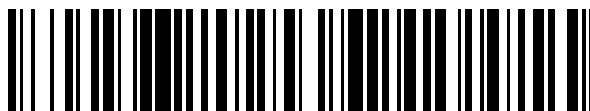


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 733**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/37** (2006.01)

**D21H 17/29** (2006.01)

**D21H 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/FI2013/051067**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO2014072587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13802080 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2917406**

54 Título: **Método para tratar una pasta de fibras para la fabricación de papel, cartón o similares, y producto**

30 Prioridad:

**12.11.2012 FI 20126180**

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

**29.06.2017**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)  
Porkkalankatu 3  
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**HIETANIEMI, MATTI;  
VIRTANEN, MIKKO y  
SARANPÄÄ, EMMI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 620 733 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 tratar una pasta de fibras para la fabricación de papel, cartón o similares, y producto

La presente invención se refiere a un método para tratar una pasta de fibras para la fabricación de papel, cartón, o similares, así como a un producto de acuerdo con los preámbulos de las reivindicaciones independientes adjuntas.

5 Cuando se prepara una pasta de fibras para fabricar papel, cartón, o similares, se modifican las propiedades de la pasta para mejorar el comportamiento de la pasta durante el proceso de formación de la hoja continua de papel y/o mejorar las propiedades del papel o cartón final. Una propiedad deseable del papel o cartón final es su resistencia en seco. Se pueden modificar las propiedades de la pasta de fibras tratando mecánicamente las fibras, por ejemplo, mediante refinado mecánico, o tratando la pasta de fibras añadiendo a la pasta diferentes productos químicos.  
10 Típicamente, se mejora la resistencia en seco por adición de agentes de resistencia en seco, como almidón catiónico, a la pasta de fibras, o por adición de complejos de polielectrolitos que contienen un polímero catiónico y un polímero aniónico, durante el proceso de fabricación del papel. Sin embargo, estas prácticas tienen sus inconvenientes. Especialmente, no son óptimas para la fabricación de papel con un contenido alto de cargas.

15 En la fabricación de papel hay un interés permanente de incrementar el contenido de las cargas en el papel base porque las cargas inorgánicas son materiales relativamente económicos. Sin embargo, un incremento del contenido de las cargas disminuye las propiedades de resistencia del papel base formado e incrementa la cantidad de agentes de resistencia necesarios en el proceso. En la fabricación de cartón, hay interés para producir cartón de bajo gramaje conservando al mismo tiempo la rigidez a la flexión del cartón final.

20 El documento EP 0362770 describe un aditivo de resistencia en seco para papel, que comprende un polímero catiónico lineal soluble en agua y un polímero aniónico soluble en agua que pueden reaccionar entre sí para formar un complejo de polielectrolito.

25 El documento WO-03/087473 se refiere a un proceso para incrementar la resistencia en seco del papel. La adición de una mezcla acuosa preformada de una resina de resistencia en seco y almidón catiónico o anfótero a una suspensión de pasta original para papel con mayor resistencia en seco de un papel que es igual excepto que el almidón y la resina de resistencia en seco se han añadido por separado.

30 El documento WO 2012/067877 se refiere a una composición y proceso para incrementar la resistencia en seco de un papel. Un aditivo de resistencia en seco incluye en general una poliacrilamida aniónica y/o anfótera, en la que el polímero anfótero tiene una carga neta negativa, un almidón catiónico o anfótero y un polímero catiónico distinto del almidón y que tiene una densidad de carga mayor que 1 meq/g. Los componentes de la composición se pueden añadir a una suspensión de pasta secuencialmente o en forma de mezcla preformada.

Un objeto de la presente invención es minimizar o incluso eliminar los problemas existentes en la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método con el que sea posible conservar las propiedades de resistencia del papel o cartón incluso con un alto contenido de cargas o de bajo gramaje.

35 Estos objetos se consiguen con la invención que tiene las características presentadas a continuación en las partes caracterizadoras de las reivindicaciones independientes.

Un método típico de acuerdo con la presente invención para tratar o preparar una pasta de fibras para la fabricación de papel, cartón, o similares, comprende:

- obtener una suspensión densa de fibras,
- añadir a la suspensión densa de fibras por lo menos un primer agente catiónico.
- 40 - añadir a la pasta de fibras, por separado y después de la adición del primer agente catiónico, por lo menos un segundo agente aniónico, que es un copolímero aniónico soluble en agua de acrilamida, metacrilamida o acrilonitrilo, en una cantidad tal que la relación de la carga catiónica absoluta añadida a la carga aniónica absoluta añadida es de 1:0,1 a 1:0,95.

