la invención es de 2 a 10 veces mayor que la dosificación convencional.

Ejemplo 1 - Uso del ajuste A (experimentos que muestran los efectos en la degradación microbiana y fijación del almidón en la celulosa cuando se usa (a) Poli Auxiliar A pero no el biocida ni el Poli A; (b) Poli Auxiliar A y biocida pero no Poli A; y (c) Poli, Auxiliar A, biocida y Poli A):

El impacto positivo del uso combinado de un biocida y un polímero catiónico de acuerdo con la invención se estudió mediante el siguiente experimento.

El biocida empleado fue una combinación de un biocida de dos componentes oxidantes que comprende (a) 35 % de NH<sub>4</sub>Br y 13 % de NaOCl como un biocida inorgánico, preparado *in situ* de acuerdo con los documentos EP-A 517 102, EP 785 908, EP 1 293 482 y EP 1 734 009; y (b) bronopol/5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona/2-metil-2H-isotiazol-3-ona (BNPD/Iso) como biocida orgánico.

El polímero catiónico empleado fue un copolímero de acrilamida (aproximadamente 69 % en moles) y N,N-dimetilaminopropilacrilamida cuaternizada (DIMAPA-Quat.) (aproximadamente 31 % en moles), teniendo un peso molecular de aproximadamente 10.000.000 - 20.000.000 g/mol, en lo siguiente también denominado "Poli A" o "Polímero A".

Como se muestra en la Tabla 4 anterior, todas las muestras usan un polímero catiónico auxiliar además del Poli A, que por razones de conveniencia se describirá en este punto. El polímero catiónico auxiliar es un homopolímero de DIMAPA-Quat. (100 % en moles), teniendo un peso molecular de > 100.000 g/mol, en lo siguiente también denominado "Poli Auxiliar A" o Polímero Auxiliar A".

Primero, una pasta espesa de fibras recicladas que tienen una consistencia de 35 a 45 g/l (que corresponde de 3,5 a 4,5 % de consistencia), compuesta por 1,04 de referencia cepi se sometió a una etapa de conversión en pulpa.

5 Por medio de un estudio de establecimiento de cono comparativo por medio de un embudo Imhoff, el impacto positivo del biocida y el polímero catiónico en el almidón restante podrían hacerse visibles después. El material filtrado claro de un dispositivo de recuperación de fibra polidisk se tomó en 3 condiciones diferentes como se describe posteriormente.

10 Experimento a: El material filtrado se trató con Poli Auxiliar A, pero ni con un biocida ni con Poli A. Como resultado, el material filtrado tuvo una turbidez alta, conteniendo lotes de productos de degradación.

Experimento b: El material filtrado se trató con biocida y Poli Auxiliar A, pero no con Poli A. Como resultado, se evitó la degradación microbiológica del almidón y asentó al fondo del embudo.

15 Experimento c: El material filtrado se trató con biocida, Poli y A y Poli Auxiliar A de acuerdo con la invención. Como resultado, se evitó la degradación microbiológica del almidón y por lo tanto se podría fijar a la pasta espesa en sus propiedades originales. El almidón por lo tanto no estuvo presente más en el material filtrado y el material filtrado fue de esta manera transparente con baja consistencia.

20 El ensayo por medio del dispositivo de recuperación de fibra polidisk reveló que solamente en el experimento c la solución completa fue clara, es decir podría evitarse la degradación microbiológica del almidón y volver a fijarse eficazmente a las fibras de celulosa. En el experimento a (ausencia de biocida y Poli A), sin embargo, la solución completa mostró una turbidez sustancial, indicando diversos productos de degradación que no se podrán filtrar eficazmente por el dispositivo de recuperación de fibra polidisk. En el experimento b (ausencia de Poli A) hubo un asentamiento de almidón indicando que podría evitarse la degradación microbiológica del almidón, sin embargo, no se podría volver a fijar eficazmente a las fibras de celulosa.

25 Los experimentos (a), (b) y (c) ilustran la importancia de usar todo, el biocida, el Poli A y el Poli Auxiliar A para evitar la degradación microbiológica y fijar y/o volver a fijar el almidón a las fibras de celulosa de la pasta espesa.

30 Ejemplo 2 - Uso del ajuste A (experimentos que muestran efectos de la fijación del almidón, turbidez, y drenaje cuando se usan diversas cantidades de Poli A junto con cantidades constantes de Poli Auxiliar A y biocida):

35 En el siguiente experimento el biocida y el polímero catiónico de acuerdo con el Ejemplo 1 se aplicaron a un proceso de fabricación de papel como sigue:

Una pasta espesa de fibras recicladas que tienen una consistencia de 35 a 45 g/l compuesta de 1,04 o bien 4,01 de referencia cepi se sometió a una etapa de conversión en pulpa antes de tratarse con biocida para prevenir la degradación del almidón.

40 Poli A, así como el Poli Auxiliar A se añadieron después a la pasta espesa de la pulpa reciclada y se mezclaron con la pulpa para simular la adición de la caja de la máquina. Luego la muestra se diluyó bien con agua del grifo o con agua blanca hasta una pasta fina de material que tiene una concentración de 7 a 9 g/l. Después se añadió un programa auxiliar de retención estándar y la muestra se colocó en un dispositivo VDT (prueba de drenaje por vacío) o dispositivo de DFR para análisis (DFR = Retención de Refinado de Drenaje). Un dispositivo de DFR simula la retención y las condiciones de drenaje que prevalecen en una máquina de fabricación de papel inmediatamente antes y durante la formación de la hoja.

50 La VDT es un dispositivo de formación de almohadilla, significa que la pulpa se drena al vacío sobre un papel de filtro dando como resultado la formación de una almohadilla. La VDT usada en el presente documento consiste en un embudo Buchner (diámetro: 15 mm) que se coloca sobre un matraz de vacío conectado a una bomba de vacío (LABOPORT, tipo N820 AN 18). Para los experimentos VDT, la pulpa delgada se transfiere al embudo Buchner y se transfiere posteriormente por gravedad a la cámara de desecación por vacío.

55 La velocidad de drenaje (en segundos) se calculó al determinar el tiempo necesario para recolectar 100, 200, 300 y 400 ml de material filtrado o agua blanca. Adicionalmente, el vacío se determinó por medio de un dispositivo de medición de vacío y el material filtrado se usó para determinar la turbidez, la evolución de la concentración de almidón (prueba de yodo) y la demanda iónica.

60 Para la prueba de concentración del almidón, se mezclaron 10 ml del material filtrado con 5 ml de agua del grifo y 10 ml de ácido acético y se colocó en un espectrómetro (HACH DR 2010). Para las mediciones se seleccionó una longitud de onda de 550 nm y la absorbancia se ajustó a cero %. A la muestra se añadieron 100 µl de una solución de yodo N/10 y la solución resultante se mezcló.

65 Una prueba de almidón positiva muestra un intervalo de color de azul a morado. Una prueba de almidón negativa muestra un color amarillento. Hasta una absorbancia de 1,5, la intensidad de color es directamente proporcional a la

concentración del almidón. La amilosa es la porción de almidón que es responsable de la formación del color azul fuerte en presencia de yodo. En contraste, el almidón de amilopectina no proporciona el color azul. El almidón nativo tiene usualmente su absorbancia máxima a 550 nm y el almidón catiónico a 620 nm.

- 5 De acuerdo con el procedimiento como se describe anteriormente, se llevó a cabo una diversidad de experimentos con cantidades variantes de Poli A, en cada caso en combinación con cantidades constantes de Poli Auxiliar A, usando diferentes lotes de la pasta espesa (compuesta de 1,04 o bien 4,01 de referencia cepi y habiéndose tratado con biocida a o bien biocidas b) Para cada lote, se llevó a cabo un experimento comparativo (prueba de blanco), donde el tratamiento con Poli A se omitió (ref. 1-7) pero el tratamiento con Poli Auxiliar A se continuó. Este ejemplo
- 10 se llevó a cabo usando el ajuste A. Como se muestra en la Tabla 4 anterior, el Polímero Auxiliar A (Poli Auxiliar A) se dosificó a 400 g/toneladas de papel y su dosis se mantuvo constante. La dosis de Poli A se varió dentro del intervalo de 600 a 1000 g/toneladas de papel como se especifica adicionalmente (expresado en kg) en la Tabla 5.

- 15 Los resultados de las pruebas VDT (pruebas de drenaje por vacío) se representan en las Figuras 1-5 y se resumen en la Tabla 5 en este punto a continuación:

Tabla 5: Sesión de trabajo y tipo de composición de polímero A	VELOCIDAD DE DRENAJE						TAMANO DE FLOCULO COMPLETAMENTE SECO										
	Abstracción del nivel de yodo	Demanda de ion filtrado	Extracto de turbidez NTU	TIEMPO vacío máx. segundos	AVG (s)	Drenaje	100 ml segundos	200 ml segundos	300 ml segundos	400 ml segundos	P <sub>máx</sub> bar	P <sub>min</sub> bar	dP bar	Peso HUMED O gramo	Peso SECO gramo	Húmedo-Secco gramo	Completamente seco %
Día 1. Cepi 1,04	Ref 1	-1424	173	42,5	19	19	7	14,5	22,5	32	0,84	0,22	0,62	13,5	4,55	8,9	33,8
	2 kg	-1442	112	49,0	18,5	18,5	6	12	21	35	0,72	0,28	0,44	13,1	4,4	8,7	33,6
Día 2. Cepi 4,01	Ref 1	-1188	184	47,0	24,125	24,125	10	19,5	29	38	0,88	0,25	0,63	15,8	4,25	11,5	27,0
	2 kg	-1313	42	21,0	10,5	10,5	5	9	12	16	0,60	0,10	0,51	18,7	4,6	14,1	24,8
	1,5 kg	-1163	42,0	24,6	13,125	13,125	6	11	15,5	20	0,65	0,12	0,54	17,2	4,7	12,5	27,3
	0,8 kg	-1300	58,0	26,0	13,875	13,875	6,5	11,5	16	21,5	0,64	0,13	0,52	17,3	4,75	12,5	27,5
	Ref 3	-1335	183	47,5	24,5	24,5	10	19,5	29,5	39	0,85	0,26	0,59	16,5	4,6	11,9	27,9
Día 3. Cepi 4,01	Ref 4	-1275	200	111,0	47,1	47,1	12,5	32,5	57,5	86	0,98	0,58	0,41	14,0	3,65	10,3	26,2
	2 kg	-1183	21	21,5	11,0	11,0	5,5	9,5	13,5	17,5	0,59	0,13	0,47	12,1	3,75	8,3	31,1
	1,5 kg	-1048	17,8	21,5	11,6	11,6	5,5	9,5	13,5	18	0,58	0,16	0,42	12,3	3,8	8,5	30,9
	1 kg	-1030	24,5	24,0	12,5	12,5	6,5	10,5	15,5	20	0,64	0,16	0,49	12,1	3,8	8,3	31,4
	Ref 5		198,0	232,5	89,8	89,8	19	62,5	109	168,5	0,98	0,75	0,23	15,3	3,7	11,6	24,6
	0,5 kg		40,0	27,5	14,5	14,5	6,5	11,5	17,5	22,5	0,68	0,18	0,50	12,4	3,7	8,7	30,0
	Ref 6		183,0	331,0	148,5	148,5	39	102	181	272	0,98	0,82	0,16	31,6	3,9	27,7	12,3
1 kg		24,0	23,0	12,5	12,5	6	10	15	19	0,60	0,15	0,45	12,1	3,7	8,4	30,6	
Día 4. Cepi 4,01 (un día completo)	Ref 7		190	382,0	134,0	134,0	29	80	161	266	0,98	0,75	0,23	15,8	3,9	11,9	24,7
	2 kg		20	50,5	23,8	23,8	8,5	18	28,5	40	0,85	0,21	0,64	13,1	3,95	9,2	30,2

