(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 650 863**

(51) Int. CI.:

D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)
D21H 21/06 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 17/29 (2006.01)
C08B 31/00 (2006.01)
C08L 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2013 PCT/FI2013/051072**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076372**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2013 E 13802081 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2920363**

(54) Título: **Sistema agente de fabricación de papel, método para fabricar un sistema agente de fabricación de papel y su uso**

(30) Prioridad:

13.11.2012 FI 20126189

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KARPPI, ASKO;
HIETANIEMI, MATTI y
POLVERARI, MARCO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Sistema agente de fabricación de papel, método para fabricar un sistema agente de fabricación de papel y su uso

La presente invención versa sobre un sistema agente de fabricación de papel, un método para fabricar un sistema agente de fabricación de papel y sobre su uso según los preámbulos de las reivindicaciones independientes adjuntas.

Campo técnico

La fécula catiónica es usada comúnmente en la fabricación de papel; por ejemplo, como aditivo de refuerzo. La fécula catiónica puede ser añadida a la pasta papelera, en la que interactúa con las superficies de las fibras cargadas negativamente y mejora las propiedades de resistencia del papel producido. La fécula que se añade a la pasta papelera debería interactuar con las fibras tan eficazmente como sea posible. La fécula debería adherirse a las superficies de las fibras; si no, es eliminada del proceso por el agua en circulación. La fécula que no se adhiere a las superficies de las fibras puede causar la formación de espuma, alta demanda de oxígeno biológico (BOD) y altos niveles de demanda de oxígeno químico (COD) en el agua en circulación, así como retención y drenaje deficientes. La retención deficiente del almidón en las fibras puede dar como resultado propiedades de resistencia deficiente del papel seco, y también puede causar problemas de formación de pelusa y de polvo para el papel.

El almidón comprende amilopectina y amilosa, que son polímeros naturales formados de unidades de glucosa. La amilopectina es muy ramificada y puede comprender hasta 2.000.000 de unidades de glucosa, mientras que la amilosa es bastante lineal y normalmente comprende de 300 a 6000 unidades de glucosa. Debido a su pequeño tamaño, la amilosa es retenida de manera deficiente en las fibras de la pasta papelera. En consecuencia, en la fabricación de papel suelen preferirse los almidones ricos en amilopectina. Sin embargo, los almidones ricos en amilopectina pueden ser más caros. El uso de almidones que tienen un alto contenido de amilosa también puede aumentar el consumo de fécula, lo que naturalmente aumenta los costes de proceso.

Existe un constante deseo de mejorar la retención de la fécula catiónica en las fibras, y de mejorar, así, las propiedades de resistencia del papel producido. De modo similar, existe una constante necesidad de reducir costes, es decir, de usar fécula más económica y de reducir la cantidad de los productos químicos de retención usados.

El objeto de la presente invención es minimizar o incluso eliminar las desventajas existentes en la técnica anterior.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un sistema agente de fabricación de papel con el que puede mejorarse la retención de la fécula catiónica, así como la resistencia del papel final.

En la reivindicación 1 se define un sistema agente típico de fabricación de papel en forma líquida o de solución según la presente invención.

Un sistema agente de fabricación de papel en forma líquida o de solución puede comprender:

(i) una solución de fécula catiónica, preparada cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso, y

(ii) una composición polimérica que tiene grupos aniónicos y catiónicos y que tiene una carga catiónica neta > 0,1 meq/g, preferentemente > 0,5 meq/g, a pH 7, comprendiendo la composición polimérica al menos uno de los constituyentes a), b) o c), u originándose a partir de los mismos, en el que

el constituyente a) contiene un polímero anfótero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos y catiónicos unidos al copolímero,

el constituyente b) contiene un primer polímero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos o catiónicos unidos al copolímero, así como

un segundo polímero, que comprende grupos con carga opuesta a la del primer polímero,

el constituyente c) contiene un tercer polímero, que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos al copolímero,

añadiéndose el constituyente a), b) y/o c) a uno de los componentes de la mezcla de féculas o a la mezcla de féculas antes de la cocción de la mezcla de féculas y/o

añadiéndose el constituyente a) y/o b) a la solución de fécula catiónica después de la cocción de la mezcla de féculas.

En la reivindicación 15 se define un método típico para fabricar un sistema agente de fabricación de papel en forma líquida o de solución.

Un método para fabricar un sistema agente de fabricación de papel en forma líquida o de solución comprende:

(i) preparar una solución de fécula catiónica cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso, y

(ii) obtener una composición polimérica que tiene grupos aniónicos y catiónicos y que tiene una carga neta > 0,1 meq/g, preferentemente > 0,5 meq/g, a pH 7, comprendiendo la composición polimérica al menos uno de los constituyentes a), b) o c), u originándose a partir de los mismos, en el que

el constituyente a) contiene un polímero anfótero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos y catiónicos unidos al copolímero,

el constituyente b) contiene un primer polímero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos o catiónicos unidos al copolímero, así como

un segundo polímero, que comprende grupos con carga opuesta a la del primer polímero,

el constituyente c) contiene un tercer polímero, que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos al copolímero,

añadiéndose el constituyente a), b) y/o c) a uno de los componentes de la mezcla de féculas o a la mezcla de féculas antes de la cocción de la mezcla de féculas y/o

añadiéndose el constituyente a) y/o b) a la solución de fécula catiónica después de la cocción de la mezcla de féculas.

En la reivindicación 14 se define un uso típico de un sistema agente de fabricación de papel según la presente invención para ser usado en la fabricación de papel o la fabricación de cartón para aumentar la retención de fécula, preferentemente fécula catiónica, en la banda continua formada.

Ahora se ha hallado con sorpresa que tanto la eficacia como la retención de la fécula catiónica en estado húmedo mejoraba clara e inesperadamente cuando la fécula se añade a una pasta papelera fibrosa como parte de un sistema agente de fabricación de papel, que también comprende una composición polimérica que tiene grupos tanto catiónicos como aniónicos. La composición polimérica puede estar formada de diversos constituyentes que tengan una carga neta de al menos 0,1 meq/g a pH 7. El constituyente puede ser un copolímero anfótero, en el que los grupos catiónicos y aniónicos estén unidos a la estructura o cadena principal del copolímero, o, alternativamente, el constituyente puede ser una mezcla de polímeros catiónicos y aniónicos. También es posible que la composición polimérica se origine a partir de un constituyente que comprenda únicamente grupos catiónicos cuando se una o sea introducido en la mezcla de féculas o en uno de sus componentes, siempre y cuando parte de los grupos catiónicos se hidrolicen formando grupos aniónicos durante la cocción de la mezcla de féculas y la preparación del sistema agente final de fabricación de papel. Los diferentes constituyentes comprenden copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida. Se da por sentado, sin entrar en consideraciones teóricas, que los grupos aniónicos de la composición polimérica anfótera interactúan con la fécula catiónica y forman grandes complejos de almidón/polímero, mientras que los grupos catiónicos de la composición polimérica anfótera mejoran la interacción del complejo de almidón/polímero formado con las fibras de la pasta papelera. Así, el sistema agente de fabricación de papel según la presente invención mejora la retención general del almidón, especialmente la retención de las unidades de amilosa, en las fibras. De esta manera, también aumentan las propiedades de resistencia del papel final, y disminuye la cantidad la fécula en el agua en circulación de la producción de papel o cartón. La presente invención también puede permitir una disminución en la cantidad de productos químicos de retención usados, por lo que mejora la rentabilidad general del proceso de fabricación de papel.