45 Se fabrica un producto típico de acuerdo con la presente invención usando una pasta densa de fibras preparada o tratada usando el método de acuerdo con la invención.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que la adición separada y secuencial de por lo menos un primer agente catiónico y por lo menos un segundo agente aniónico en cantidades que optimicen la proporción entre las cargas catiónica y aniónica permite una optimización eficaz del potencial zeta de la pasta de fibras. Cuando se añade a la pasta de fibras el primer agente catiónico, éste interactúa con los sitios aniónicos de la superficie de las fibras.  
50 Después se añade el segundo agente aniónico por lo que éste interactúa con el primer agente catiónico unido a la superficie de las fibras y forma "puentes" entre las fibras. De esta manera se mejora la unión o acoplamiento de las fibras entre sí, lo cual mejora las propiedades de resistencia del papel o cartón producido. La presente invención permite así la optimización de la relación de las cargas entre el primer agente catiónico y el segundo agente aniónico

y proporciona más libertad para seleccionar el agente catiónico que se use. La presente invención proporciona las fibras con capas o sitios catiónicos y aniónicos, lo cual mejora la interacción entre las fibras. La adición sucesiva del primer y segundo agente permite también libertad para seleccionar los agentes individuales usados. Por ejemplo, es posible usar un primer agente altamente catiónico en sistemas con un contenido mayor de cargas.

5 De acuerdo con una realización de la invención, el por lo menos un primer agente catiónico y el por lo menos un segundo agente aniónico se pueden añadir a la pasta de fibras en una cantidad tal que la relación de la carga catiónica absoluta añadida a la carga aniónica absoluta añadida es de 1:0,1 a 1:0,5, preferiblemente de 1:0,2 a 1:0,4. Esta relación de cargas proporciona una optimización ventajosa entre el coste de los agentes usados y la resistencia obtenida en el papel o cartón final.

10 De acuerdo con otra realización de la invención, el por lo menos un primer agente catiónico y el por lo menos un segundo agente aniónico se pueden añadir a la pasta de fibras en una cantidad tal que la relación de la carga catiónica absoluta añadida a la carga aniónica absoluta añadida es de 1:0,55 a 1:0,95, preferiblemente de 1:0,55 a 1:0,8, más preferiblemente de 1:0,6 a 1:0,8, aún más preferiblemente de 1:0,6 a 1:0,7. En algunos casos, se desea una resistencia alta del papel o cartón final. Esta se puede obtener usando la relación de cargas definida, que  
15 proporciona buenos resultados de resistencia.

En este contexto, se entiende que los términos “carga catiónica absoluta” y “carga aniónica absoluta” son el valor de la carga catiónica o de la carga aniónica sin el prefijo que indique la cualidad de la carga.

La pasta de fibras exhibe un valor del potencial zeta inicial antes de la adición del primer agente catiónico y del segundo agente aniónico. De acuerdo con una realización de la invención, la adición del primer agente catiónico incrementa el valor del potencial zeta original de la pasta de fibras a un valor del potencial zeta que está en el intervalo de -15 a +10 mV, preferiblemente en el intervalo de -10 a 0 mV, y la adición del segundo agente aniónico disminuye el valor del potencial zeta obtenido en 1,5-10 mV, preferiblemente en 2-5 mV. Así, después de la adición del segundo agente aniónico se obtiene un segundo valor del potencial zeta, estando preferiblemente el valor del segundo potencial zeta en el intervalo de -12 a -0,5 mV, más preferiblemente de -10 a -2 mV. En otras palabras, el  
20 valor del potencial zeta original se incrementa preferiblemente a un primer valor del potencial zeta, que es casi neutro o incluso positivo. Convencionalmente se evita el potencial zeta casi neutro porque origina fácilmente una formación excesiva de espuma a la salida de la caja de entrada de la máquina de papel y problemas de retención en la hoja continua de papel formada. Sin embargo, la presente invención permite el aumento del potencial zeta a una zona casi neutra porque el segundo agente aniónico disminuye el potencial zeta a valores fuera de la zona  
25 problemática antes de que la pasta entre en la caja de alimentación de la máquina de papel y antes de que se forma la hoja continua de papel.

Preferiblemente el primer agente catiónico se mezcla con la pasta de fibras antes de la adición del segundo agente aniónico. En otras palabras, se deja que el primer agente catiónico interactúe con las fibras antes de añadir el segundo agente aniónico. Por ejemplo, el primer agente catiónico se puede añadir antes de una etapa de  
30 cizalladura, en la que se produce un mezclado eficaz del primer agente catiónico y la pasta densa de fibras. Así se puede garantizar la interacción entre el primer agente catiónico y las fibras añadiendo el primer agente catiónico, por ejemplo, a una tina de máquina o similar y realizando un mezclado eficaz. El primer agente catiónico también se puede añadir a una tubería de conexión en la que se mezcla con la pasta usando bombas mezcladoras, inyector mezclador o equipo similar. En tuberías largas, que son típicas en fábricas de papel o cartón, se puede conseguir un  
35 mezclado eficaz por turbulencia en la tubería. En este caso no se requiere una acción específica de mezclado siempre que el intervalo de adición entre el primer y el segundo agente sea suficientemente largo.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el primer agente catiónico se añade a la pasta densa de fibras que tiene una consistencia de por lo menos 2%, preferiblemente de por lo menos 3%, aún más preferiblemente de por lo menos 3,5%. De acuerdo con una realización, el primer agente catiónico se añade a la  
40 pasta densa de fibras que tiene una consistencia de preferiblemente 2-5%, más preferiblemente de 3-4%, es decir a una pasta densa. Después de la adición del primer agente catiónico, se añade a la pasta densa de fibras el segundo agente aniónico como muy tarde en la caja de alimentación de la máquina de papel o de la máquina de cartón. En una realización, el primer agente catiónico se añade preferiblemente a la pasta densa, que se entiende es una pasta de fibras que tiene una consistencia de por lo menos 20 g/l, preferiblemente mayor que 25 g/l, más preferiblemente mayor que 30 g/l. Preferiblemente la adición del primer agente catiónico se realiza después de las torres de  
45 almacenamiento de pasta, pero antes de diluir la pasta densa en el foso o depósito de la malla de la máquina de papel (silo fuera de la máquina) con agua blanca de circuito corto de circulación. De acuerdo con una realización de la invención, el primer agente catiónico y el segundo agente aniónico se añaden consecutivamente uno después del otro a la pasta densa de fibras y ésta se diluye con agua blanca de circuito corto de circulación de la máquina de  
50 papel o cartón antes de la formación de la hoja continua. En este contexto, el término “circuito corto de circulación” es sinónimo del término “circulación corta”. Circuito corto denota el circuito de circulación desde el foso de la malla a la caja de entrada de la máquina de papel y el retorno al foso de la malla. El circuito corto incluye naturalmente todas las bombas, sistemas de depuración, etc. situados en el circuito de circulación entre el foso de la malla y la caja de alimentación.