Si los ejemplos comparativos (ref. 4, ref. 5 y ref. 6) (biocida + Poli Auxiliar A pero no Poli A) se comparan con los ejemplos de la invención que contienen diferentes cantidades de Poli A (0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 kg/tonelada métrica) (biocida + Poli Auxiliar A+ Poli A), está claro que la concentración de almidón en el material filtrado se ha reducido significativamente por la presencia de Poli A. Por ejemplo, con 1,0 kg/tonelada métrica de Poli A la concentración de almidón se ha reducido un 50-65 %. La concentración de almidón se reduce con una cantidad en aumento de Poli A. Como puede observarse desde una comparación de los ejemplos de la invención, la dosis óptima para el Poli A en esta realización es de aproximadamente 1,0 kg/tonelada métrica. Cuando el Poli A se aplicó al material celulósico en una cantidad de 0,5 kg/tonelada métrica, todavía se observaba un efecto positivo pequeño.

Evidentemente la parte del almidón no se ha liberado a la solución, sino que se ha retenido en una fibra o en cambio se ha vuelto a fijar la fibra.

Los resultados de los estudios de turbidez se representan en la Figura 1 y la Tabla 5.

Si los ejemplos comparativos (ref. 1-7) (biocida + Poli Auxiliar A pero no Poli A) se comparan con los ejemplos de la invención que contienen diferentes cantidades de Poli A (0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 kg/tonelada métrica) (biocida + Poli Auxiliar A+ Poli A), está claro que por la presencia del Poli A la turbidez de la solución se reduce. En caso del lote del día 3 (4,01 cepi), por ejemplo, con 1,0 kg/tonelada métrica de Poli A la concentración de almidón se ha reducido de 200 NTU a 24,5 NTU. Excepto para un caso, la turbidez se ha reducido más del 67 %.

Ambas pruebas implican que los residuos de almidón se han fijado a las fibras lo cual da por resultado una mejora de resistencia media para el papel y en el agua blanca más clara.

Con respecto a los estudios VDT, la Tabla 5 muestra la velocidad de drenaje (tiempo para obtener 100, 200, 300 y 400 ml de material filtrado) y el tiempo para alcanzar el vacío máximo para la pulpa. Las curvas de drenaje se muestran adicionalmente en la Figura 2. En general, el tiempo para alcanzar el vacío máximo se redujo significativamente en presencia del polímero catiónico Poli A dando como resultado un vacío promedio más alto y una velocidad de drenaje reducida.

Durante el proceso de drenaje se miden el vacío máximo y el vacío mínimo y la diferencia se calcula como una indicación para el tamaño de flóculo, el tamaño de flóculo más alto significará una formación degradada. Después del procedimiento de drenaje, el peso húmedo de la almohadilla resultante se determina antes de que se seque durante 2 horas en un horno ajustado a 105 °C y se determina el peso seco. Cuanto mayor es el valor completamente seco (porcentaje de la almohadilla seca frente a la almohadilla húmeda: Mayor será la media de almohadilla más seca), estará más seca la almohadilla que ha salido del proceso de drenaje y estará más seca una hoja correspondiente que alcanzaría la sección de prensado del proceso de fabricación de papel correspondiente. Los resultados de los estudios de tamaño de flóculo y peso completamente seco que dependen del contenido del Poli A se muestran en la Tabla 5 y la Figura 4.

Si los ejemplos comparativos (ref. 1-7) (biocida + poli auxiliar A pero no Poli A) se comparan con los ejemplos de la invención que contiene diferentes cantidades de Poli A (0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 kg/tonelada métrica) (biocida + Poli auxiliar A+ Poli A), está claro que al aumentar el nivel de Poli A, todos los parámetros relacionados con el drenaje: Curvas de drenaje - "Línea de agua" - Completamente seco reflejan la tendencia positiva (Figuras 3-5). Con respecto a los resultados VDT, está claro que el Poli A mejora el VDT en todos los parámetros.

Ejemplo 3 - Uso del ajuste A (experimentos de simulación de laboratorio que muestran los efectos en el drenaje, retención y turbidez cuando se usa el Poli A/Poli auxiliar A y sin Poli A/polí auxiliar A, respectivamente):

Cuatro pastas de papel delgadas de material celulósico que contienen diferentes cantidades de Poli A (0,5, 1,0, 1,5 y 2,0 kg/tonelada métrica), el Poli auxiliar A y el auxiliar de retención convencional se prepararon y se analizaron de acuerdo con el Ejemplo 2, es decir los polímeros se dosificaron a la pasta espesa que se diluyó posteriormente para producir pasta fina. Además, se llevó a cabo un experimento comparativo (prueba de blanco), donde el tratamiento con el Poli A y el Poli auxiliar A se omitió.

Los datos de los experimentos de DFR se representan en las Figuras 6 a 10 y se resumen en la Tabla 6 en este punto a continuación:

Tabla 6:

	Peso del drenaje [g] 40 segundos	% frente a referencia	% de retención total	Turbidez
Referencia	235	0,0	65,6	630
Referencia + Poli A; 0,5 kg/t + Poli Auxiliar A; 0,4	271	15,3		334



	Peso del drenaje [g] 40 segundos	% frente a referencia	% de retención total	Turbidez
Referencia + Poli A; 1,0 kg/t + Poli Auxiliar A; 0,4	284	20,9	66,6	314
Referencia + Poli A; 1,5 kg/t + Poli Auxiliar A; 0,4	292	24,3		313
Referencia + Poli A; 2,0 kg/t + Poli Auxiliar A; 0,4	317	34,9	68,4	274

Los resultados del estudio de turbidez muestran que la turbidez se reduce ya con 0,5 kg/tonelada métrica de Poli A (Tabla 4 y Figura 5), que nuevamente es una indicación de una fijación eficaz del almidón.

- 5 Con respecto a los resultados de DFR, está claro que la retención y el drenaje también se mejoraron por la presencia del Poli A (Tabla 4 y Figuras 7-10). El grado al cual tanto la retención como el drenaje se mejoraron dependió de la cantidad de Poli A añadido.

- 10 En definitiva, las pruebas llevadas a cabo se indican que el Poli A en combinación con el Poli auxiliar A mejora la fijación del almidón no degradado cuando se añade en la pasta espesa de la fibra reciclada tratada con un biocida. Este efecto se espera que se traduzca en una mejora de resistencia del papel final.

- 15 Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en máquinas de fabricación de papel, no en el laboratorio, para demostrar que la invención también funciona en condiciones reales. Esto es importante, ya que se sabe por el experto en la materia que en la fabricación de papel, los resultados de laboratorio no siempre se transfieren a los procesos mejorados industriales.

- 20 Ejemplo 4 - Uso del ajuste A (experimentos que muestra efecto en la reducción del almidón en agua blanca cuando se usa biocida en combinación con solamente Poli auxiliar A pero en ausencia de Poli A, y biocida en combinación con Poli A y Poli auxiliar A):

- 25 En el siguiente experimento comparativo el uso combinado de biocida, el polímero catiónico Poli A y el polímero catiónico auxiliar poli auxiliar A de acuerdo con el Ejemplo 1 se comparó con el uso del biocida y el Poli auxiliar A solamente.

- El experimento comparativo se llevó a cabo en una máquina de fabricación de papel equipada con un circuito de reciclaje de agua cerrado y el proceso de fabricación de papel se supervisó durante 92 días consecutivos.

- 30 En el proceso de fabricación de papel, una pasta espesa de fibras recicladas que tiene una consistencia de 35 a 45 g/l compuesta por composiciones mezcladas se sometió a una etapa de conversión en pulpa antes de tratarse con el biocida para prevenir la degradación del almidón.

Se sometieron a prueba dos condiciones dentro del período de ensayo:

- 35 Experimento a) se añadió Poli auxiliar A a la pasta de papel gruesa de material celulósico en la caja de la máquina.  
Experimento b) se añadieron Poli A y Poli auxiliar A a la pasta espesa del material celulósico en la caja de la máquina.

- 40 Después se llevó a cabo un estudio de asentamiento de cono comparativo. Para este estudio, un material filtrado tomado del agua de proceso se transfirió a un vidrio cónico (embudo Imhof) y la cantidad de almidón asentado en el fondo del embudo se midió con respecto al volumen total de la suspensión.

- 45 Los resultados de esta prueba se representan en la Tabla 7 en este punto a continuación:

Tabla 7:

	ml de sedimento de almidón / l de agua de proceso	medido como el valor promedio
Poli Auxiliar A	12	18 días
Poli Auxiliar A y Poli A	0	4 días
Poli Auxiliar A	9	52 días
Poli Auxiliar A y Poli A	0	2 días
Poli Auxiliar A	40	6 días
Poli Auxiliar A y Poli A	0	3 días
Poli Auxiliar A	10	3 días
Poli Auxiliar A y Poli A	1	4 días

5 Está claro a partir de la tabla anterior que la cantidad de almidón en los sólidos de agua blanca se reducen por el uso combinado de biocida, Poli A y Poli auxiliar A comparado con el uso de solo el biocida y el Poli auxiliar A. También está claro que este efecto se puede "encender y apagar".