La disolución de fécula catiónica que se usa en la presente invención se prepara cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso. Así, la disolución de fécula catiónica es una solución acuosa de fécula que ha sido cocida según métodos que son, como tales, muy conocidos para una persona experta en la técnica. La cocción se puede llevar a cabo con un cocedor a chorro o en lotes o con cualquier otro método adecuado para cocer fécula. La temperatura durante la cocción de la fécula es normalmente 95-150°C.

El componente de fécula en la mezcla de féculas puede ser cualquier fécula catiónica adecuada que se use en la fabricación de papel, tal como fécula de patata, arroz, maíz, maíz ceroso, trigo, cebada o tapioca, preferentemente fécula de maíz, fécula de trigo, fécula de patata o fécula de tapioca, más preferentemente fécula de patata. Normalmente, el contenido de amilopectina del componente de fécula en la mezcla de féculas está en el intervalo de 65 - 90%, preferentemente del 70 - 85%, y el contenido de amilosa está en el intervalo de 10-35%, preferentemente

del 15 - 30%. Según una realización, al menos un 70% en peso de las unidades de almidón del componente de fécula catiónica en la mezcla de féculas tiene un peso molecular medio (MW) de más de 20.000.000 g/mol, preferentemente 50.000.000 g/mol, más preferentemente 100.000.000 g/mol.

La fécula puede ser cationizada mediante cualquier método adecuado. Preferentemente, la fécula se cationiza usando cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio o cloruro 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamonio, prefiriéndose el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. También es posible cationizar fécula usando derivados catiónicos de acrilamida, tales como cloruro de (3-acrilamidopropil)-trimetilamonio.

Normalmente, el componente de fécula catiónica comprende grupos catiónicos, tales como grupos amonio cuaternizado. El componente de fécula en la mezcla de féculas tiene habitualmente un grado de sustitución (DS), que indica el número promedio de grupos catiónicos en el almidón por unidad de glucosa, en el intervalo de 0,01 - 0,20, preferentemente 0,01 - 0,1, más preferentemente 0,015 - 0,06. Normalmente, el componente de fécula catiónica en la disolución de fécula tiene una densidad de carga de 0,06 - 1,0 meq/g, preferentemente 0,06 - 0,56 meq/g, más preferentemente 0,09 - 0,35 meq/g.

Según una realización preferente de la invención, el componente de fécula catiónica está no degradado, lo que significa que el componente de fécula ha sido modificado exclusivamente mediante cationización, y que su cadena principal está no degradada y no reticulada. El componente de fécula catiónica no degradada es de origen natural.

Según una primera realización, la composición polimérica comprende un constituyente a), que es un polímero anfótero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos y catiónicos unidos a la cadena principal del copolímero. En el contexto de la presente solicitud, la expresión “polímero anfótero” significa un polímero en el que hay presentes grupos tanto catiónicos como aniónicos a pH 7. Así, el constituyente a) es un copolímero que tiene una cadena principal a la que se unen los grupos tanto catiónicos como aniónicos. Según una realización, la composición polimérica también puede comprender dos o más constituyentes a); es decir, varios constituyentes a) que sean copolímeros anfóteros y que puedan tener diferentes características químicas y/o físicas. Los grupos catiónicos del constituyente a) pueden ser hidrolíticamente estables o pueden ser hidrolíticamente inestables.

Según otra realización, la composición polimérica comprende un constituyente b), que contiene un primer polímero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida y grupos aniónicos o catiónicos unidos a la cadena principal del primer polímero, así como un segundo polímero, que comprende grupos con carga opuesta a la del primer polímero. Así, el constituyente b) puede comprender dos o más primeros polímeros diferentes y/o dos o más segundos polímeros diferentes. En otras palabras, el constituyente b) puede contener dos o más primeros polímeros diferentes y un segundo polímero, o un primer polímero y dos o más segundos polímeros diferentes, o dos o más primeros polímeros diferentes y dos o más segundos polímeros diferentes. Los polímeros primeros o segundos diferentes pueden tener diferentes características químicas y/o físicas. Los grupos catiónicos del constituyente b) pueden ser hidrolíticamente estables o pueden ser hidrolíticamente inestables. El segundo polímero también puede ser un copolímero que comprenda unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida. Si el segundo polímero es un copolímero, su cadena principal puede ser igual o diferente de la cadena principal del copolímero, que es el primer polímero.

El primer polímero del constituyente b) puede ser un polímero de dispersión, que se obtiene polimerizando poliacrilamida catiónica dentro de una matriz coagulante orgánica. Los polímeros de dispersión adecuados pueden ser sintetizados usando una poliacrilamida catiónica de peso molecular controlado polimerizada dentro de una matriz coagulante. La matriz coagulante tiene mayor carga catiónica que la poliacrilamida que se polimeriza dentro de ella. La matriz coagulante puede comprender cloruro de [3-(metacriloilamino)propil] trimetilamonio (MAPTAC), cloruro de polidialildimetilamonio (poli-DADMAC), poliamina, polivinilamina, cloruro metílico de dimetilaminoetilacrilato o cualquiera de sus mezclas. Estos polímeros de dispersión son polímeros estructurados que demuestran muy poca linealidad. Esto se debe en gran medida a la inclusión de grupos asociativos hidrófobos en la síntesis. El resultado final es un sistema polimérico de dispersión de polímeros de alta densidad de carga catiónica que tienen bajo peso molecular y polímeros de media densidad de carga catiónica que tienen alto peso molecular. Estos polímeros de dispersión están libres de compuestos orgánicos volátiles (VOC) o etoxilado alquilfenólico. El peso molecular del polímero de dispersión puede ser 5.000.000 - 7.700.000 g/mol y puede tener un valor de densidad de carga de 3-6 meq/g.

Según la invención, la composición polimérica comprende un constituyente c), que contiene un tercer polímero, que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos a la cadena principal copolimérica del tercer polímero. La final composición polimérica del sistema agente de fabricación de papel se origina a partir del constituyente c) que tiene grupos catiónicos hidrolíticamente inestables. Parte o la totalidad de los grupos catiónicos hidrolíticamente inestables del constituyente c) puede ser convertida en grupos aniónicos en las condiciones imperantes en la cocción de la fécula, proporcionando así un polímero anfótero) que está presente en el sistema agente final de fabricación de papel. La composición polimérica anfótera obtenida tiene grupos tanto catiónicos como aniónicos a pH 7. El tercer polímero del constituyente c) puede comprender uno o más grupos catiónicos diferentes,

de los cuales al menos uno o al menos algunos son hidrolíticamente inestables. Según una realización preferente, el tercer polímero del constituyente c) comprende tanto grupos catiónicos hidrolíticamente inestables como grupos catiónicos hidrolíticamente estables. El constituyente c) puede ser un único tercer polímero o una mezcla de varios terceros polímeros. Esto quiere decir que el constituyente c) puede ser un único tercer polímero, que es un copolímero que comprende grupos catiónicos hidrolíticamente tanto estables como inestables unidos a su estructura o cadena principal, o que el constituyente c) puede ser una mezcla de al menos un primer tercer polímero, que comprende grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos a su estructura o cadena principal, y de al menos un segundo tercer polímero, que comprende grupos catiónicos hidrolíticamente estables unidos a su estructura o cadena principal. En caso de que el constituyente c) comprenda dos o más terceros polímeros, al menos uno de ellos, preferentemente todos ellos, puede(n) ser uno o más copolímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida.