Típicamente el primer agente catiónico se añade a la pasta de fibras en una cantidad tal que el filtrado de la pasta de fibras puede tener una demanda catiónica menor que 300  $\mu\text{ekv/l}$ , preferiblemente menor que 150  $\mu\text{ekv/l}$ , después de la adición del primer agente catiónico. Típicamente el segundo agente catiónico se añade a la pasta de fibras en una cantidad tal que la demanda catiónica del filtrado de la pasta de fibras se incrementa menos de 100  $\mu\text{ekv/l}$ , preferiblemente menos de 50  $\mu\text{ekv/l}$ , después de la adición del segundo agente aniónico.

El primer agente catiónico se puede seleccionar del grupo que consiste en copolímeros catiónicos de acrilamida y metacrilamida, almidón catiónico y cualquiera de sus mezclas. De acuerdo con una realización de la invención, es posible añadir a la pasta de fibras un primer agente catiónico o una pluralidad de primeros agentes catiónicos. En el caso de usar dos o más, esto es, una pluralidad de primeros agentes catiónicos, estos se pueden añadir a la pasta en forma de una única mezcla o solución o simultáneamente pero por separado o sucesivamente uno después de otro. El primer agente catiónico también puede ser una mezcla de almidón catiónico y un copolímero catiónico de acrilamida.

De acuerdo con una realización de la invención, el primer agente catiónico es almidón catiónico, que tiene una densidad de carga de 0,1-2 meq/g, preferiblemente de 0,2-0,9 meq/g, más preferiblemente de 0,35-0,85 meq/g. El almidón catiónico que es adecuado para uso en la presente invención puede ser cualquier almidón catiónico usado en la fabricación de papel, como almidón de patata, arroz, maíz, maíz céreo, trigo, cebada o tapioca, preferiblemente almidón de maíz, trigo, patata o tapioca. El contenido de amilopectina puede estar en el intervalo de 65-90%, preferiblemente de 70-85%, y el contenido de amilosa puede estar en el intervalo de 10-35%, preferiblemente de 15-30%. De acuerdo con una realización, el primer agente catiónico es almidón catiónico en el que por lo menos 70% en peso de las unidades de almidón tiene un peso molecular (MW) medio mayor que 700.000 Da, preferiblemente mayor que 20.000.000 Da.

Se puede cationizar almidón por cualquier método adecuado. Preferiblemente se cationiza almidón usando cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio o cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, prefiriéndose el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. También es posible cationizar almidón usando derivados de acrilamida, como cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio. Típicamente el almidón catiónico puede comprender grupos catiónicos, como grupos amonio cuaternizado. De acuerdo con una realización, el primer agente catiónico es almidón catiónico que tiene un grado de sustitución (DS), que indica el número de grupos catiónicos presentes en el almidón (valor medio por unidad de glucosa) en el intervalo de 0,01-0,20, preferiblemente de 0,015-0,1, más preferiblemente de 0,02-0,08.

De acuerdo con una realización, el almidón catiónico es almidón catiónico no degradado, que se modifica sólo por cationización y cuyo armazón principal no está degradado ni entrecruzado.

De acuerdo con otra realización de la invención, el primer agente catiónico puede ser un copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida. De acuerdo con una realización de la invención, el primer agente catiónico es un copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida que tiene un peso molecular (MW) medio de 300.000-3.000.000 g/mol, preferiblemente de 400.000-2.000.000 g/mol, más preferiblemente de 500.000-1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente de 500.000-1.000.000 g/mol. Se puede producir el copolímero de acrilamida o metacrilamida con monómero(s) catiónico(s). El primer agente catiónico puede ser un copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida y por lo menos un monómero catiónico, que se selecciona del grupo que consiste en cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de 3-(acrililoilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de dialildimetilamonio, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y monómeros similares. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el primer agente catiónico es un copolímero de acrilamida o metacrilamida con cloruro de (met)acrililoiloxietiltrimetilamonio. La poli(acrilamida) catiónica también puede contener otros monómeros siempre que su carga neta sea catiónica y tenga un armazón principal de acrilamida/metacrilamida. Un polímero a base de acrilamida o metacrilamida también puede ser tratado después de su polimerización para hacerlo catiónico usando reacciones de Hofmann o Mannich.