10 Ejemplo 5 - Uso del ajuste D (experimentos que muestran el efecto de la reducción de almidón en el agua blanca cuando tanto el biocida como el Poli A se usan en ausencia del Poli auxiliar A; y cuando el biocida, Poli A y Poli auxiliar A se usan):

En este experimento, el uso combinado del biocida, el polímero catiónico Poli A y el polímero catiónico auxiliar Poli auxiliar A de acuerdo con el Ejemplo 1 se comparó con el uso del biocida y el Poli A solamente.

15 El experimento comparativo se llevó a cabo en una máquina de fabricación de papel equipada con un circuito de agua abierto y el proceso de fabricación de papel se llevó a cabo continuamente durante el período de prueba completo. En el proceso de fabricación de papel, una pasta espesa de fibras recicladas que tiene una consistencia de 35 a 45 g/l compuesta por compuestos mezclados se sometió a una etapa de conversión en pulpa antes de tratarse con el biocida para prevenir la degradación del almidón. Para este fin, el agua blanca de la máquina de fabricación de papel se analizó por medio de la prueba de concentración de almidón como se plantea en el Ejemplo 1. Durante el día 1, el material celulósico se trató con el biocida después de la etapa de conversión en pulpa, y el polímero catiónico Poli A se añadió a la pasta espesa del material celulósico en la caja de la máquina. En los siguientes días, el polímero catiónico auxiliar Poli auxiliar A se añadió adicionalmente a la pasta espesa del material celulósico en la caja de la máquina. El agua blanca de la máquina de fabricación de papel se analizó en diferentes tiempos de acuerdo con la prueba de concentración del almidón de acuerdo con el Ejemplo 1.

25 Los resultados de esta prueba se representan en la Tabla 8 en este punto a continuación:

Tabla 8:

Fecha	Hora	Poli Auxiliar A kg/t (líquido, 25 % en peso de contenido de sólidos)	Poli A kg/t	Absorción de yodo PP	
día 1	10:25	-	1,10	1,90	Compar ativo
día 1	14:00	-	1,10	1,28	
día 1	16:30		1,10	1,26	
día 2	13:20	0,50	1,10	0,16	De la invención
día 2	14:45	0,50	1,10	0,18	
día 2	17:25	0,50	1,10	0,16	
día 2	18:15	0,50	1,10	0,13	
día 2	19:55	0,50	1,10	0,17	
día 3	11:10	0,50	1,10	0,12	
día 3	15:05	0,50	1,10	0,22	
día 3	17:30	0,50	1,10	0,24	

Es evidente a partir de estos resultados que la cantidad del almidón en el agua blanca (expresado como absorción de Yodo) se reduce adicionalmente cuando se aplica una combinación de Poli A y Poli auxiliar A al proceso de fabricación de papel.

- 5 Ejemplo 6 - Uso del ajuste A (experimentos que muestran los efectos en la resistencia de secado en diferentes tipos de papel cuando se usa la combinación de biocida, y Poli A y Poli auxiliar A):

Los resultados de la resistencia se resumen en la Tabla 9 en este punto a continuación:

Tabla 9:

grado	Concentración de almídon de prensa de tamaño	% de cambio	CMT N	% de cambio	SCT la kN/m	% de cambio	SCT qu kN/m	% de cambio
a	sin invención	11,3	166,4		3,0		1,54	
	con invención	10,2	179,1	-9,2	3,4	14,9	1,82	18,4
b	sin invención	11,5	176,8		3,2		1,59	
	con invención	10,5	188,1	-8,9	3,5	10,7	1,93	21,2
c	sin invención	11,0	225,4		3,4		1,73	
	con invención	10,0	243,0	-8,6	3,8	11,4	1,94	12,0
d	sin invención	11,0	234,2		3,6		1,85	
	con invención	10,1	246,3	-8,5	4,0	9,0	2,08	12,4
e	sin invención	11,2	242,9		3,9		2,02	
	con invención	9,8	262,1	-12,1	4,3	8,6	2,20	8,9
f	sin invención	11,8	289,9		4,4		2,36	
	con invención	10,7	291,9	-8,9	4,8	7,1	2,48	5,1
g	sin invención	11,6	305,0		5,1		2,69	
	con invención	10,8	336,0	-6,8	5,3	4,9	2,75	2,2

CMT Trituración Plana de la Prueba de Medio Corrugado (medida para la resistencia a la trituración plana del cartón corrugado)  
SCT - Prueba de Compresión de Espacio Corto (medida para la resistencia a la compresión del papel)

Está claro a partir de los resultados experimentales anteriores que el método de acuerdo con la invención aumenta sustancialmente la resistencia en seco del papel, cartón y cartulina en dosificaciones reducidas de almidón superficial reciente.

5 Ejemplo 7: - Uso del ajuste B (experimentos que muestran los efectos en la resistencia en seco en diferentes bases de pesos cuando se usa la combinación de biocida, Poli A y Poli auxiliar A):

El peso base se refiere a la densidad del papel en masa (como peso) por número de hojas. Los detalles experimentales están contenidos en la Tabla 13.

10 Los resultados de resistencia para los pesos base de 100, 110 y 120 se resumen en la Tabla 10 en este punto a continuación:

Tabla 10:

	peso base		Conc. de Almidón en la Prensa de Encolado	% de carga	Índice CD de SCT	% de carga	RCT	% de carga	CMT	%de carga
a	100	sin invención	7,8		1,94		0,56		158,0	
	100	con invención	7,1	-9,6	2,24	15,2	0,77	37,5	1625	2,8
b	110	sin invención	7,9		2,08		0,88		171,8	
	110	con invención	7,9	-0,4	2,43	16,8	1,16	31,8	180,7	5,2
c	120	sin invención	8,4		2,24		1,23		188,5	
	120	con invención	7,5	-11,0	2,77	23,7	1,89	53,7	210,0	12,6

15 Ejemplo 8 - Uso del ajuste C (experimentos que muestran los efectos en la resistencia en seco en diferentes pesos base cuando se usan en combinación con el biocida, Poli A y Poli Auxiliar A):

Los detalles experimentales están contenidos en la Tabla 13.

20 Los resultados de la resistencia se resumen en la Tabla 11 en este punto a continuación:

Tabla 11:

		Concentración de almidón de prensa de encolado								
	Peso base		% de cambio	Índice de ruptura	% de cambio	SCT índice de cd kNm/kg	% de cambio	SCT índice de cd kNm/kg	% de cambio	
a	120 sin invención	7,8		2,18		16,4		28,5		
	120 con invención	7,7	-1,2	2,52	15,5	18,5	12,8	32,3	13,5	
b	130 sin invención	7,7		2,20		16,0		28,1		
	130 con invención	8,3	8,7	2,36	7,4	17,6	9,8	31,2	11,1	
c	140 sin invención	7,8		2,19		15,5		27,8		
	140 con invención	7,7	-0,5			16,7	8,1	29,9	7,6	
d	160 sin invención	8,2		2,16		16,0		26,9		
	160 con invención	8,0	-2,6		6,0	16,9	6,2	29,5	9,8	
e	170 sin invención	8,0		2,29		15,8		25,5		
	170 con invención	7,4	-7,7	2,09	4,3	16,4	4,2	27,0	5,8	
f	190 sin invención	8,3		2,18		14,9		24,8		
	190 con invención	8,2	-1,9	2,13	2,9	16,4	10,1	27,2	9,6	
g	200 sin invención	8,2		2,12		15,9		25,5		
	200 con invención	7,4	-10,1	2,15	1,4	16,6	4,0	26,7	4,8	

Ejemplo 9 - Uso del ajuste D (experimentos que muestran los efectos en la resistencia en seco en diferentes pesos base cuando se usan en combinación con el biocida, Poli A y Poli Auxiliar A):

Los detalles experimentales están contenidos en la Tabla 13.

5

Los resultados de resistencia se resumen en la Tabla 12 en este punto a continuación:

Tabla 12:

	grado	Concentración de almidón de prensa de encolado	% de reducción	Agente de resistencia en seco sintético g/ton	% de reducción	Ruptura kPa	% de cambio	índice de ruptura	% de cambio
a	Revestimiento 100	5,3		3900		257		2,58	
	sin invención	5,3		3900		257		2,58	
b	Revestimiento 110	4,4	-17,0	0	-100	257	0,2	2,60	0,9
	con invención	4,4	-17,0	0	-100	257	0,2	2,60	0,9
c	Revestimiento 115	5,3	-14,2	3900	-100	285	-0,6	2,58	0,6
	con invención	5,3	-14,2	3900	-100	285	-0,6	2,58	0,6
d	Revestimiento 120	5,2	-10,1	3900	-100	293	0,2	2,55	0,3
	con invención	5,2	-10,1	3900	-100	293	0,2	2,55	0,3
e	Revestimiento 125	5,2	-11,2	3900	-100	300	-0,9	2,51	-1,5
	con invención	5,2	-11,2	3900	-100	300	-0,9	2,51	-1,5
f	Revestimiento 140	5,0	-11,5	3900	-100	298	0,9	2,41	1,0
	con invención	5,0	-11,5	3900	-100	298	0,9	2,41	1,0
g	Revestimiento 160	4,9	-1,2	3900	-100	323	5,6	2,32	4,9
	con invención	4,9	-1,2	3900	-100	323	5,6	2,32	4,9
h	Revestimiento 175	4,9	-9,5	3900	-100	341	-1,6	2,44	-1,8
	con invención	4,9	-9,5	3900	-100	341	-1,6	2,44	-1,8
	Revestimiento 175	5,1	-2,6	3900	-100	368	1,4	2,11	1,5
	con invención	5,1	-2,6	3900	-100	368	1,4	2,11	1,5



Está claro de los resultados experimentales anteriores que el método de acuerdo con la invención aumenta sustancialmente la resistencia en seco del papel, cartón y cartulina. Por consiguiente, la cantidad de almidón reciente aplicado en el encolado se puede reducir y en la resistencia mantenida, se pueden omitir completamente agentes de resistencia en seco sintéticos adicionales o al menos su cantidad se puede reducir.