Según una realización de la invención, los grupos catiónicos hidrolíticamente inestables en el constituyente c) pueden originarse de monómeros seleccionados del grupo constituido por acrilato 2-(dimetilamino)etílico (ADAM), cloruro de [2-(acriloiloxi)etil] trimetilamonio (ADAM-Cl), metacrilato 2-dimetilaminoetílico (MADAM) y cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil] trimetilamonio (MADAM-Cl). En el contexto de la presente aplicación, la expresión “hidrolíticamente inestable” significa que el grupo catiónico es hidrolizado, formando un grupo aniónico en presencia de agua en las condiciones imperantes durante la cocción de la fécula; es decir, a una temperatura de 95 - 150°C. Estos monómeros enumerados pueden ser copolimerizados junto con monómeros de acrilamida y/o metacrilamida para obtener copolímeros con grupos catiónicos hidrolíticamente inestables que son adecuados para su uso en el sistema agente de fabricación de papel.

Según otra realización de la invención, los grupos catiónicos hidrolíticamente estables en el constituyente c) pueden originarse de monómeros seleccionados del grupo constituido por cloruro de [3-(acriloilamino)propil] trimetilamonio (APTAC), cloruro de [3-(metacriloilamino)propil] trimetilamonio (MAPTAC), cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y n-vinilformamida. Por ejemplo, la n-vinilformamida no iónica es hidrolizada durante la polimerización para producir un grupo catiónico hidrolíticamente estable unido a la cadena principal del copolímero. En el contexto de la presente solicitud, la expresión “hidrolíticamente estable” significa que el grupo catiónico resiste la descomposición química —es decir, la hidrólisis— en presencia de agua en las condiciones imperantes durante la cocción de la fécula; es decir, a una temperatura de 95 - 150°C. Estos monómeros enumerados pueden ser copolimerizados junto con monómeros de acrilamida y/o metacrilamida para obtener copolímeros con grupos catiónicos hidrolíticamente estables que sean susceptibles para ser usados en el sistema agente de fabricación de papel.

Los grupos aniónicos en los constituyentes a) y b) pueden derivarse de monómeros que se seleccionen del grupo constituido por ácido acrílico, ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinil fosfónico y fosfato de etilenglicol metacrilato. Estos monómeros enumerados pueden ser copolimerizados junto con monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, opcionalmente también junto con los monómeros enumerados anteriormente para los grupos catiónicos hidrolíticamente estables/inestables para obtener para obtener copolímeros para ser usados en el sistema agente de fabricación de papel como constituyente b) o como constituyente a).

La composición polimérica se obtiene usando el constituyente c), y los grupos aniónicos de la composición polimérica se derivan, al menos en parte, preferentemente principalmente, más preferentemente completamente, de grupos catiónicos hidrolíticamente inestables que han sido convertidos en grupos aniónicos en las condiciones imperantes en la cocción de la mezcla de féculas.

Según una realización de la invención la composición polimérica tiene una carga neta de 0,1 - 5,5 meq/g, preferentemente 0,5 - 5,5 meq/g, más preferentemente 1-1,5 meq/g, a pH 7. Así, aunque la composición polimérica comprenda grupos negativos, la carga neta de la composición polimérica sigue siendo positiva, lo que mejora la interacción del complejo de almidón/polímero formado con las fibras de la pasta papelera. La carga neta de un constituyente individual a), b) o c) se calcula como la suma de las cargas de los grupos catiónicos y los grupos aniónicos del constituyente. Según una realización preferente, los grupos aniónicos de los constituyentes a) y/o b) tienen una carga neta de al menos -0,2 meq/g, preferentemente en el intervalo de -0,3 a -3,0 meq/g, más preferentemente de -0,4 a -1,5 meq/g, a pH 7.

Según una realización, la proporción de carga entre los grupos catiónicos y los grupos aniónicos en el constituyente a) y/o en el constituyente b) de la composición polimérica está entre 1,1:1 y 20:1, preferentemente entre 1,3:1 y 10:1, más preferentemente entre 1,5:1 y 3:1. La proporción de carga puede verse influida o estar controlada seleccionando el número de grupos aniónicos y catiónicos en los constituyentes a) y b). La proporción de carga de la composición polimérica, que se origina del constituyente c) puede ser seleccionada o controlada seleccionando el número de grupos catiónicos hidrolíticamente inestables y estables en el constituyente c). Una proporción adecuada de carga en el polímero mejora la reacción entre la fécula catiónica, la composición polimérica y las fibras de la pasta papelera.

Según una realización de la invención, la composición polimérica comprende un 10-95% en peso, preferentemente un 15-90% en peso, más preferentemente un 20 - 80% en peso, aún más preferentemente un 25 - 75% en peso, de unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, calculado del peso seco total de la

composición polimérica. Preferentemente la composición polimérica comprende un copolímero of acrilamida con uno o más de los monómeros aniónicos y/o monómeros catiónicos estables o inestables enumerados anteriormente. Los copolímeros de acrilamida glioxilada también son adecuados para ser usados en la presente invención. El copolímero de acrilamida puede estar ya sea en forma de ácido o de sal, y puede ser lineal, ramificado o reticulado.

La composición polimérica mejora y aumenta la cationicidad del almidón en el sistema agente de fabricación de papel. Normalmente, el aumento es de 0,01 - 0,2 meq/g, preferentemente de 0,015-0,1 meq/g, calculado para la fécula seca.

Según una realización, los constituyentes a) y/o b) pueden ser añadidos antes de la cocción de la mezcla de féculas, cuando los grupos catiónicos del constituyente o de los constituyentes son hidrolíticamente estables. Los grupos catiónicos hidrolíticamente estables no se descomponen —es decir, no se hidrolizan— durante la cocción, sino que retinen sustancialmente su estructura o naturaleza química. Los constituyentes a) y b), que comprenden grupos catiónicos hidrolíticamente estables, pueden ser añadidos de forma alternativa a la solución de fécula después de la cocción de la mezcla de féculas.

Según otra realización, los constituyentes a) y/o b) pueden ser añadidos a la solución de fécula catiónica después de la cocción de la mezcla de féculas cuando los grupos catiónicos de los constituyentes a) y/o b) son hidrolíticamente inestables. Cuando se añaden constituyentes a) o b) que comprenden grupos catiónicos hidrolíticamente inestables a la solución de fécula catiónica después de la cocción de la mezcla de féculas, se minimiza o incluso se elimina por completo el riesgo de descomposición o de reacción no deseadas de los grupos catiónicos inestables.

Según una realización adicional de la invención, el constituyente c) es añadido antes de la cocción de la mezcla de féculas y parte de los grupos catiónicos del constituyente c) se hidroliza formando grupos aniónicos durante la cocción. Cuando al menos parte de los grupos catiónicos del constituyente c) se convierte en grupos aniónicos mediante hidrólisis durante la cocción, se obtiene una composición polimérica que comprende grupos tanto catiónicos como aniónicos. Así se crea “in situ” la composición polimérica que comprende tanto grupos aniónicos como catiónicos durante la cocción of mezcla de féculas, y se obtiene un sistema agente de fabricación de papel que comprende fécula catiónica y una composición polimérica anfótera.