Se puede preparar un copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida mediante métodos de polimerización convencionales por iniciación de radicales libres. Se puede realizar la polimerización usando polimerización en solución en agua, polimerización en solución similar a un gel en agua, polimerización en dispersión acuosa, polimerización en dispersión en un medio orgánico o polimerización en emulsión en un medio orgánico. Se puede obtener el copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida en forma de emulsión en un medio orgánico o dispersión acuosa o en forma de polvo seco o gránulos secos después de etapas opcionales de filtración y secado después de la polimerización. La densidad de carga del copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida puede ser 0,2-5 meq/g, preferiblemente 0,3-4 meq/g, más preferiblemente 0,5-3 meq/g, aún más preferiblemente 0,7-1,5 meq/g.

El segundo agente aniónico es un polímero soluble en agua. En el contexto de esta solicitud se entiende que el término "soluble en agua" significa que el segundo agente aniónico está en forma de solución totalmente miscible con agua. La solución del polímero del segundo agente aniónico no tiene esencialmente partículas discretas del polímero. El segundo agente aniónico puede ser un copolímero de acrilamida, metacrilamida o acrilonitrilo y un monómero etilénicamente insaturado. El monómero etilénicamente insaturado se puede seleccionar del grupo que

comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. También se pueden incluir monómeros no cargados siempre que la carga neta del polímero sea aniónica y el polímero tenga un armazón principal de acrilamida. Preferiblemente el segundo agente es un copolímero aniónico de acrilamida, metacrilamida o acrilonitrilo que comprende grupos aniónicos unidos al armazón principal del polímero.

El segundo agente aniónico puede ser entrecruzado o no entrecruzado, lineal o ramificado. De acuerdo con una realización de la invención, preferiblemente el segundo agente aniónico es lineal. El segundo agente aniónico tiene un peso molecular medio de 200.000-2.000.000 g/mol, preferiblemente de 200.000-1.000.000 g/mol, y/o una carga aniónica de 0,4-5 meq/g, preferiblemente de 0,5-4 meq/g, más preferiblemente de 0,6-3 meq/g, más preferiblemente de 0,8-2,5 meq/g, aún más preferiblemente de 0,8-1,5 meq/g.

De acuerdo con una realización de la invención, es posible añadir a la pasta de fibras dos o más segundos agentes aniónicos diferentes. En el caso de usar una pluralidad de agentes aniónicos diferentes, estos se pueden añadir a la pasta en forma de mezcla o simultáneamente pero por separado o sucesivamente uno después de otro. Dos o más de los segundos agentes aniónicos pueden diferir entre sí por sus propiedades físicas y/o químicas, como viscosidad, estructura química, etc.

Por ejemplo, en una realización de la invención la pasta de fibras, que ha sido tratada con el primer agente catiónico y con el segundo agente aniónico como se ha descrito antes, se usa para fabricar un producto, que es papel, cartón, o similares, que tiene un contenido de cenizas en el papel base mayor que 10%, preferiblemente mayor que 20%, más preferiblemente mayor que 25%. Opcionalmente el papel, cartón, o similares, comprende también almidón en una cantidad de por lo menos 5 kg/(tonelada de papel base), preferiblemente de por lo menos 10 kg/(tonelada de papel base), y una poliacrilamida aniónica en una cantidad de por lo menos 0,3 kg/(tonelada de papel base), preferiblemente de por lo menos 0,6 kg/(tonelada de papel base). Para medir el contenido de cenizas se usa el método ISO 1762, temperatura 525°C.

En una realización de la invención, la pasta de fibras, que ha sido tratada con el primer agente catiónico y con el segundo agente aniónico como se ha descrito antes, se usa para fabricar un papel que tiene un contenido de cenizas en el papel base de 5-45%, preferiblemente de 13-30%, más preferiblemente de 13-25%, aún más preferiblemente de 15-25%.

De acuerdo con otra realización de la invención, la pasta de fibras, que ha sido tratada con el primer agente catiónico y con el segundo agente aniónico como se ha descrito antes, se usa para fabricar un producto que es cartón de varias capas que comprende almidón en una cantidad de 0,3-4 kg/(tonelada de pasta densa) y una poliacrilamida aniónica en una cantidad por lo menos mayor que 0,1 kg/(tonelada de pasta densa), preferiblemente mayor que 0,4 kg/(tonelada de pasta densa).

### Parte experimental

En los siguientes ejemplos no limitativos se describen algunas realizaciones de la invención.