5 Algunos resultados experimentales adicionales que se observaron durante las corridas de la máquina usando los ajustes A a D se resumen en la Tabla 13 en este punto a continuación:

Tabla 13:

	Ajuste A	Ajuste B	Ajuste C	Ajuste D
Cambios de pH (promedio)				
- biocida convencional	6,21 <sup>1</sup>	6,87 <sup>2</sup>	6,97 <sup>2</sup>	6,93 <sup>2</sup>
- biocida de la invención	7,30 <sup>3</sup>	7,54 <sup>3</sup>	7,54 <sup>3</sup>	7,57 <sup>3</sup>
cambios de conductividad eléctrica (promedio, [μS/cm])				
- biocida convencional	15.190 <sup>1</sup>	3.520 <sup>2</sup>	3.520 <sup>2</sup>	2.500 <sup>2</sup>
- biocida de la invención	7.860 <sup>3</sup>	1.775 <sup>3</sup>	1.775 <sup>3</sup>	1.370 <sup>3</sup>
Cambios en ATP (promedio, [RLU])				
- biocida convencional	119.000 <sup>1</sup>	96.000 <sup>2</sup>	96.000 <sup>2</sup>	214.000 <sup>2</sup>
- biocida de la invención	19.600 <sup>3</sup>	34.377 <sup>3</sup>	34.377 <sup>3</sup>	11.958 <sup>3</sup>
Potencial Rédox (promedio, [mV])				
- biocida convencional	-112 <sup>1</sup>	6 <sup>2</sup>	6 <sup>2</sup>	-12 <sup>2</sup>
- biocida de la invención	96 <sup>3</sup>	124 <sup>3</sup>	124 <sup>3</sup>	180 <sup>3</sup>
contenido de almidón (prueba de yodo)				
- biocida convencional	0,00 <sup>1</sup>	n.d.	n.d.	n.d.
- con etapa b	2,49	2,30	2,63	1,41
- con etapa h	0,27	1,95	1,80	0,59
COD (promedio, [ppm])				
- con etapa b	45.714	6.138	6.138	5.096
- con etapa h adicionalmente	48.044	5.378	5.378	4.138
diferencia del material filtrado claro (promedio)				
- condición a				
- consistencia [mg/l]	54	n.d.	n.d.	n.d.
- asentamiento del almidón [ml/l]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
- condición b				
- consistencia [mg/l]	67	n.d.	n.d.	n.d.
- asentamiento del almidón [ml/l]	17	n.d.	n.d.	n.d.
- condición c				
- consistencia [mg/l]	38,2	n.d.	n.d.	n.d.
- asentamiento del almidón [ml/l]	3	n.d.	n.d.	n.d.
turbidez (promedio, [NTU])				
- con etapa b	204	445	445	317
- con etapa h adicionalmente	93	200	200	99

<sup>1</sup> biocida orgánico en cantidades convencionales, ausencia de biocida NH<sub>4</sub>Br

<sup>2</sup> biocida NH<sub>4</sub>Br en cantidades convencionales, ausencia de biocida orgánico

<sup>3</sup> combinación de biocida NH<sub>4</sub>Br con biocida orgánico en cantidades aumentadas como se expone en la Tabla 4

10 Ejemplo 10 - Uso del ajuste A (experimentos que muestran el efecto en la dosificación de biocida cuando se usan el Poli A y el Poli auxiliar A y cuando el Poli auxiliar A se usa solo):

15 Se investigó la función del polímero iónico en la combinación de biocida y polímero iónico auxiliar de acuerdo con la invención. Para ese fin, se añadió biocida en cantidades que fueron suficientes en las condiciones dadas para mantener los parámetros del proceso por debajo de un valor umbral.

En el inicio del experimento, el biocida se empleó en combinación con el Poli A y el Poli auxiliar A (donde "+" indica adición). Después de aproximadamente un mes, sin embargo, la adición del Poli A se interrumpió (donde "-" indica interrupción), mientras que la adición del Poli auxiliar A se continuó, y se investigó si la dosis de biocida necesitó adaptarse para satisfacer el requerimiento umbral predeterminado. Los resultados se resumen en la Tabla 14 en este punto a continuación y se representan en la Figura 10:

5

Tabla 14:

Día	Poli A / poli Auxiliar A	Biocida necesario*		Día	Poli A 1 poli auxiliar A	Biocida necesario*
1	+/+	0,018		27	+/+	0,020
2	+/+	0,018		28	+/+	0,020
3	+/+	0,018		29	+/+	0,020
4	+/+	0,018		30	-/+	0,020
5	+/+	0,018		31	-/+	0,027
6	+/+	0,018		32	-/+	0,027
7	+/+	0,018		33	-/+	0,027
8	+/+	0,018		34	-/+	0,027
9	+/+	0,018		35	+/+	0,027
10	+/+	0,020		36	+/+	0,021
11	+/+	0,020		37	+/+	0,021
12	+/+	0,020		38	+/+	0,020
13	+/+	0,020		39	+/+	0,020
14	+/+	0,020		40	+/+	0,020
15	+/+	0,020		41	+/+	0,018
16	+/+	0,020		42	+/+	0,018
17	+/+	0,020		43	+/+	0,017
18	+/+	0,020		44	+/+	0,017
19	+/+	0,020		45	+/+	0,017
20	+/+	0,020		46	+/+	0,017
21	+/+	0,018		47	+/+	0,017
22	+/+	0,018		48	+/+	0,017
23	+/+	0,018		49	+/+	0,017
24	+/+	0,020		50	+/+	0,016
25	+/+	0,020		51	+/+	0,016
26	+/+	0,020		52	+/+	0,016

\*expresado como concentración equivalente a cloro en % de sustancia activa como Cl<sub>2</sub> por tonelada de papel producido.

10 Está claro a partir de los datos anteriores que en ausencia del polímero iónico de acuerdo con la invención, la dosis del biocida debe aumentarse aproximadamente un 40 % (de 0,020 a 0,027) para mantener el proceso estable. Parece que en ausencia del polímero iónico el sistema se enriquece con el almidón que a su vez es un nutriente para los microorganismos. Por consiguiente, es necesario más biocida en este periodo para suprimir la degradación biológica del almidón.

15

Ejemplo 11 - (experimentos de simulación de laboratorio que muestran los efectos en el drenaje, retención de almidón y turbidez cuando se usa el Poli auxiliar A en combinación con Poli A, Poli auxiliar A se añade siempre a la pasta espesa y el Poli A se añade ya sea en diferentes ubicaciones de la pasta espesa diferentes o a la pasta fina):

- 5 Se prepararon cuatro pastas de papel gruesas (3,5 %) de material celulósico reciclado que contiene biocida pero no polímero. Todas las muestras se agitaron durante 50 segundos como una pasta espesa antes de diluirse a pasta fina con material filtrado claro para lograr la misma consistencia similar en la caja de cabeza de la máquina de fabricación de papel (0,89 %). La composición para el blanco permaneció sin ningún químico.
- 10 Las muestras 2, 3 y 4 se trataron con 300 g/t del Poli auxiliar A después de 50 segundos para simular una aplicación de pasta espesa temprana. Las muestras 2, 3 y 4 se trataron adicionalmente con Poli A (0,6 kg/tonelada métrica para todas las muestras). La muestra 2 se trató con Poli A después de 10 de 50 segundos que corresponde a la adición de pasta espesa temprana. La muestra 3 se trató con Poli A después de 30 de 50 segundos para simular una aplicación de pasta espesa posterior. La muestra 4 se trató con Poli A en la pasta fina, es decir después de la dilución, para mostrar una dosificación muy tardía en la pasta fina.
- 15

Los resultados experimentales se resumen en la Tabla 15 en este punto a continuación y se muestran en la Figura 11:

20

Tabla 15:

	N.º de Muestra	Peso del drenaje – 30 s	% frente a Referencia	Turbidez	Adsorción del almidón
Blanco	1	396	0	2227	0,34
pasta espesa temprana 10 s)	2	463	14,5	1447	0,15
pasta fina (30 s)	3	471	15,9	1288	0,16
pasta fina (después de la dilución)	4	496	20,2	1008	0,12

Los resultados del estudio de turbidez muestran que la turbidez y la concentración de almidón en el agua blanca también se reduce cuando el Poli A se añade a la pasta fina a 0,6 kg/tonelada métrica, que es una indicación para una re-fijación eficaz del almidón.

25

Con respecto a los resultados de DFR, está claro que la retención y el drenaje también se mejoraron por la presencia del Poli A (Tabla 2 y Figuras 7-10). El grado en el que tanto la retención como el drenaje se mejoraron dependió del punto de suministro donde se añadió el Poli A.