Los constituyentes a), b) y c) pueden ser añadidos en forma seca, es decir, como polvo, o en forma líquida, es decir, como una solución. Si los constituyentes a), b) y/o c) son añadidos antes de la cocción de la mezcla de féculas, pueden ser añadidos ya sea a la mezcla de féculas o a uno de los componentes que forman la mezcla de féculas, preferentemente al componente acuoso antes de que sea mezclado con el componente de fécula.

El sistema agente de fabricación de papel puede comprender una composición polimérica en una cantidad del 0,1 - 50% en peso, preferentemente el 0,1 - 30% en peso, más preferentemente el 0,2-15% en peso, calculada con respecto a la cantidad total de fécula.

Un objeto es también un método para fabricar un sistema agente de fabricación de papel en forma líquida que comprende:

(i) preparar una solución de fécula catiónica cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso, y

(ii) obtener una composición polimérica que tiene grupos aniónicos y catiónicos y que tiene una carga neta > 0,1 meq/g, preferentemente > 0,5 meq/g, a pH 7, comprendiendo la composición polimérica al menos uno de los constituyentes a), b) o c), u originándose a partir de los mismos, en el que

el constituyente a) es un polímero anfótero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos y catiónicos unidos al copolímero,

el constituyente b) contiene un primer polímero, que es un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos o catiónicos unidos al copolímero, así como

el constituyente c) contiene un tercer polímero, que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos al copolímero

añadiéndose el constituyente a), b) y/o c) a uno de los componentes de la mezcla de féculas o a la mezcla de féculas antes de la cocción de la mezcla de féculas y/o añadiéndose el constituyente a) o b) a la solución de fécula catiónica después de la cocción de la mezcla de féculas.

Según una realización de la invención, el sistema agente de fabricación de papel es añadido a la pasta papelera antes de la formación de la banda continua de papel o de la banda continua de cartón, preferentemente a la pulpa espesa. Se entienda aquí pulpa espesa como una pulpa o pasta papelera fibrosa que tiene una consistencia de al menos 20 g/l, preferentemente más de 25 g/l, más preferentemente más de 30 g/l. Según una realización, la adición

del sistema agente de fabricación de papel se ubica después de las torres de almacenamiento de pulpa, pero antes de que la pulpa espesa se diluya en el pozo de aguas blancas (silo fuera de la máquina) con el agua blanca en un bucle corto.

Según otra realización de la presente invención, es posible añadir el sistema agente de fabricación de papel a la circulación corta.

Según una realización de la invención, el sistema agente de fabricación de papel resulta especialmente adecuado para ser usado con pastas papeleras con un contenido elevado de materiales de carga. Es especialmente apta para la pulpa mecánica o para pastas papeleras que comprenden fibras recicladas. Según una realización preferente, la pasta papelera puede contener al menos un 30% de pulpa mecánica o fibra reciclada, normalmente al menos un 50% de pulpa mecánica o fibra reciclada, calculada teniendo en cuenta la materia prima fibrosa seca.

Según una realización de la invención, el sistema agente de fabricación de papel resulta ventajoso para pasta papelera que tiene una demanda catiónica >100 µeq/l, preferentemente > 200 µeq/l, medida antes de la dosificación del sistema agente de fabricación de papel.

El contenido en cenizas del producto de papel o cartón antes del satinado, de haberlo, es > 10%, preferentemente > 15%, más preferentemente > 20%, aún más preferentemente > 25%. La presente invención resulta adecuada para mejorar la resistencia de la banda continua de papel cuando se producen calidades de papel que incluyen el papel supercalandrado (SC), el papel satinado de peso ultraligero (ULWC), el papel satinado de peso ligero (LWC) y el papel de periódico, pero no está limitada a estos. El papel satinado normal de revista, tal como el LWC, comprende pulpa mecánica en torno al 40 - 60% en peso, pulpa blanqueada de coníferas en torno al 25 - 40% en peso y materiales de carga y/o satinantes en torno al 20 - 35% en peso. El papel SC comprende pulpa mecánica en torno al 70 - 90% en peso y pulpa de celulosa de fibra larga en torno al 10-30%. La banda continua de papel puede comprender fibras de árboles leñosos duros o de coníferas, o una combinación de ambas fibras. Las fibras pueden ser obtenidas mediante cualquier técnica adecuada de fabricación de pulpa o afino normalmente empleada en la fabricación de papel, tal como la fabricación de pulpa termomecánica (TMP), la fabricación de pulpa quimiomecánica (CMP), la fabricación de pulpa quimiotermomecánica (CTMP), la fabricación de pulpa de madera molida, la fabricación de pulpa con sulfatos alcalinos (kraft), la fabricación de pulpa con sulfitos hidrogenados y la fabricación de pulpa semiquímica. La banda continua de papel puede comprender fibras vírgenes únicamente o fibras recicladas o una combinación de ambas. El gramaje de la banda final continua de papel puede ser de 30 - 800 g/m^2, normalmente 30 - 600 g/m^2, más normalmente 50 - 500 g/m^2, preferentemente 60 - 300 g/m^2, más preferentemente 60-120 g/m^2, aún más preferentemente 70-100 g/m^2.

La presente invención también resulta adecuada para mejorar la resistencia de la banda continua de cartón cuando se produce cartón de forrar, cartón ondulado, cartón para cajas plegables (FBB), cartoncillo de tercera (WLC), cartón blanco homogéneo con sulfatos (SBS), cartón no blanqueado homogéneo con sulfatos (SUS) o cartón para envases de productos líquidos (LPB), pero no está limitada a estos. Los cartones pueden tener un gramaje de 120 a 500 g/m^2 y pueden estar basados al 100% en fibras primarias, al 100% en fibras recicladas o en cualquier mezcla posible entre fibras primarias y recicladas.

Según una realización de la invención, el sistema agente de fabricación de papel se usa para producir papel o cartón que está basado en fibras recicladas o pulpa mecánica. La pulpa que ha de ser tratada comprende, por ejemplo, un 50% en peso, preferentemente un 70% en peso, más preferentemente un 80% en peso, de fibras recicladas y/o fibras derivadas de un proceso de fabricación mecánica de pulpa.

En una realización, la cantidad de la composición polimérica es 0,1 - 1,5 kg/tonelada de papel producido. La cantidad de fécula catiónica puede ser de 5 - 15 kg/tonelada de papel producido.

Según una realización el agente de fabricación de papel en forma líquida comprende:

(i) una solución de fécula catiónica, preparada cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso, y

(ii) una composición polimérica que tiene grupos aniónicos y catiónicos,

comprendiendo la composición polimérica al menos uno de los constituyentes a), b) o c), u originándose a partir de los mismos, que tiene una carga catiónica neta > 0,1 meq/g, preferentemente > 0,5 meq/g, a pH 7, en el que el constituyente

a) es un polímero anfótero que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos y catiónicos unidos al copolímero,

b) contiene un primer polímero que comprende un primer copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, y grupos aniónicos o catiónicos unidos al primer polímero, así como

un segundo polímero, que comprende grupos con carga opuesta a la del primer polímero, o

c) contiene un primer polímero, que comprende un primer copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como

grupos catiónicos hidrolíticamente inestables,

añadiéndose el constituyente a), b) y/o c) a uno de los componentes de la mezcla de féculas o a la mezcla de féculas antes de la cocción de la mezcla de féculas y/o

- añadiéndose el constituyente a) o b) a la solución de fécula catiónica después de la cocción de la mezcla de féculas.

La invención se describe con más detalle a continuación con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

La Figura 1 muestra esquemáticamente la fabricación del sistema agente de fabricación de papel.