El principio general de fabricación de hojas a mano con una formeta Rapid Köthen, ISO 5269/2, es el siguiente:

Se diluyen suspensiones de fibras hasta una consistencia del 1% con filtrado limpio de agua del proceso de la máquina de papel, si fuera posible, o con agua corriente del grifo cuya conductividad ha sido ajustada con NaCl para que se correspondiera con la conductividad de agua real del proceso. Se agita la suspensión de pasta a una velocidad de agitación constante. La agitación de la pasta del cartón se realiza a 1.000 rpm y la agitación de la pasta del papel se realiza a 1.500 rpm en un recipiente con un mezclador de paletas. Se añaden a la suspensión, agitando, los agentes de tratamiento para mejorar la resistencia en seco. El tiempo total de agitación, contado desde la adición del primer agente de tratamiento, es 5 minutos para asegurar una reacción apropiada. Cuando se usan sistemas de agentes de tratamiento de acuerdo con la presente invención, se añade primero el primer agente catiónico y se añade el segundo agente aniónico 2 minutos después de la adición del primer agente. Después de 5 minutos de tiempo total de agitación, se diluye la suspensión de pasta hasta una consistencia del 0,5% con agua blanca, esto es, filtrado procedente de la parte húmeda de la máquina de papel. Se añade el producto químico opcional de retención, si lo hubiera, y se agita la suspensión de pasta durante 10 segundos antes de formar la hoja. Si fuera necesario, se añaden a la pasta cargas opcionales 20 segundos antes de formar la hoja. Todas las hojas se secan en secadores de vacío durante 5 minutos a una presión de 1.000 milibares y a una temperatura de 92°C. Después de secarlas, las hojas se acondicionan durante 24 horas a 23°C y a 50% de humedad relativa antes de realizar el ensayo de tracción de las hojas.

El principio general de las mediciones del potencial zeta en muestras de pastas es el siguiente:

Se diluyen las muestras de pastas para las mediciones del potencial zeta hasta una consistencia de aproximadamente 1% con un filtrado limpio de agua de proceso de la máquina de papel, si lo hubiera, o con agua corriente del grifo, cuya conductividad ha sido ajustada con NaCl para que se correspondiera con la conductividad del agua real del proceso. El potencial zeta se determina usando el dispositivo de potencial zeta sistema Műtek SZP-06 (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania). Este dispositivo aplica un vacío para aspirar la suspensión de

pasta contra una malla y formar una almohadilla de finos y fibras entre dos electrodos. Un vacío pulsante hace que la fase acuosa oscile a través del tapón, cortando así los iones contrarios y generando un potencial variable. El potencial zeta se calcula usando el potencial variable medido, la conductividad y la diferencia de presión. El tiempo de tratamiento químico, antes de cada medición, se obtiene en 5 minutos.

5 Otras mediciones en muestras de pastas

En la tabla 1 se describen otros métodos de medición y dispositivos usados para la caracterización de pastas.

Tabla 1. Métodos y dispositivos usados para la caracterización de pastas

Medición	Dispositivo
pH	Knick Portamess, Van London-Phoenix Company, Texas, Estados Unidos
Carga	Mütek PCD 03, BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania
COD	DR Lange Lasa 100, Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Alemania

Mediciones en muestras de hojas hechas a mano

10 En la tabla 2 se describen los métodos y sistemas de medición usados para la caracterización de muestras de hojas hechas a mano.

Tabla 2. Propiedades medidas de hojas hechas a mano y métodos de medición

Medición	Norma, Dispositivo
Gramaje	ISO 536, Balanza Mettler (Toledo, Estados Unidos)
Contenido de cenizas	ISO 1762, Precisa PrepAsh 229
Resistencia a la tracción	ISO 1924-3, Medidor de tracción Lorentzen & Wettre
Adherencia Scott	T 569, Medidor de adherencia interna Huygen

Ejemplo 1

Se forman a mano hojas como se ha descrito antes usando los siguientes materiales y productos químicos:

Fibras: cartón ondulado viejo (OCC) con una composición de 50% de fibras largas y 50% de fibras cortas.

15 Primer agente: el agente A está compuesto de almidón catiónico y poliacrilamida catiónica y el agente B es poliacrilamida catiónica glioxilada.

Segundo agente: poliacrilamida aniónica

Agente de retención: poliacrilamida a una dosis de 150 g/tonelada.

Gramaje de la hoja: 110 g/m<sup>2</sup>.

20 En la tabla 3 se dan las propiedades de las fracciones de fibras usadas, filtrado limpio y agua blanca. Los valores se obtienen por los métodos y dispositivos antes descritos.

Tabla 3. Propiedades de las fracciones de fibras, filtrado limpio y agua blanca del ejemplo 1

	Fracción de fibras largas del OCC	Fracción de fibras cortas del OCC	Filtrado limpio	Agua blanca
pH	6,85	6,88	7,33	7,43
Carga (µekv/l)	-164,82	-207,99	-398,03	-391,61
Potencial zeta (mV)	-12	-9,9	-	-
Consistencia (g/l)	42,45	38,055	-	-
Contenido de cenizas (%)	7,56	7,81	-	-

25 Los valores de la resistencia a la tracción de las hojas hechas a mano se miden con un contenido de cenizas del 10%. Los resultados se dan en la tabla 4. El valor C/A es la relación de cargas catiónicas absolutas añadidas a cargas aniónicas absolutas añadidas. Se puede observar una mejora de la resistencia a la tracción cuando se

añaden a la pasta un primer agente catiónico y un segundo agente aniónico. Se puede observar una mejora de la resistencia a la tracción cuando se añaden a la pasta un primer agente catiónico y un segundo agente aniónico.