30

En definitiva, las pruebas llevadas a cabo indican que el Poli A, particularmente en combinación con el Poli auxiliar A, mejora la fijación del almidón no degradado también cuando se añade en la pasta espesa posterior o la pasta fina de la fibra reciclada tratada con un biocida. Este efecto se espera que se traduzca en una mejora de resistencia del papel final.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar papel, cartón o cartulina que comprende las etapas de
  - 5 (a) convertir en pulpa un material celulósico que contiene un almidón;
  - (b) tratar el material celulósico que contiene el almidón con uno o más biocidas; y
  - (h) añadir un polímero iónico y un polímero iónico auxiliar al material celulósico; donde el polímero iónico así como el polímero iónico auxiliar son catiónicos;
  - 10 donde el polímero iónico tiene un peso molecular promedio más alto que el polímero auxiliar;
  - donde la diferencia relativa entre la ionicidad del polímero iónico auxiliar y la ionicidad del polímero iónico es al menos un 5 % en moles; donde la ionicidad es el contenido molar de las unidades monoméricas iónicas con respecto a la cantidad total de las unidades monoméricas;
  - 15 donde el polímero iónico comprende unidades monoméricas catiónicas derivadas de (met)acrilato de N,N,N-trialquilamonioalquilo, (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonioalquilo o haluro de dialildialquilamonio; y
  - donde el polímero iónico auxiliar comprende unidades monoméricas derivadas de (met)acrilamida de N,N,N-trialquilamonioalquilo o cloruro de dialildimetilamonio.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde
  - 20 (i) el polímero iónico es un homopolímero de unidades monoméricas catiónicas y el polímero iónico auxiliar es un copolímero que comprende unidades monoméricas catiónicas y unidades monoméricas no iónicas;
  - (ii) el polímero iónico es un copolímero que comprende unidades monoméricas catiónicas y unidades monoméricas no iónicas y el polímero iónico auxiliar es un homopolímero de unidades monoméricas catiónicas; o
  - 25 (iii) el polímero iónico así como el polímero iónico auxiliar es un copolímero comprendiendo cada uno unidades monoméricas catiónicas y unidades monoméricas no iónicas.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el polímero iónico contiene del 2,5 al 40 % en moles de unidades monoméricas catiónicas.
- 30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, donde el polímero iónico auxiliar tiene una ionicidad más alta que el polímero iónico; y donde la diferencia relativa entre la ionicidad del polímero iónico auxiliar y aquella del polímero iónico es al menos un 30 % en moles, preferentemente donde
  - 35 (i) el polímero iónico tiene una ionicidad dentro del intervalo del 20 al 45 % en moles; y
  - (ii) el polímero iónico auxiliar tiene una ionicidad de al menos el 90 % en moles.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más biocidas se dosifican en una cantidad de al menos 5,0 g/tonelada métrica, basándose en la cantidad total de la composición que contiene el material celulósico y el almidón.
- 40 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más biocidas se añaden al material celulósico en el área de pasta fina, donde el material celulósico tiene una consistencia de pasta de al menos el 2,0 %.
- 45 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más biocidas se añaden en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente también en la sección (III) y/o (IV) de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, donde la sección (I) incluye mediciones que se llevan a cabo antes de la conversión en pulpa; la sección (II) incluye mediciones asociadas a la conversión en pulpa; la sección (III) incluye mediciones que se lleva a cabo después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye mediciones que se llevan a cabo dentro de la máquina de formación de papel.
- 50 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más biocidas comprenden una sal de amonio inorgánica en combinación con una fuente de halógeno.
- 55 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más biocidas son oxidantes y/o comprenden dos componentes.
- 60 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde adicionalmente al uno o más biocidas añadidos en la etapa (b), se añade un biocida adicional al material celulósico que difiere del uno o más biocidas añadidos en la etapa (b).
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, donde el biocida adicional
  - 65 • se añade en la sección (I) y/o (II); y opcionalmente, también en la sección (III) y/o (IV) de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, donde la sección (I) incluye

mediciones que se llevan a cabo antes de la conversión en pulpa; la sección (II) incluye mediciones asociadas a la conversión en pulpa; la sección (III) incluye mediciones que se lleva a cabo después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye mediciones que se llevan a cabo dentro de la máquina de fabricación de papel, o

- 5 • es no oxidante; o
- es un biocida orgánico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil C<sub>12-16</sub>-alquildimetilo, polihexametilenbiguanida, 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona, bronopol, bis(triclorometil)sulfona, diyodometil-p-tolilsulfona, bronopol / compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil C<sub>12-16</sub>-alquil-dimetilo, bronopol / cloruro de didecildimetilamonio, bronopol / 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona / 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, dimetilditiocarbamato-N,N-ditiocarbamato sódico / dimetilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato-N,N-ditiocarbamato sódico, metilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2,2-dibromo-2-cianoacetamida, 2,2-dibromo-2-cianoacetamida / bronopol / 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de alquildimetilbencilamonio, monoclóhidrato de dodecilguanidina / compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil-C<sub>12-16</sub>-alquildimetilo, monoclóhidrato de dodecilguanidina / ditiocianato de metileno, glutaraldehído, glutaraldehído / compuestos de amonio cuaternario / cloruros de bencilcoco alquildimetilo, glutaraldehído / cloruro de didecildimetilamonio, glutaraldehído / 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona / 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, glutaraldehído / ditiocianato de metileno, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona / 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, ditiocianato de metileno, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, oxirano de metamina, bromuro sódico, nitrometilidintrimetanol, 2-n-octil-3-isotiazolin-3-ona, bis-(triclorometil) sulfona / compuestos de amonio cuaternario, cloruros de bencil-C<sub>12-16</sub>-alquildimetilo, simclosenol, tercbutilazina, dazomet (tiona), sulfato tetraquis-(hidroximetil)fosfonio (2:1), p-[[diyodometil]sulfonil]tolueno, y mezclas de los mismos.

12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero iónico y/o el polímero iónico auxiliar se añaden al material celulósico en la cubeta de la máquina y/o en la cubeta de mezcla.

13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde

- 30 (i) el polímero se añade en la sección (II) y/o (III) y/o (IV); y  
 (ii) el polímero iónico auxiliar se añade en la sección (II) y/o (III) y/o (IV);

de una planta de fabricación de papel que comprende una máquina de fabricación de papel, donde la sección (II) incluye mediciones asociadas a la conversión en pulpa; la sección (III) incluye mediciones que se lleva a cabo después de la conversión en pulpa pero todavía fuera de la máquina de fabricación de papel; y la sección (IV) incluye mediciones que se llevan a cabo dentro de la máquina de fabricación de papel.