La Figura 1 muestra esquemáticamente la fabricación del sistema agente de fabricación de papel. Se suministra el componente de fécula de una vasija 101 de almacenamiento a un tanque 102 de mezcla, en el que es mezclado con el componente acuoso y se obtiene una mezcla de féculas. La mezcla de féculas es transferida a una etapa 103 de cocción, con lo que se obtiene una disolución de fécula y se la transfiere a un tanque 104 de almacenamiento.

En la Figura 1 hay marcadas con las letras A, B y C, respectivamente, posibles puntos de suministro para los diversos constituyentes a), b) y c) de la composición polimérica.

El constituyente a), que comprende un copolímero anfótero con grupos tanto aniónicos como catiónicos, puede ser añadido antes de la etapa 103 de cocción o después de la etapa 103 de cocción si al menos parte de los grupos catiónicos son hidrolíticamente estables. En caso de que todos los grupos catiónicos del copolímero anfótero sean hidrolíticamente inestables, el constituyente a) es añadido después de la etapa 103 de cocción.

El constituyente b), que comprende un primer polímero, que es un copolímero que tiene grupos catiónicos o aniónicos unidos al copolímero, y un segundo polímero que tiene grupos de carga opuesta unidos al mismo. Los polímeros primero y segundo pueden ser añadidos simultáneamente o de manera secuencial, uno después del otro. Si al menos parte de los grupos catiónicos en el constituyente b) son hidrolíticamente estables, tanto el primer polímero como el segundo polímero pueden ser añadidos antes de la etapa 103 de cocción. En caso de que todos los grupos catiónicos del constituyente b) sean hidrolíticamente inestables, tanto el primer polímero como el segundo pueden ser añadidos después de la etapa 103 de cocción o, alternativamente, el polímero que comprende los grupos aniónicos puede ser añadido antes de la etapa 103 de cocción y el polímero que comprende los grupos catiónicos puede ser añadido después de la etapa 103 de cocción.

El constituyente c), que comprende un tercer polímero, que es un copolímero con grupos catiónicos hidrolíticamente inestables, es añadido antes de la etapa 103 de cocción. Durante la cocción, los grupos catiónicos hidrolíticamente inestables son convertidos en grupos aniónicos. El constituyente c) también comprende, preferentemente, grupos catiónicos hidrolíticamente estables, que pueden estar unidos a la misma cadena principal del copolímero que los grupos catiónicos hidrolíticamente inestables. El constituyente c) también puede comprender un segundo tercer polímero, que comprende los grupos hidrolíticamente estables.

Los constituyentes que son añadidos a la mezcla de féculas antes de la etapa 103 de cocción pueden ser añadidos ya sea a la mezcla de féculas, después de la mezcla del componente de fécula y el componente acuoso, o a uno de los componentes de la mezcla, antes de que se mezclen entre sí. En este caso, la adición se realiza preferentemente al componente acuoso.

Experimental

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

Ejemplo 1

Sistemas agentes de fabricación de papel

En todas las pruebas, la fécula es fécula catiónica de maíz, que tiene un DS de 0,043 y un contenido de humedad del 12,2%. El contenido en cenizas del material de fécula seca es del 2,77%. Una suspensión espesa de fécula del 10% tiene un valor de pH de 6. La fécula se cuece con una concentración del 1% a 97 - 100°C a presión atmosférica durante 90 min y luego se enfría hasta 25°C.

Para obtener un sistema agente de fabricación de papel que comprende una solución de fécula catiónica y una composición polimérica, se añaden a la mezcla de féculas los siguientes constituyentes poliméricos antes de la cocción:

Alternativa 1: Polímero catiónico acuoso de dispersión de poliacrilamida catiónica (CPAM) y poli-DADMAC. La proporción de CPAM es del 17,5% en peso of la dispersión. La CPAM comprende un 70% molar de acrilamida, un 26% molar de DADMAC y un 4% molar de monómero de éster de acrilato catiónico. El MW de la CPAM es de aproximadamente 5.000.000 g/mol y la densidad de carga es de 3,0 meq/g. La proporción de poli-DADMAC es del 17,5% en peso of la dispersión. La densidad de carga del poli-DADMAC es 6,2 meq/g y el peso molecular medio aproximadamente 300.000 g/mol. El contenido polimérico total es el 35% en peso. El contenido en sólidos secos es el 38% en peso. La densidad de carga medida es 4,52 meq/g de material seco, a pH 2,9.

Alternativa 2: Polímero anfótero, que es una solución acuosa de copolímero de acrilamida, APTAC y ácido acrílico. La cationicidad del polímero anfótero es un 10% molar y la anionicidad un 5% molar del total de monómeros. La viscosidad del polímero es 13.700 mPa·s a una concentración del 19,4% a pH 4,0. La densidad de carga es 1,2 meq/g de producto seco, a pH 3, y 0,6 meq/g de producto seco, a pH 7.

Alternativa 3: Polímero catiónico no hidrolizable para mejorar la eficiencia de la fécula en una solución acuosa de copolímero no termoestable de poliamidoamina-epiclorhidrina. La viscosidad del polímero es 45 mPa·s al 25% de concentración; la densidad de carga es 4,2 meq/g de producto seco, a pH 4.

El polímero de retención es la poliacrilamida catiónica comercial Fennopol K 3400 R (Kemira Oyj). El producto es un polvo seco, que se disuelve a una concentración del 0,5% mezclando el polvo con agua y agitando la solución durante 1 h a 25°C.

Caracterización de la pasta papelera y del agua de elaboración

El pH, la conductividad, la turbidez, la carga y la demanda de oxígeno químico de muestras de la pasta papelera y el agua de elaboración son caracterizados usando las mediciones y los dispositivos definidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Mediciones y dispositivos usados para la caracterización de la pasta papelera y el agua de elaboración.

Medición	**Dispositivo**
pH	Knick Portamess, Van London-pHoenix Company, Texas, EE. UU.
Conductividad	Knick Portamess, Van London-pHoenix Company, Texas, EE. UU.
Turbidez	WTW Turb 555 IR, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, Alemania
Carga	Mütek PCD 03, BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania
Demanda de oxígeno químico (COD)	DR Lange Lasa 100, Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Alemania

El potencial zeta para las muestras de pasta papelera y el agua de elaboración se mide como sigue: Se diluyen muestras de pulpa para las mediciones del potencial zeta hasta una consistencia de aproximadamente el 1% con filtrado claro de agua de elaboración de la máquina papelera. El potencial zeta se determina usando el dispositivo Mütek SZP-06 System Zeta Potential (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania). Este dispositivo aplica un vacío para extraer pulpa contra un tamiz y forma una almohadilla de finos y fibras entre dos electrodos. Un vacío intermitente provoca que la fase acuosa oscile atravesando el tapón, desprendiendo así los contraiones y generando un potencial de flujo. El potencial zeta se calcula usando el potencial medido de flujo, la conductividad y la diferencia de presión. El tiempo de tratamiento químico, antes de cada medición, se obtuvo en 5 min.

El contenido en finos de la pasta papelera se mide empleando un Dynamic Drainage Jar, DDJ (Paper Research Materials, Inc., Seattle, Washington, EE. UU.), con un tamiz de malla 60M, que tiene agujeros de tamiz con un diámetro de 210 µm. La consistencia de la pasta papelera es de aproximadamente el 1% y el volumen de la suspensión espesa de pasta papelera es 500 ml en el experimento con el DDJ. La velocidad de agitación es de 1000 rpm, y la agitación comienza 45 s antes del drenaje. Después de secar, se filtran y pesan 100 g del material tamizado.