Tabla 4. Resultados del ensayo con hojas hechas a mano preparadas en el ejemplo 1

Ensayo	1 <sup>er</sup> agente A (kg/ton) (seco)	1 <sup>er</sup> agente B (kg/ton) (seco)	2 <sup>o</sup> agente (kg/ton) (seco)	Incremento de la resistencia a la tracción (%)	C/A	Potencial zeta (mV)
1 (de referencia)	-	-	-	0,0		-14,2
2	3	-	-	12,6	0	-12,4
3	3	-	1,20	18,4	2,12	-12
4	3	-	2,40	19,2	1,06	-12,2
5	-	2,25	-	7,5	0	-14,2
6	-	2,25	0,20	10,2	4,03	-14,5
7	-	2,25	0,40	11,6	2,01	-14,5

Ejemplo 2

- 5 Se forman hojas a mano como se ha descrito antes usando los siguientes materiales y productos químicos:

Material de fibras: pasta kraft para papeles finos, compuesta de 75% de pasta de abedul y 25% de pino

Primer agente: el agente S es un almidón catiónico de patata que tiene un grado de sustitución de 0,035 y el agente B es un material compuesto de almidón catiónico y poliácridamida catiónica

Segundo agente: poliácridamida catiónica a una dosis 150 g/l

- 10 Carga: carbonato cálcico precipitado

Gramaje de la hoja: 80 g/m<sup>2</sup>

En la tabla 5 se dan las propiedades de las fracciones de fibras usadas, filtrado claro y agua blanca. Los valores se obtienen por los métodos y dispositivos antes descritos.

Tabla 5. Propiedades de las fracciones de fibras, filtrado limpio y agua blanca del ejemplo 2

	Fracción de pasta de pino	Fracción de pasta de abedul	Filtrado limpio	Agua blanca
pH	7,9	8,15	7,3	7,75
Carga (µekv/l)	-48,37	-27,46	-3,82	-36,54
Potencial zeta (mV)	-18,9	-19,4	-	-
Consistencia (g/l)	25,9	22,38	-	-
Contenido de cenizas (%)	0,85	1,13	-	-

- 15 Los valores de la resistencia a la tracción de las hojas hechas a mano se miden con un contenido de cenizas del 10%. Los resultados se dan en la tabla 6. El valor C/A es la relación de cargas catiónicas absolutas añadidas a cargas aniónicas absolutas añadidas. Se puede observar un incremento de la resistencia a la tracción cuando se añaden a la pasta un primer agente catiónico y un segundo agente aniónico. La resistencia a la tracción se incrementa cuando se incrementa la dosis del segundo agente aniónico.

Tabla 6. Resultados del ensayo con hojas hechas a mano preparadas en el ejemplo 2

Ensayo	1 <sup>er</sup> agente S (kg/t) (seco)	1 <sup>er</sup> agente A (kg/t) (seco)	2 <sup>o</sup> agente (kg/t) (seco)	Incremento de la Resistencia a la tracción (%)	C/A	Potencial zeta (mV)
1 (de referencia)	-	-	-	0,0		-31,1
2	15	-	-	0,9	0	-12
3	15	-	0,90	17,8	3,14	-18,2
4	15	-	1,80	14,3	1,65	-20,9
5	-	3	-	5,9	0	-20,4
6	-	3	0,80	9,6	3,18	-28,2
7	-	3	1,50	18,4	1,70	-30,2
8	-	3	2,40	23,3	1,06	-31

Ejemplo 3

Se forman hojas a mano como se ha descrito antes usando los siguientes materiales y productos químicos:

- 5 Material de fibras: pasta kraft para papeles finos, compuesta de 75% de pasta de abedul y 25% de pino

Primer agente: el agente S es un almidón catiónico de patata que tiene un grado de sustitución de 0,035 y el agente A es un material compuesto de almidón catiónico y poliácridamida catiónica

Segundo agente: poliácridamida catiónica

Agente de retención: poliácridamida catiónica a una dosis de 150 g/l

- 10 Carga: carbonato cálcico precipitado

Gramaje de la hoja: 80 g/m<sup>2</sup>

En la tabla 7 se dan las propiedades de las fracciones de fibras usadas, filtrado claro y agua blanca. Los valores se obtienen por los métodos y dispositivos antes descritos.

Tabla 7. Propiedades de la pasta densa usada en el ejemplo 3

	Pasta densa
pH	8,3
Carga (µekv/l)	-202
Potencial zeta (mV)	24,6
Consistencia (g/l)	38,3
Contenido de cenizas (%)	12,5

- 15 Los valores de la resistencia a la tracción de las hojas hechas a mano se miden con un contenido de cenizas del 30%. Los resultados se dan en la tabla 8. El valor C/A se define de la misma manera que en el ejemplo 2. Se puede observar una mejora de la resistencia a la tracción cuando se añaden a la pasta un primer agente catiónico y un segundo agente aniónico.