Figura 1

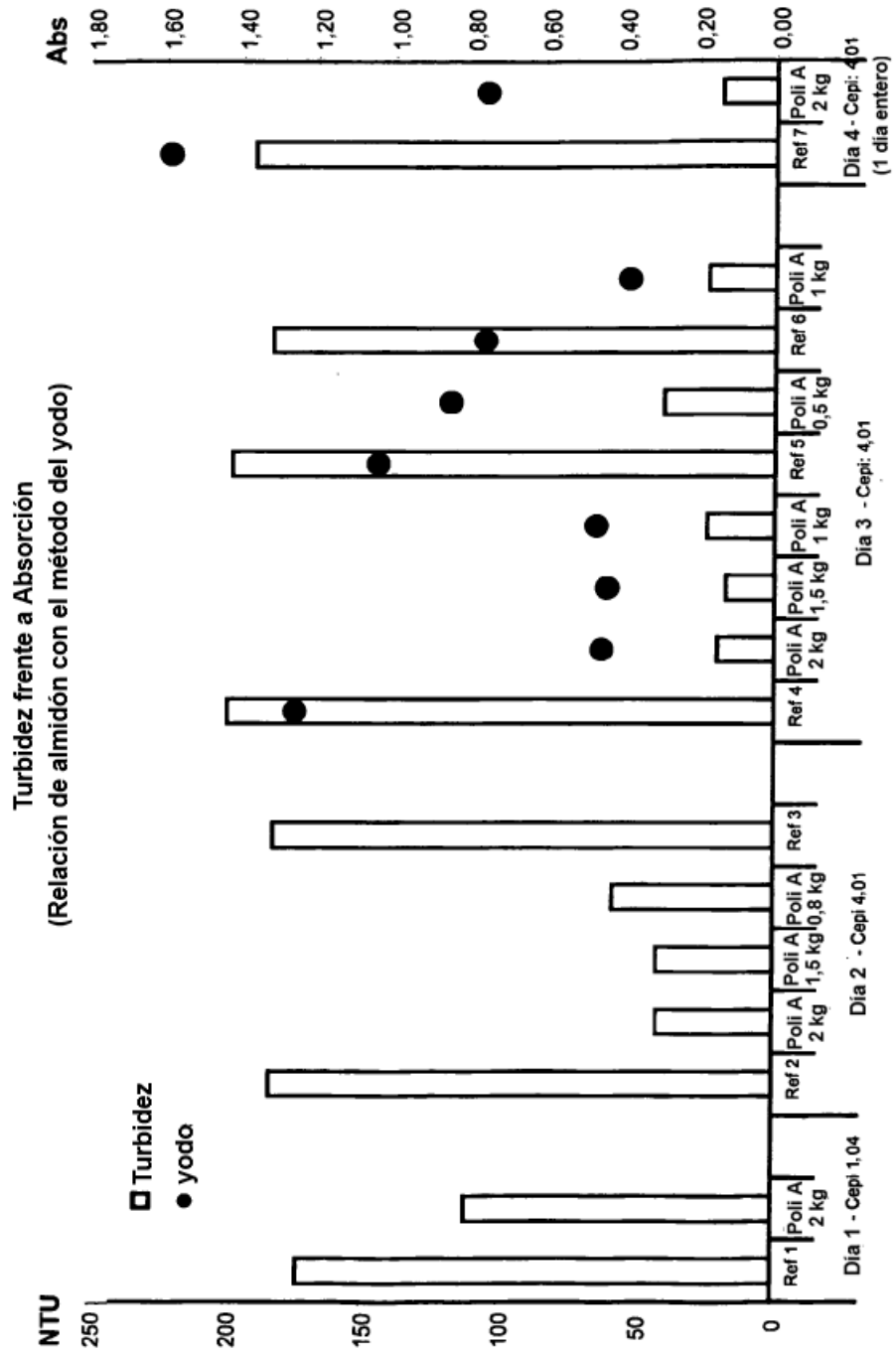


Figura 2  
Impacto de deshidratación

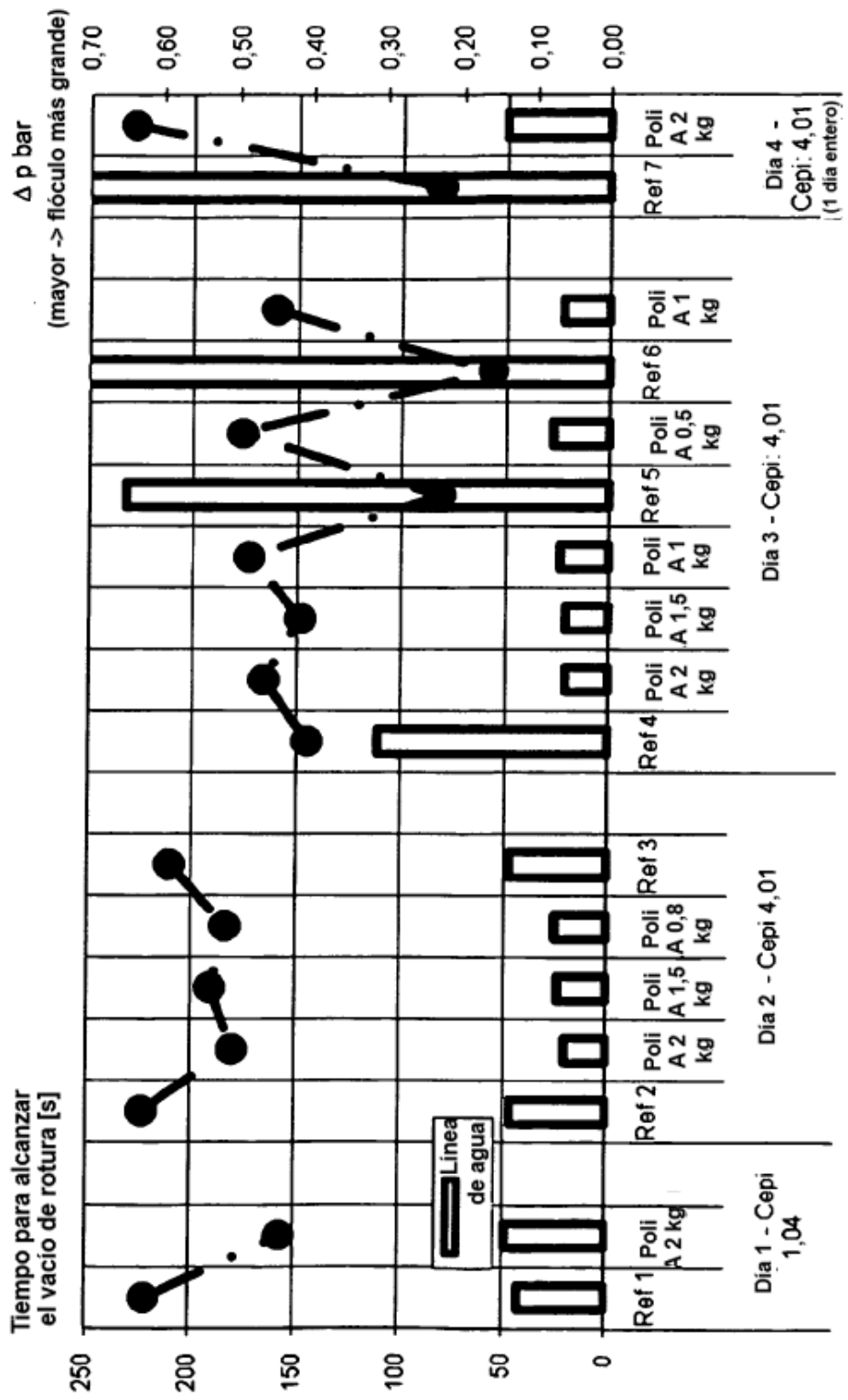


Figura 3  
Curva de drenaje frente a programa

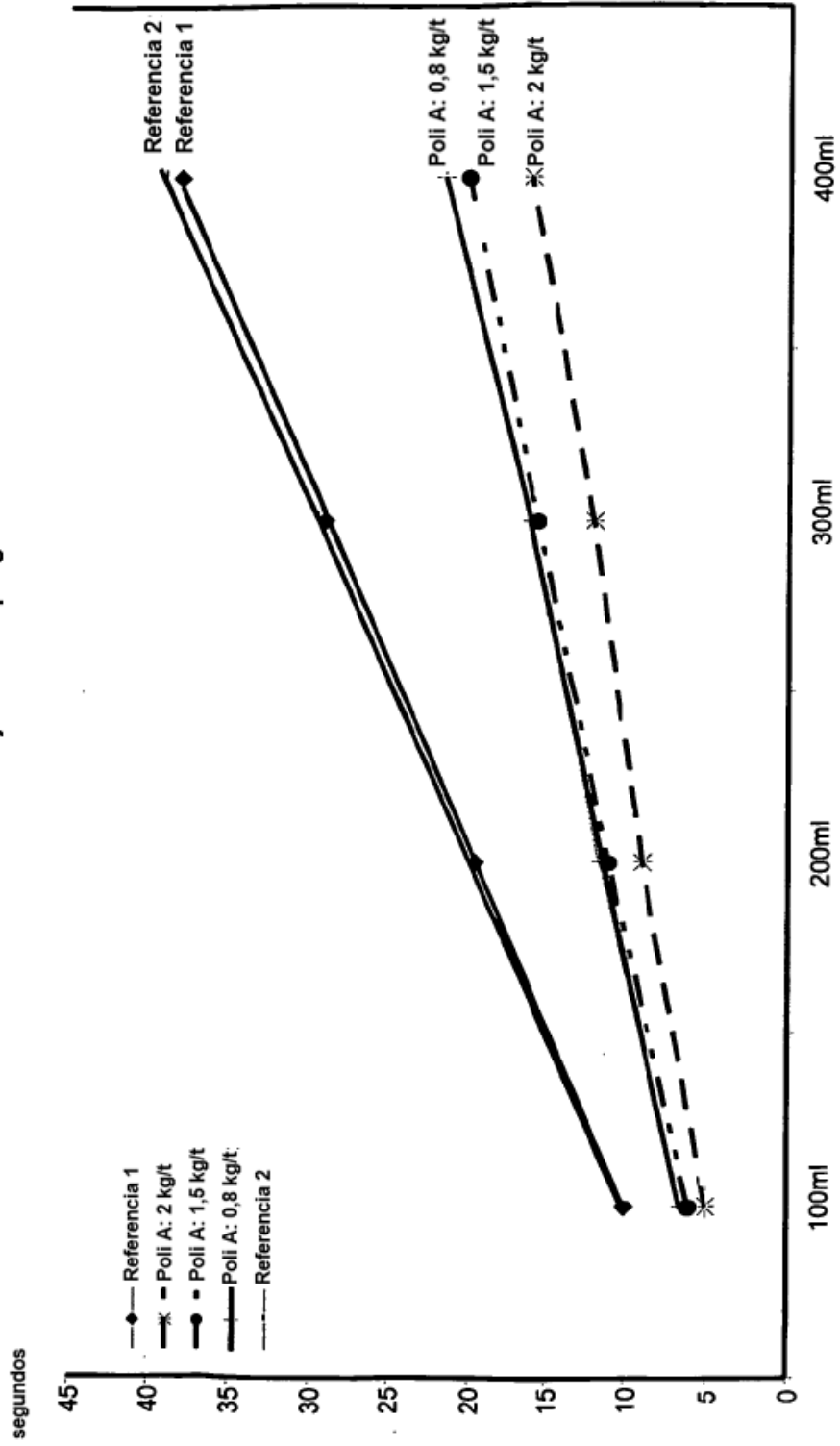




Figura 4

Evolución a completamente seco y tamaño del floculo frente a Programa