En la Tabla 2 se dan las características de la pasta para papel SC empleada en el estudio. La pasta para papel SC comprende aproximadamente un 75% de pulpa de madera molida y aproximadamente un 25% de pulpa kraft de fibras largas.

Tabla 2. Características de la pasta para papel SC empleada en los Ejemplos.

Pasta para papel SC	**Pasta papelera en la cubeta de mezcla**	**Filtrado claro**	**Agua blanca**
pH	7,1	7,6	7,8
Turbidez (NTU)	95	21	23

Pasta para papel SC	Pasta papelera en la cubeta de mezcla	Filtrado claro	Agua blanca
Conductividad del filtrado (µS/cm)	2270	1700	2000
Carga (µeq/l)	-43,9	-50	-41,1
Potencial zeta (mV)	-18,7	-	-
Consistencia (g/l)	33,8	-	-
Contenido en cenizas (%)	18,3	-	-
COD (mg/l)	1512	1199	1252
Contenido en finos (%) (tamiz 60M)	49	-	-

Fabricación de hojas y ensayo de las mismas

Se forman hojas de papel SC con un formador de banda móvil (MBF), mostrado en la Figura 2. El MBF es un formador de hojas controlado por PC que utiliza un tamiz real de máquina papelera. El drenaje se produce debido a la succión intermitente. El propio tamiz 1 es inmóvil, y se dispone una banda móvil perforada 2 debajo del tamiz 1 que genera un efecto de succión similar a los que se producen en una sección de tamiz de una máquina papelera. El MBF forma una sola hoja 3 en lugar de una banda continua de papel. La suspensión de la pasta papelera es añadida a una vasija 4 de mezcla con el mezclador 5 y mezclada con materiales de carga y productos químicos de retención. El drenaje comienza cuando se aparta la lámina 6 de drenaje y la suspensión de la pasta papelera entra en contacto con el tamiz 1. La banda móvil 2 elimina el agua del tamiz 1 y la caja 7 de vacío genera una succión que se transmite intermitentemente al tamiz 1 cuando los agujeros de la banda móvil 2 pasan por el tamiz.

El tipo de tamiz empleado en el estudio es el tamiz de dos capas DL2874, con una permeabilidad al aire de 5100 $m^3/(m^2h)$. El vacío es de 29 kPa; la velocidad de agitación 2000 rpm, y el tiempo de agitación 40 s.

La pasta papelera en la cubeta de mezcla es diluida hasta una consistencia de 4,6 g/l con un filtrado claro de la máquina papelera. La fécula catiónica y la composición polimérica son añadidas a la pasta papelera diluida 3 min antes de que se añadan 290 ml de la pasta papelera diluida y 290 ml de agua blanca a la vasija de mezcla del MBF, en el que la mezcla de pasta papelera se mantiene en mezcla constante. Se añade material de carga, que comprende arcilla y carbonato cálcico molido, en una proporción de 50:50, 20 s antes del drenaje. La consistencia es de 6,4 g/l después de la adición del material de carga. El polímero de retención es añadido 10 s antes del drenaje. El mezclado se detiene aproximadamente 5 s antes del drenaje. Después de la formación de las hojas, las hojas son secadas 2 min con un secador de placa calefactora (Lorentzen & Wettre). Después del secado, las hojas son preacondicionadas durante 24 h a 23°C a una humedad relativa del 50%.

Las hojas de papel SC son calandradas una vez por ambas caras antes del ensayo del papel con una presión de la línea de contacto entre rodillos de 150 kN/m y una temperatura de 80°C.

Las propiedades de las hojas de papel son medidas usando los métodos y los dispositivos dados en conocer en la Tabla 3. La resistencia inicial de la banda continua en mojado se determina a partir de láminas de papel fino sin secar con un contenido en cenizas de aproximadamente el 25%. Las hojas son prensadas 5 min a una presión de 450 kPa (4,5 bares), y la resistencia a la tracción en mojado es medida inmediatamente después del prensado.

Tabla 3. Métodos y dispositivos usados para medir las propiedades de las hojas de papel.

Medición	Estándar, Dispositivo
Gramaje	ISO 536, Mettler Toledo
Contenido en cenizas	ISO 1762, Precisa PrepAsh 229
Resistencia a la tracción	ISO 1924-3, máquina Lorentzen & Wettre para pruebas de tracción
Cohesión de Scott	T 569, máquina Huygen para pruebas de cohesión interna

Resultados

Una línea se ajusta a los resultados obtenidos. De la línea es posible leer valores comparables de resistencia a la tracción y un consumo del polímero de retención al nivel de retención estándar del 78,2% y a un gramaje estándar de 80,8 g/m^2. El contenido en cenizas de las hojas producidas es del 36±1%. La dosificación de fécula, de la composición polimérica y del polímero de retención está dada con respecto al papel producido. El ensayo 0 se lleva a cabo sin ninguna adición de fécula ni de composición polimérica.

En la Tabla 4 se dan los resultados para hojas de papel que comprenden diferentes cantidades de fécula y diversas composiciones poliméricas.

Tabla 4. Resultados para el ejemplo 1.

Sistema	Índice de tracción, Nm/g	Índice de absorción de la energía de tracción, J/kg	Cohesión de Scott, J/m^2	Consumo del polímero de retención, g/t
Ensayo 0	10,3	85	131	280
Fécula catiónica, 6,4 kg/t	10,3	94	132	223
Alternativa 1, 29 g/t + fécula catiónica, 6,4 kg/t	10,8	101	140	181
Alternativa 1, 58 g/t + fécula catiónica, 6,4 kg/t	10,9	104	138	190
Alternativa 2, 256 g/t + fécula catiónica, 6,4 kg/t	11,4	111	133	153
Alternativa 2, 1,6 kg/t + fécula catiónica, 6,4 kg/t	10,9	106	137	154
Alternativa 3, 320 g/t + fécula catiónica, 6,4 kg/t	10,8	102	133	170
Alternativa 3, 1,6 kg/t + fécula catiónica, 6,4 kg/t	10,3	85	139	191

Ejemplo 2

Estabilidad hidrolítica de las poliacrilamidas anfóteras

Se somete a ensayo la estabilidad hidrolítica de las poliacrilamidas anfóteras a 100°C. En el ensayo de estabilidad se usan poliacrilamidas anfóteras que contienen un monómero catiónico diferente en el polímero. Se usan los polímeros siguientes.

Polímero 1: Solución acuosa de copolímero de 85% molar de acrilamida, 10% molar de cloruro de acriloiloxietiltrimetilamonio (ADAM-Cl) y 5% molar de ácido acrílico.

Polímero 2: Solución acuosa de copolímero de 85% molar de acrilamida, 10% molar de cloruro de [3-(acriloilamino)propil] trimetilamonio (APTAC) y 5% molar de ácido acrílico.

Polímero 3: Solución acuosa de copolímero de 85% molar de acrilamida, 10% molar de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y 5% molar de ácido acrílico.

En la Tabla 5 se dan los valores medidos de las soluciones poliméricas.

Tabla 5. Propiedades de las soluciones poliméricas usadas en el Ejemplo 2.