Tabla 8. Resultados del ensayo con hojas hechas a mano preparadas en el ejemplo 3

Ensayo	1 <sup>er</sup> agente S (kg/t) (seco)	1 <sup>er</sup> agente A (kg/t) (seco)	2 <sup>o</sup> agente (kg/t) (seco)	Incremento de la Resistencia a la tracción (%)	C/A
1 (de referencia)	-	-	-	0,0	
2	6	-	-	10,6	0
3	6	-	0,40	35,9	2,97
4	12	-	-	36,2	0
5	12	-	0,80	47,2	2,97
6	12	-	1,60	57,9	1,49
7	-	1,29	-	-4,1	0
8	-	1,29	0,40	1,5	2,74
9	-	1,29	0,80	6,2	1,37
10	-	2,58	-	2,9	0
11	-	2,58	0,80	5,9	2,74
10	-	2,58	1,20	7,3	1,83
12	-	2,58	1,60	11,1	1,37

Ejemplo 4

Se forman hojas a mano como se ha descrito antes usando los siguientes materiales y productos químicos:

- 5 Material de fibras: pasta kraft de pino

Primer agente: el agente S es un almidón catiónico de patata que tiene un grado de sustitución de 0,035 y el agente A es un material compuesto de almidón catiónico y poliacrilamida catiónica

Segundo agente: poliacrilamida catiónica

Agente de retención: poliacrilamida catiónica a una dosis de 150 g/l

- 10 Carga: carbonato cálcico precipitado

Gramaje de la hoja: 80 g/m<sup>2</sup>

En la tabla 9 se dan las propiedades de la pasta densa que se usa para hacer las hojas a mano. Los valores se obtienen por los métodos y dispositivos antes descritos.

Tabla 9. Propiedades de la pasta densa usada en el ejemplo 4

	Pasta densa
pH	6,96
Carga (µekv/l)	-15,5
Potencial zeta (mV)	-15,3
Consistencia (g/l)	24,8
Contenido de cenizas (%)	0,2

- 15 Se miden los valores de la resistencia a la tracción de las hojas hechas a mano. Los resultados se dan en la tabla 10. El valor C/A es la relación de cargas catiónicas absolutas añadidas a las cargas aniónicas absolutas añadidas. Se puede observar una mejora de la resistencia a la tracción cuando se añaden a la pasta un primer agente catiónico y un segundo agente aniónico.

## ES 2 620 733 T3

Tabla 10. Resultados del ensayo con hojas hechas a mano preparadas en el ejemplo 4

Ensayo	1 <sup>er</sup> agente S (kg/t) (seco)	1 <sup>er</sup> agente A (kg/t) (seco)	2 <sup>o</sup> agente (kg/t) (seco)	Incremento de la Resistencia a la tracción (%)	C/A
1 (de referencia)	-			0,0	
2	5			8,9	0
3	5		0,40	14,3	2,48
4	15			18,6	0
5	15		1,20	33,3	2,48
6		1,075		13,5	0
7		1,075	0,40	19,4	2,28
8		3,225		19,1	0
9		3,225	1,20	37,7	2,28

### Ejemplo 5

Se forman hojas a mano como se ha descrito antes usando los siguientes materiales y productos químicos:

- 5 Material de fibras: 56% de pasta quimicotermomecánica (CTMP), 18% de pasta kraft de pino y 26% de papelote

Primer agente: el agente S es un almidón catiónico de patata que tiene un grado de sustitución de 0,035

Segundo agente: poliacrilamida catiónica

Agente de retención: poliacrilamida catiónica a una dosis de 150 g/l

Gramaje de la hoja: 110 g/m<sup>2</sup>

- 10 En la tabla 11 se dan las propiedades de la pasta densa, y agua blanca, que se usan para hacer a mano las hojas. Los valores se obtienen por los métodos y dispositivos antes descritos.

Tabla 11. Propiedades de la pasta densa y agua blanca usadas en el ejemplo 5

	Pasta densa	Agua blanca
pH	9,4	8,71
Carga (µekv/l)	-106	-9,9
Potencial zeta (mV)	-22,5	-
Consistencia (g/l)	31	-

Se miden los valores de la resistencia a la tracción y la fuerza de adhesión interna. Los resultados se dan en la tabla 12. El valor C/A es la relación de las cargas catiónicas absolutas añadidas a las cargas aniónicas absolutas añadidas. Se puede observar una mejora de la resistencia a la tracción y de la fuerza de adhesión interna cuando se añaden a la pasta un primer agente catiónico y un segundo agente aniónico.

15

Tabla 12. Resultados del ensayo con hojas hechas a mano preparadas en el ejemplo 5

Ensayo	1 <sup>er</sup> agente S (kg/t) (seco)	2 <sup>o</sup> agente (kg/t) (seco)	Incremento de la resistencia a la tracción (%)	Incremento de la resistencia al deslaminado (%)	C/A	Potencial zeta (mV)
1 (de referencia)	0	-	0,0	0,0		-32,6

ES 2 620 733 T3

Ensayo	1 <sup>er</sup> agente S (kg/t) (seco)	2 <sup>o</sup> agente (kg/t) (seco)	Incremento de la resistencia a la tracción (%)	Incremento de la resistencia al deslaminado (%)	C/A	Potencial zeta (mV)
2	3	-	2,4	4,5	0	-31,4
3	6	-	4,2	14,6	0	-29,8
4	9	-	8,8	16,3	0	-26,1
5	9	0,8	14,5	29,6	2,23	-30,8