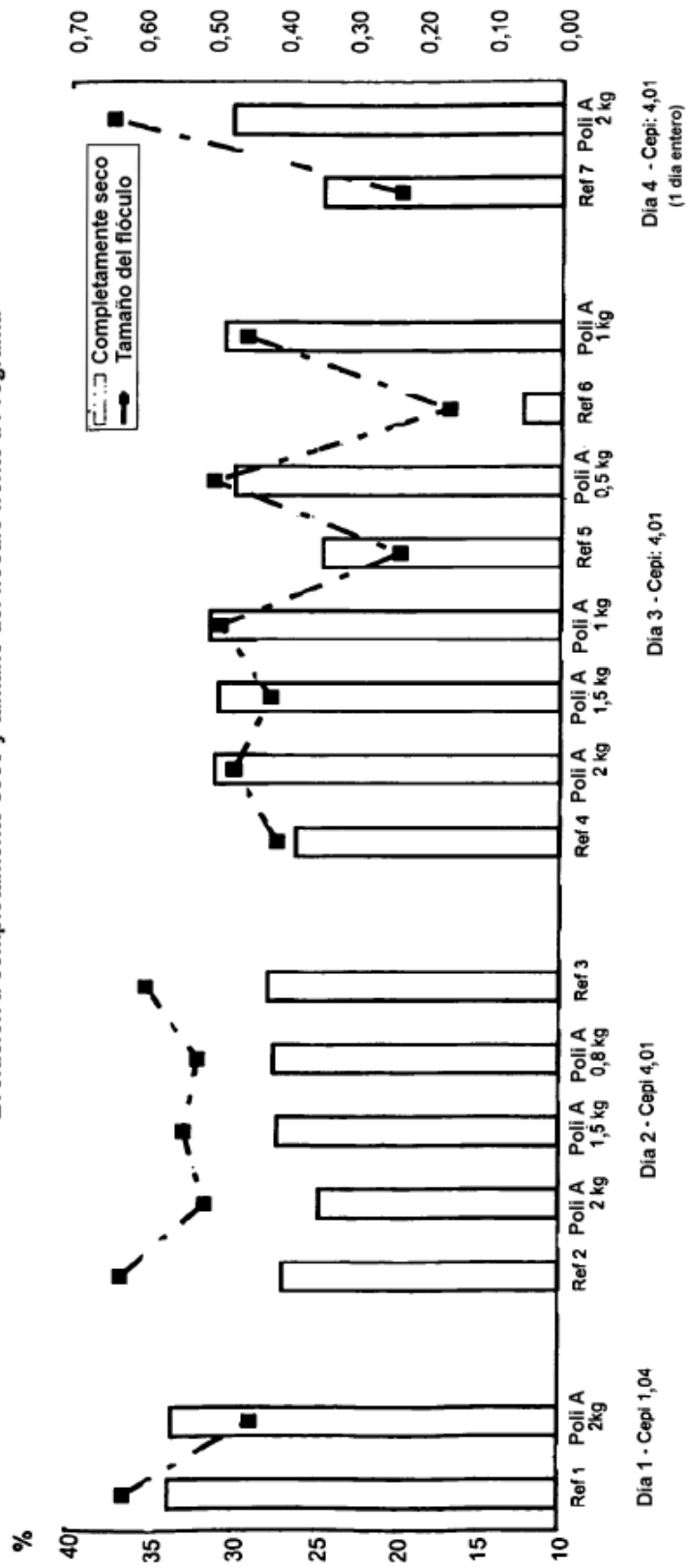


Figura 5

Turbidez del filtrado del estudio DFR

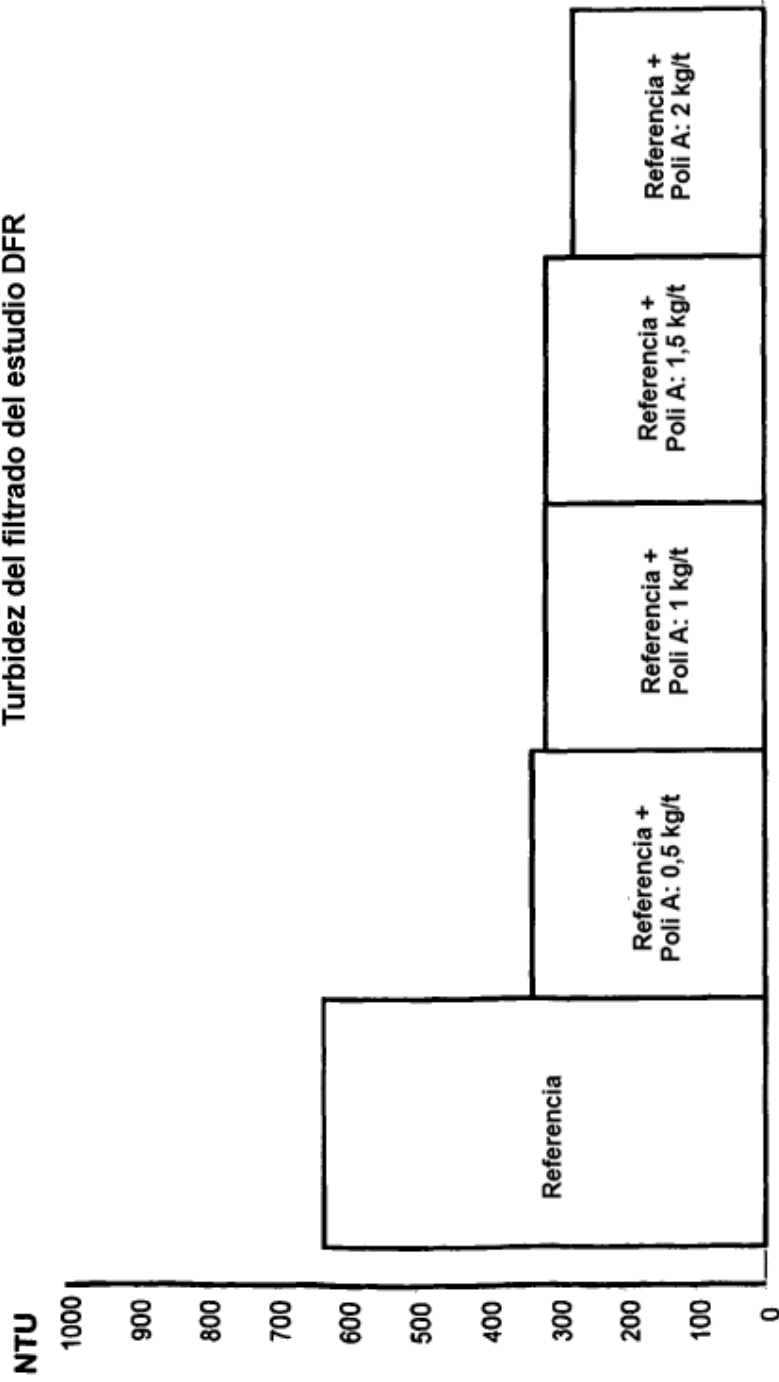


Figura 6

Impacto de retención total frente a tratamiento

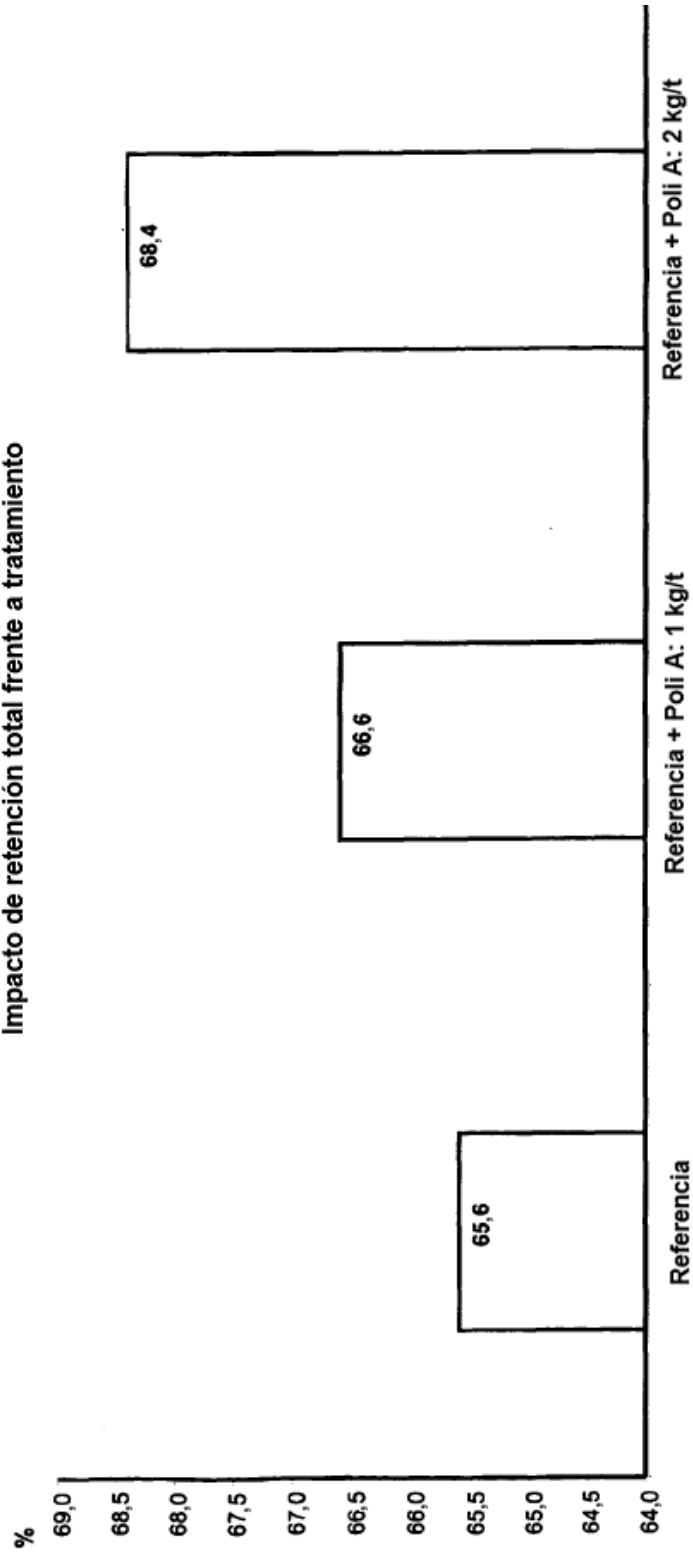


Figura 7

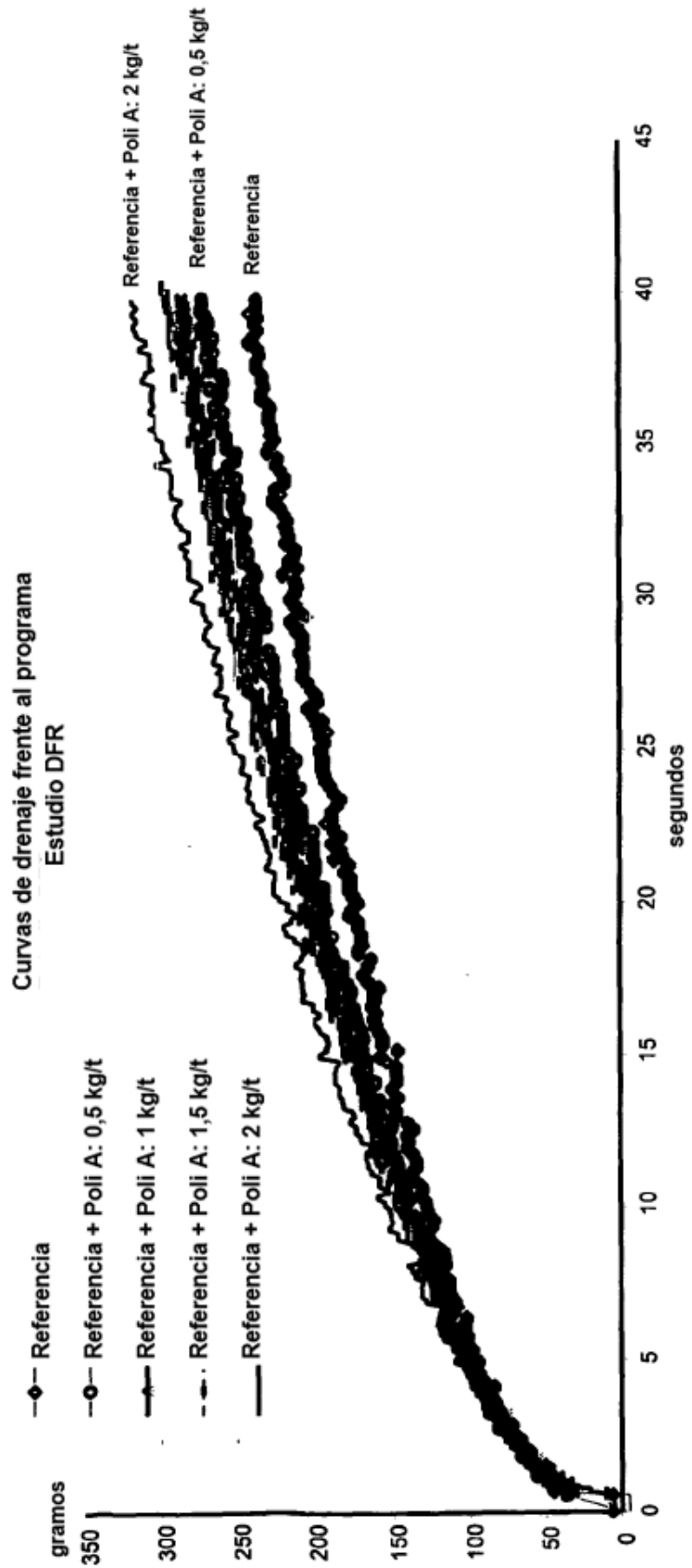
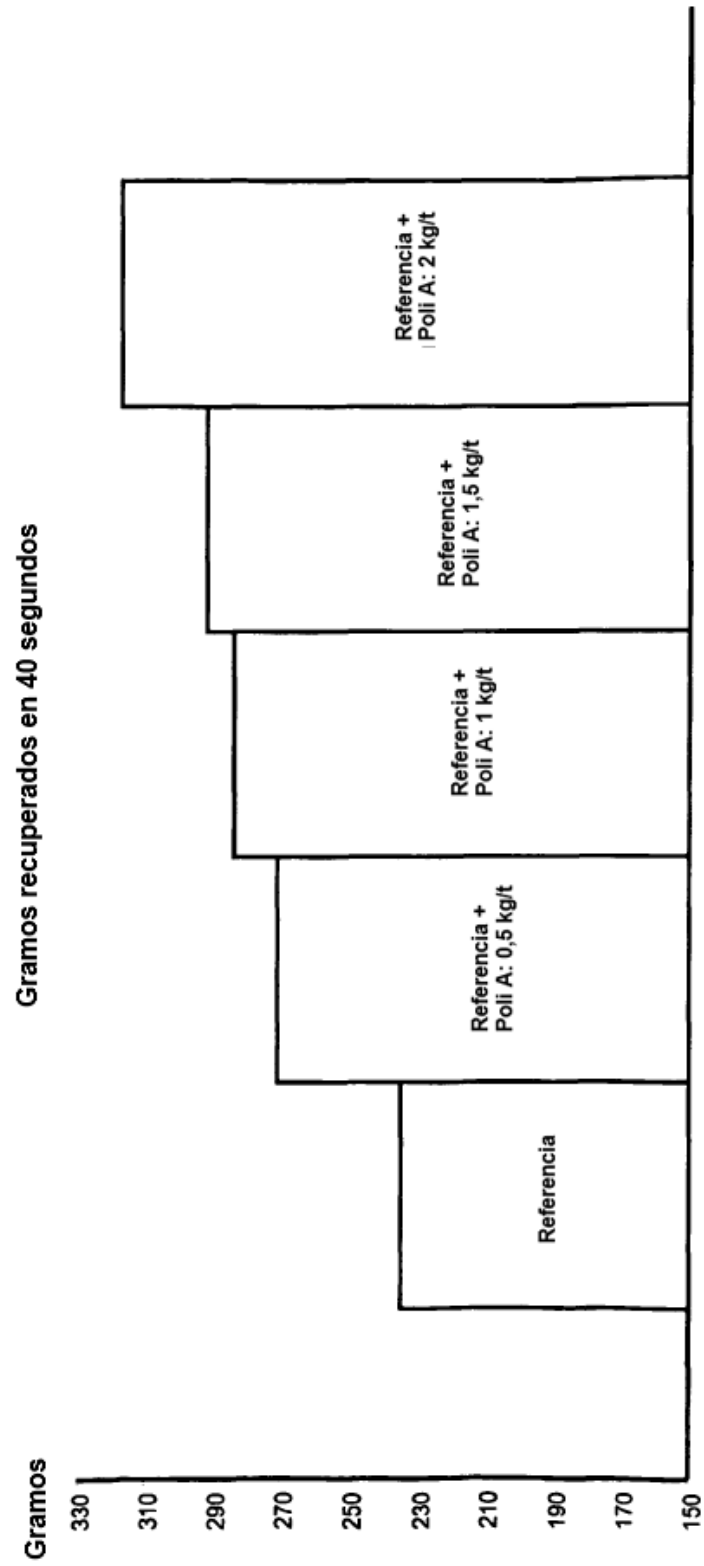