Nº de polímero	Monómero catiónico	Sólidos secos (%)	Viscosidad (mPa·s)	pH	Carga, pH 3 (meq/g seco)	Carga, pH 7 (meq/g seco)
1	ADAM-Cl	19,8	10 500	3,9	1,20	0,55
2	APTAC	19,4	13 700	4,0	1,21	0,60
3	DADMAC	20,0	5 200	3,8	1,24	0,60

Los polímeros son diluidos, en primer lugar, con 100 mmol/l de tampón de fosfato potásico, pH 7,4, y luego, además, con agua, de forma que la concentración de las soluciones poliméricas sea el 1,00% y la concentración del fosfato potásico sea 50 mmol/l. El pH de cada solución se mide a 25°C. Las soluciones se mantienen en botellas selladas en autoclave durante 24 horas a 100°C. A continuación, las botellas son enfriadas y el pH se mide a 25°C. Las densidades de carga de los polímeros son determinadas mediante un detector de carga de partículas Mütek PDC 03 pH (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania) equipado con una unidad tituladora Mütek PCD Titrator Three (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania), usando 0,001 M de PES-Na como polímero titrante para polímeros catiónicos netos y 0,001 N de poli-DADMAC como polímero titrante para polímeros aniónicos netos, estando suministrados ambos polímeros titrantes por BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania. Las densidades de carga se determinan a pH 3. La Tabla 6 da los resultados.

Tabla 6. Resultados de los experimentos de estabilidad hidrolítica de las poliacrilamidas anfóteras.

Nº de polímero	Monómero catiónico	pH antes de 24 h a 100°C	pH después de 24 h a 100°C	Carga, pH 3 (meq/g seco)
1	ADAM-Cl	7,4	7,2	-0,15
2	APTAC	7,3	7,3	1,20

Nº de polímero	Monómero catiónico	pH antes de 24 h a 100°C	pH después de 24 h a 100°C	Carga, pH 3 (meq/g seco)
3	DADMAC	7,3	7,3	1,22

Los resultados demuestran que la poliacrilamida anfótera que contiene ADAM-CI como monómero catiónico pierde completamente su carga catiónica en condiciones comparables a las condiciones imperantes durante la cocción de la fécula. Las poliacrilamidas anfóteras que contienen APTAC o DADMAC como monómero catiónico no muestran ningún cambio significativo en su carga catiónica.

Ejemplo 3

Estabilidad hidrolítica del polímero catiónico de dispersión

La estabilidad hidrolítica del polímero catiónico de dispersión es sometida a ensayo a 100°C. El polímero de dispersión es el siguiente:

El polímero catiónico de dispersión corresponde a la Alternativa 1 en el Ejemplo 1.

El polímero de dispersión es diluido, en primer lugar, con 100 mmol/l de tampón de fosfato potásico, pH 7,4, y luego, además, con agua, de forma que la concentración de la solución polimérica sea el 1,00% y la concentración del fosfato potásico sea 50 mmol/l. Se obtiene una solución transparente clara. El pH de cada solución se mide a 25°C, pH 7,3. La solución se mantiene en una botella sellada en autoclave durante 24 horas a 100°C. Se forma un grumo de gel en el fondo de la botella de autoclave durante el tiempo de almacenamiento a 100°C. A continuación, la botella es enfriada y el pH se mide a 25°C. El pH es 7,2. El pH de la mezcla es ajustado a 2,9 con ácido clorhídrico y la mezcla es mezclada durante 10 min con un agitador magnético. El grumo se disuelve durante el periodo de agitación. La densidad de carga del polímero es determinada mediante un detector de carga de partículas Mütek PDC 03 pH (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania) equipado con una unidad tituladora Mütek PCD Titrator Three (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania), usando 0,001 M de PES-Na como polímero titrante para el polímero catiónico neto, polímero titrante suministrado por BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania. La densidad de carga es 4,33 meq/g de material seco a pH 2,9.

La densidad de carga del polímero de dispersión disminuye 0,19 meq/g durante el calentamiento. La disminución demuestra que parte de los grupos catiónicos del polímero de dispersión se hidroliza durante el calentamiento, por lo que el polímero catiónico de dispersión se transforma en un polímero anfótero de dispersión. La formación del polímero anfótero puede ser observada por la formación del grumo de gel y, luego, por la disolución del grumo a pH 2,9. La razón de la formación del grumo es la formación de un complejo de múltiples iones de grupos catiónicos de poli-DADMAC y grupos aniónicos de poliacrilamida hidrolizada. La disolución del grumo es consecuencia de la ruptura del complejo de múltiples iones cuando los aniones de ácido carboxílico formados se vuelven no iónicos a pH 2,9. La anfotericidad puede ser de solo aproximadamente un 4% molar de cargas catiónicas.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema agente de fabricación de papel en forma líquida que comprende:

(i) una solución de fécula catiónica, preparada cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso, y

(ii) una composición polimérica que tiene grupos aniónicos y catiónicos y que tiene una carga catiónica neta > 0,1 meq/g, preferentemente > 0,5 meq/g, a pH 7, comprendiendo la composición polimérica un constituyente c), u originándose a partir del mismo, en el que

el constituyente c) contiene un tercer polímero, que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos al copolímero,

añadiéndose el constituyente c) a uno de los componentes de la mezcla de féculas o a la mezcla de féculas antes de la cocción de la mezcla de féculas.

2. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el constituyente c) es añadido antes de la cocción de la mezcla de féculas y parte de los grupos catiónicos hidrolíticamente inestables se hidrolizan formando grupos aniónicos durante la cocción.

3. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 o 2 **caracterizado** porque los grupos catiónicos hidrolíticamente inestables se originan de monómeros seleccionados del grupo constituido por acrilato 2-(dimetilamino)etílico, cloruro de [2-(acriloiloxi)etil] trimetilamonio, metacrilato 2-dimetilaminoetílico y cloruro de [2-(metacriloiloxi)etil] trimetilamonio.

4. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 2 **caracterizado** porque el polímero del constituyente c) es un polímero de dispersión que se obtiene polimerizando poliacrilamida catiónica dentro de una matriz coagulante orgánica.

5. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el tercer polímero del constituyente c) comprende tanto grupos catiónicos hidrolíticamente inestables como grupos catiónicos hidrolíticamente estables.

6. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 5 **caracterizado** porque el constituyente c) es una mezcla de:

– al menos un primer tercer polímero, que comprende grupos catiónicos hidrolíticamente inestables, y

– al menos un segundo tercer polímero, que comprende grupos catiónicos hidrolíticamente estables.

7. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la composición polimérica tiene una carga neta de 0,5 - 5,5 meq/g, preferentemente 1-1,5 meq/g, a pH 7.

8. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende una composición polimérica en una cantidad del 0,1 - 50% en peso, preferentemente del 0,1 - 30% en peso, más preferentemente del 0,2-15% en peso, calculada de la cantidad total de fécula.

9. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la composición polimérica comprende un 10-95% en peso, preferentemente un 15-90% en peso, mas preferentemente un 20 - 80% en peso, aún más preferentemente un 25 - 75% en peso, de unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, calculado del peso seco total de la composición polimérica.

10. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el componente de fécula en la mezcla de féculas tiene

– un contenido de amilopectina en el intervalo del 65 - 90%, preferentemente del 70 - 85%, y

– un contenido de amilosa en el intervalo del 10-35%, preferentemente del 15-30%.

11. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque al menos un 70% en peso de las unidades de fécula del componente de fécula en la mezcla de féculas tiene un peso molecular medio (MW) por encima de 20.000.000 g/mol, preferentemente 50.000.000 g/mol, más preferentemente de 100.000.000 g/mol.

12. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el componente de fécula en la mezcla de féculas tiene un grado de sustitución (DS) en el intervalo de 0,01 - 0,20, preferentemente de 0,01 - 0,1, más preferentemente de 0,015 - 0,06.

13. Un sistema agente de fabricación de papel según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el componente de fécula tiene una densidad de carga de 0,06 - 1,0 meq/g, preferentemente de 0,06 - 0,56 meq/g, más preferentemente de 0,09 - 0,35 meq/g.

14. Un sistema agente de fabricación de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13 en la fabricación de papel o la fabricación de cartón para aumentar la retención de almidón en la banda continua formada.

15. Un método para fabricar un sistema agente de fabricación de papel en forma líquida que comprende:

(i) preparar una solución de fécula catiónica cociendo una mezcla de féculas que comprende un componente de fécula y un componente acuoso, y

(ii) obtener una composición polimérica que tiene grupos aniónicos y catiónicos y que tiene una carga neta > 0,1 meq/g, preferentemente > 0,5 meq/g, a pH 7, comprendiendo la composición polimérica un constituyente c), u originándose a partir del mismo, en el que

el constituyente c) contiene un tercer polímero, que comprende un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida, así como grupos catiónicos hidrolíticamente inestables unidos al copolímero

añadiéndose el constituyente c) a uno de los componentes de la mezcla de féculas o a la mezcla de féculas antes de la cocción de la mezcla de féculas.

16. Un método según la reivindicación 15 **caracterizado** porque el sistema agente de fabricación de papel es añadido a la pasta papelera antes de la formación de la banda continua de papel o cartón, preferentemente a pulpa espesa que tenga una consistencia de al menos 20 g/l, preferentemente de más de 25 g/l, más preferentemente de más de 30 g/l.

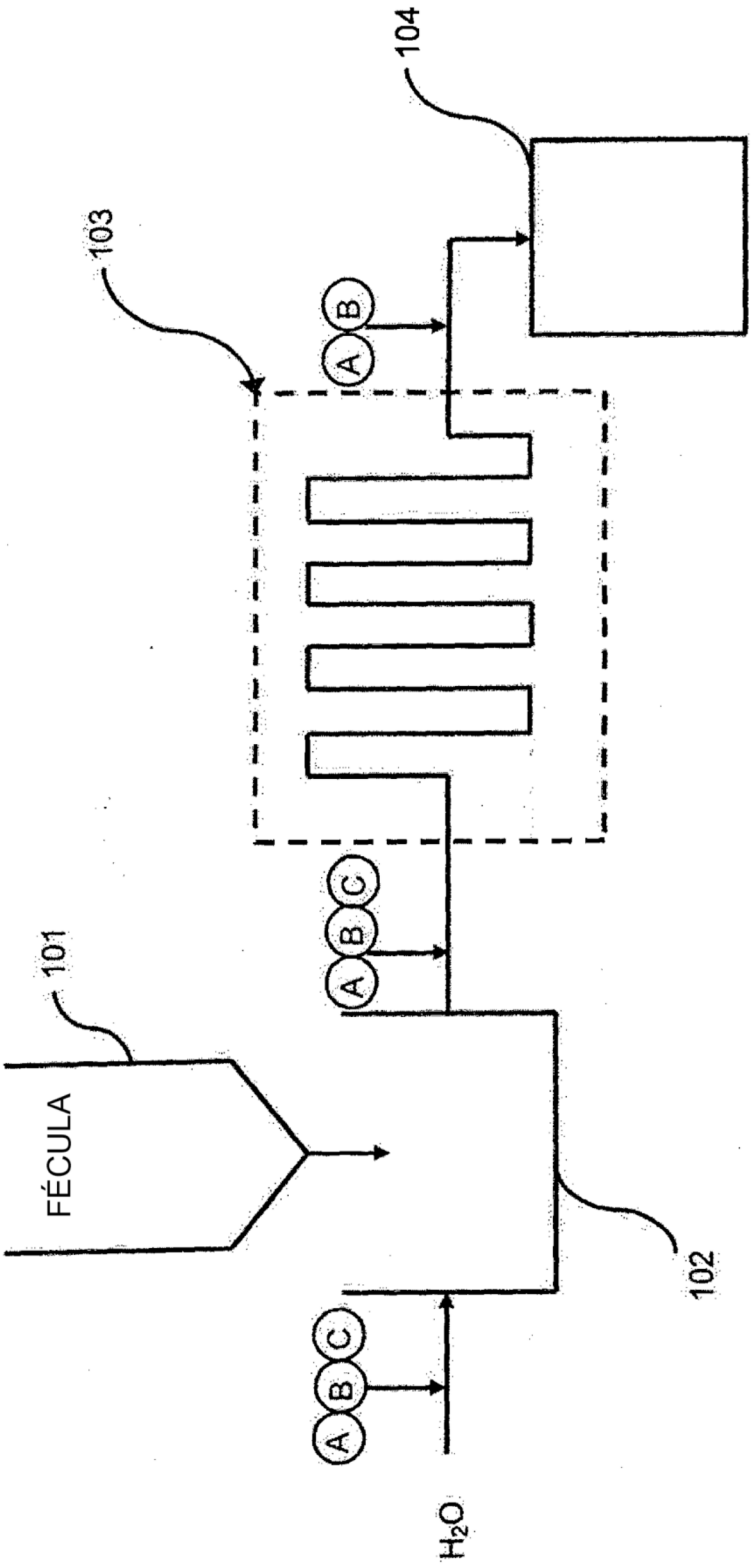

FIG. 1

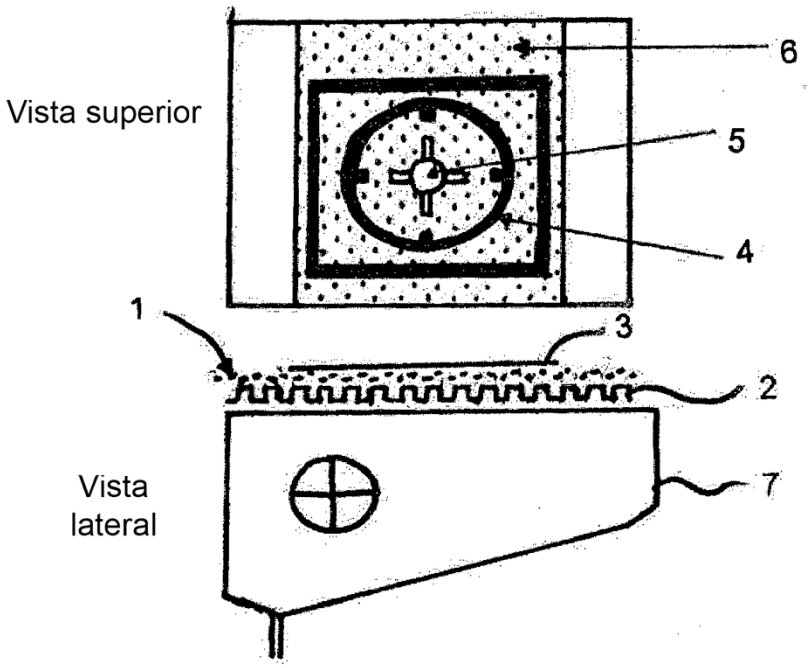

Fig. 2