## REIVINDICACIONES

1. Método para tratar una pasta de fibras para fabricar papel, cartón, o similares, que comprende:
- obtener una pasta densa de fibras
  - añadir a la pasta densa de fibras por lo menos un primer agente catiónico, seleccionado del grupo que comprende almidón catiónico que tiene una densidad de carga de 0,1-2 meq/g, copolímeros catiónicos de acrilamida o metacrilamida que tienen una densidad de carga de 0,2-5 meq/g y cualquiera de sus mezclas,
  - añadir a la pasta de fibras, por separado y después de la adición del primer agente catiónico, un segundo agente aniónico, que es un copolímero aniónico soluble en agua de acrilamida, metacrilamida o acrilonitrilo, y que tiene una carga aniónica de 0,4-5 meq/g, en una cantidad tal que la relación de la carga catiónica absoluto añadida a la carga aniónica absoluta añadida es de 1:0,1 a 1:0,95,
- en el que se deja que el primer agente catiónico interactúe con las fibras en la pasta densa antes de añadir el segundo agente aniónico.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el por lo menos un primer agente catiónico y el por lo menos un segundo agente aniónico se añaden a la pasta de fibras en una cantidad tal que la relación de la carga catiónica absoluta añadida a la carga aniónica absoluta añadida es de 1:0,1 a 1:0,5, preferiblemente de 1:0,2 a 1:0,4.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el por lo menos un primer agente catiónico y el por lo menos un segundo agente aniónico se añaden a la pasta de fibras en una cantidad tal que la relación de la carga catiónica absoluta añadida a la carga aniónica absoluta añadida es de 1:0,55 a 1:0,95, preferiblemente de 1:0,55 a 1:0,8.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la adición del primer agente catiónico incrementa el valor del potencial zeta de la pasta de fibras a un primer valor del potencial zeta que está en el intervalo de -15 a +10 mV, preferiblemente de -10 a 0 mV, y la adición del segundo agente aniónico disminuye el primer valor del potencial zeta obtenido en 1,5-10 mV, preferiblemente en 2-5 mV.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el primer agente catiónico se añade a la pasta densa de fibras que tiene una consistencia de por lo menos 2%, preferiblemente de 2-5%, más preferiblemente de 3-4%.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el primer agente catiónico y el segundo agente aniónico se añaden a la pasta densa de fibras consecutivamente uno después del otro y la pasta densa de fibras se diluye con agua blanca de circuito corto de circulación de la máquina de papel o cartón antes de la formación de la hoja continua.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el primer agente catiónico se añade antes de una etapa de cizalladura en la que se produce un mezclado eficaz del primer agente catiónico y la pasta densa de fibras.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el primer agente catiónico es almidón catiónico de maíz que tiene una densidad de carga de 0,2-0,9 meq/g, más preferiblemente de 0,35-0,85 meq/g.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, caracterizado porque el primer agente catiónico es almidón catiónico que tiene un contenido de amilopectina en el intervalo de 65-90%, preferiblemente de 70-85%, y el contenido de amilosa está en el intervalo de 10-35%, preferiblemente de 15-30%.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el primer agente catiónico es un copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida, teniendo el copolímero catiónico un peso molecular medio (MW) de 300.000-3.000.000 g/mol, preferiblemente de 400.000-2.000.000 g/mol, más preferiblemente de 500.000-1.500.000 g/mol, aún más preferiblemente de 500.000-1.000.000 g/mol.
11. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 10, caracterizado porque el primer agente catiónico es un copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida y por lo menos un monómero catiónico que se selecciona del grupo que consiste en cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio, cloruro de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de 3-(acrililoilamido)propiltrimetilamonio, cloruro de dialildimetilamonio, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminopropilmetacrilamida, preferiblemente un copolímero de acrilamida o metacrilamida con cloruro de (met)acrililoiloxietiltrimetilamonio.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 1 u 11, caracterizado porque la densidad de carga del copolímero catiónico de acrilamida o metacrilamida es 0,3-4 meq/g, más preferiblemente de 0,5-3 meq/g, aún más preferiblemente de 0,7-1,5 meq/g.

- 5 13. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo agente aniónico es un copolímero aniónico de acrilamida, metacrilamida o acrilonitrilo que comprende grupos aniónicos unidos al armazón principal del polímero, preferiblemente un copolímero de acrilamida, metacrilamida o acrilonitrilo y un monómero etilénicamente insaturado, que se selecciona del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
14. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 13, caracterizado porque el segundo agente aniónico tiene un peso molecular medio de 200.000-2.000.000 g/mol, preferiblemente de 200.000-1.000.000 g/mol, y/o una carga aniónica de 0,5-4 meq/g, más preferiblemente de 0,6-3 meq/g, 0,8-2,5 meq/g, aún más preferiblemente de 0,8-1,5 meq/g.
- 10 15. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el filtrado de la pasta de fibras tiene una demanda catiónica menor que 300  $\mu\text{eq/l}$ , preferiblemente menor que 150  $\mu\text{eq/l}$ , después de la adición del primer agente catiónico o que la demanda catiónica del filtrado de la pasta de fibras se incrementa menos de 100  $\mu\text{eq/l}$ , preferentemente menos de 50  $\mu\text{eq/l}$ , después de la adición del segundo agente aniónico.