Figura 8



**Figura 9**  
**% de agua recuperada frente a referencia**  
**Estudio DFR**

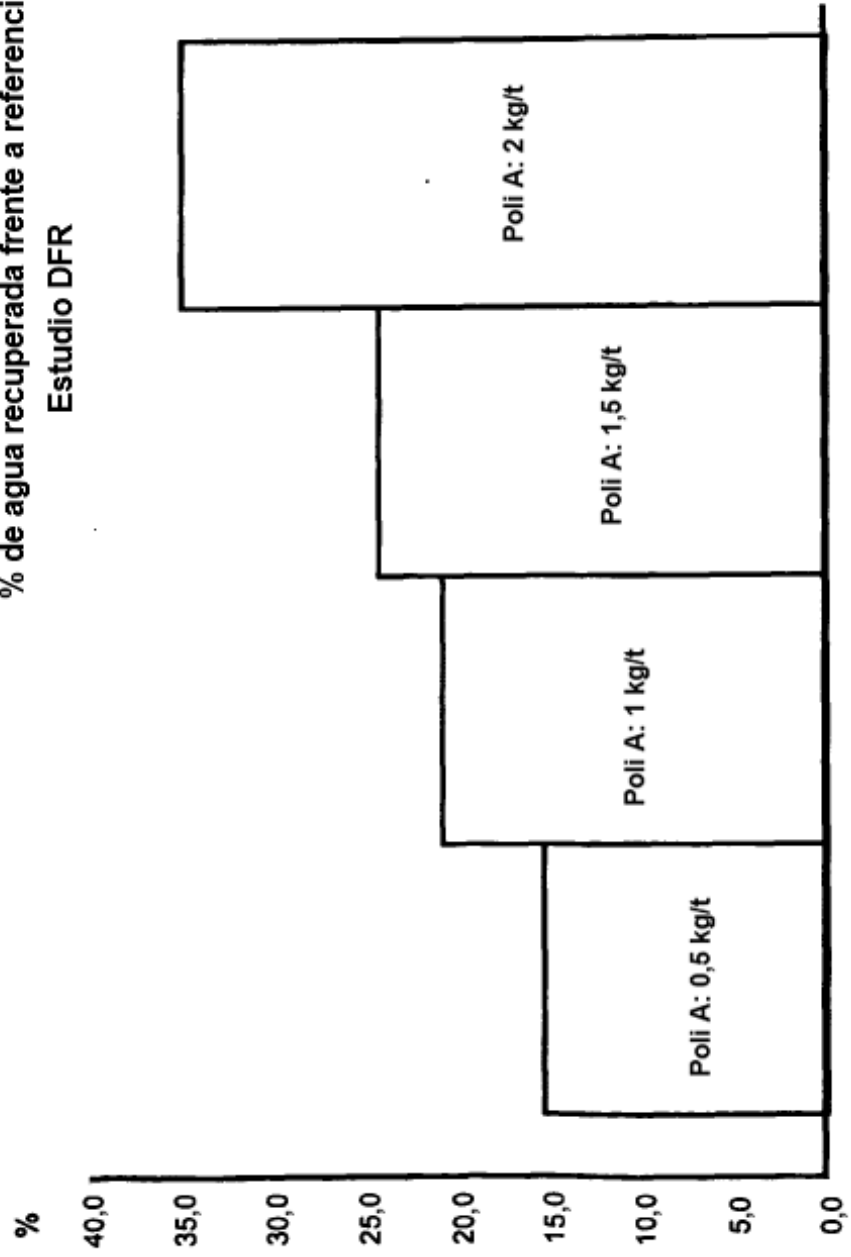


Figura 10

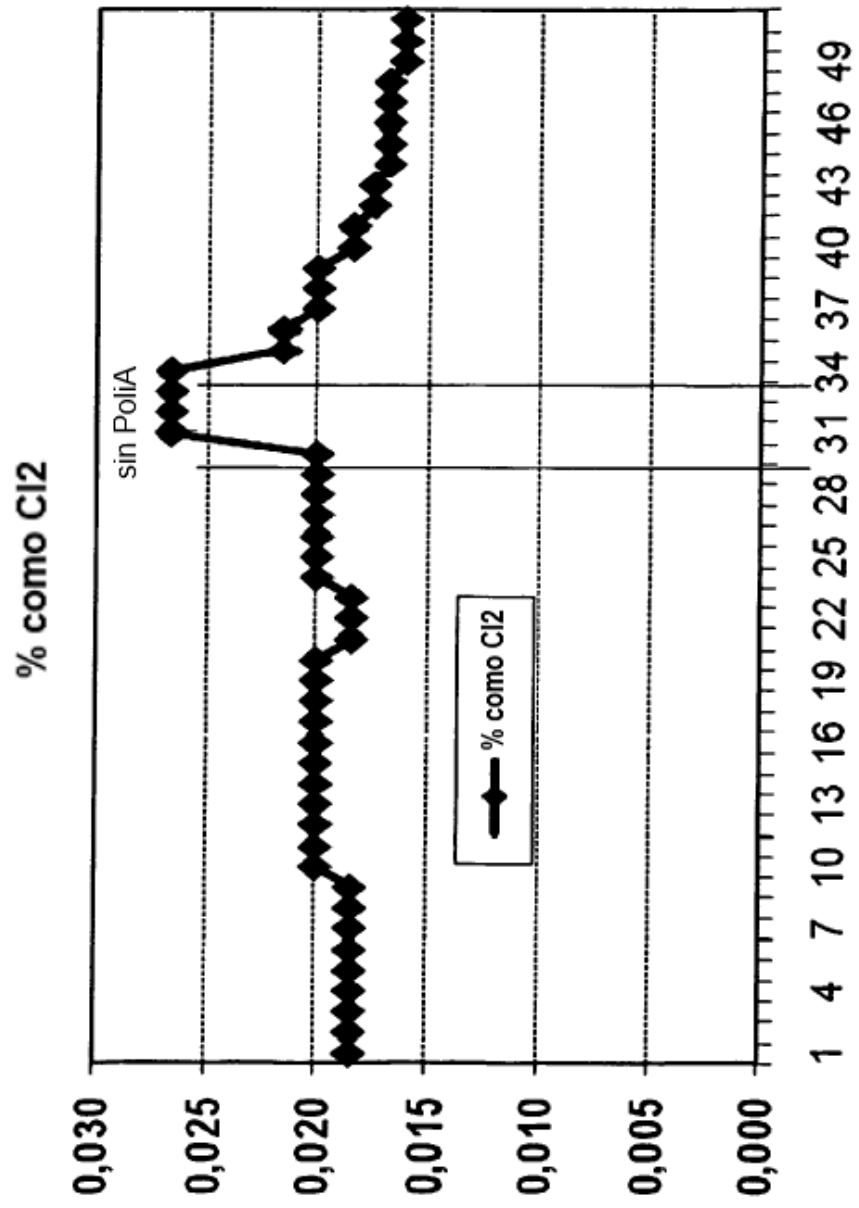


Figura 11

