

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 544**

51 Int. Cl.:

D21H 27/30 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 17/63 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2016** E 16170565 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** EP 3246466

54 Título: **Método y sistema de tratamiento para la fabricación de papel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BISBAL, JOSEP LLUIS;
SANTOS, DANIEL NUNO DA RITA y
HIETANIEMI, MATTI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 667 544 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 y sistema de tratamiento para la fabricación de papel

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de papel de acuerdo con el preámbulo de las reivindicaciones independientes adjuntas.

5 Se puede mejorar el proceso de fabricación de papel, así como las propiedades del papel producido, por adición de diversos productos químicos a la suspensión de fibras antes de la formación de la hoja continua de papel y/o por adición de composiciones superficiales sobre la hoja continua de papel formada. Por ejemplo, se usan diferentes productos químicos, que se añaden a la suspensión de fibras antes de la formación de la hoja continua de papel, para ayudar a la retención de partículas de carga sobre la hoja continua de papel, así como para mejorar el drenaje
10 de agua de la hoja continua. Sin embargo, se ha observado que, a pesar de la adición de productos químicos, la distribución de las partículas de carga en la hoja continua de papel formada puede no ser uniforme, incluso aunque la retención obtenida de las partículas de carga pueda ser buena. Una distribución no uniforme de las partículas de carga puede originar problemas en el tratamiento posterior de la superficie o deteriorar la calidad óptica y/o visual del papel producido y/o sus propiedades de impresión. Además, una distribución no uniforme de las partículas de
15 carga puede disminuir la resistencia en la dirección Z., es decir, la fuerza de unión Scott, del papel formado.

Como las cargas minerales inorgánicas son generalmente más económicas que las fibras, hay interés en incrementar la cantidad de cargas inorgánicas en las suspensiones de fibras para la fabricación de papel o cartón. Uno de los retos es incrementar el contenido de la carga en el papel para evitar el repelado de las partículas de carga inorgánicas del papel seco. Además, es difícil conseguir una distribución uniforme de la carga y, por lo tanto,
20 una resistencia alta en seco, como la resistencia a la tracción y la fuerza de unión Scott, cuando se incrementa el contenido de la carga en el papel.

Las propiedades del papel también pueden ser afectadas aplicando una composición superficial, como una composición de encolado superficial o de estucado, sobre la superficie de la hoja continua de papel después de secar ésta. La composición superficial aplicada cambia las propiedades del papel, como su porosidad o resistencia al arrancado. Sin embargo, a veces, se puede necesitar cantidades grandes de composición superficial para obtener el cambio deseado en una o varias propiedades. Esto puede ser problemático para el proceso e inviable económicamente.
25

El documento WO 2012/168204 describe un proceso para la producción de papel o cartón, en el que se introducen una o más cargas, uno o más polisacáridos aniónicos y uno o más agentes catiónicos en una zona de mezclado para formar una composición de carga. La composición de la carga se introduce en una suspensión de fibras
30 celulósicas o en un depósito de almacenamiento.

El documento WO 2016/034776 describe una composición de encolado, su uso y un método para la producción de papel, cartón o productos similares. La composición de encolado comprende almidón no iónico degradado y poli(acrilamida) aniónica. Se añade a la suspensión de fibras una primera composición de resistencia que comprende un agente catiónico, se transforma la suspensión de fibras en una hoja continua fibrosa y se seca la hoja continua hasta una sequedad de por lo menos 60%. La composición de encolado se añade sobre la superficie de la hoja
35 continua sea.

El documento WO 2016/027006 describe un agente de resistencia, su uso y un método para incrementar las propiedades de resistencia del papel. El agente de resistencia comprende un primer componente, que son fibras refinadas hasta un grado de refino mayor que 70°SR, y un segundo componente que es un polímero catiónico sintético con una densidad de carga de 0,1-2,5 meq/g.
40

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

Un objeto de la invención es proporcionar un método con el que se mejore la distribución uniforme de la carga en la
45 hoja continua de papel.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método que aumente el efecto obtenible con una composición superficial.

Otro objeto de la invención es un método que proporcione papel fino de alta calidad, especialmente con un contenido alto de carga.

50 Un objeto adicional de la invención es un método que reduzca el repelado de la hoja continua final de papel.

Estos objetos se consiguen con la invención que tiene las características presentadas más adelante en las partes caracterizadoras de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes se describen algunas realizaciones preferibles. Todas las realizaciones descritas y ventajas se aplican al sistema de tratamiento y al

método de acuerdo con la presente invención, cuando sean aplicables, incluso aunque no se especifiquen así explícitamente.

5 En un método típico para la fabricación de papel o la capa superficial de un cartón de varias capas a partir de una suspensión de fibras, en la que por lo menos el 90% en peso de las fibras se obtienen mediante un proceso de desfibrado químico, un proceso de desfibrado químico-termomecánico y/o un proceso de desfibrado de materiales de desecho de oficinas destintados, la suspensión de fibras comprende además partículas minerales inorgánicas y almidón catiónico, comprendiendo el método:

- 10 - incorporar a la suspensión de fibras un copolímero catiónico formado de acrilamida y monómeros catiónicos y dejar que interactúe por floculación con por lo menos algunos de los citados componentes de la suspensión de fibras,
- añadir a la suspensión de fibras un copolímero aniónico formado de acrilamida y más de 30% en moles de monómeros aniónicos,
- transformar la suspensión de fibras en una hoja continua de papel y secar ésta hasta una sequedad de por lo menos 80%, y
- 15 - aplicar sobre la superficie de la hoja continua una composición superficial acuosa que comprenda un aglutinante polimérico.

20 El sistema típico de tratamiento para la fabricación de papel o la capa superficial de un cartón de varias capas a partir de una suspensión de fibras, en la que por lo menos el 90% en peso de las fibras se obtienen mediante un proceso de desfibrado químico, un proceso de desfibrado químico-termomecánico y/o un proceso de desfibrado de materiales de desecho de oficinas destintados, comprende

- un componente en suspensión, que se incorpora a la suspensión de fibras y comprende por lo menos lo siguiente:
 - (a) almidón catiónico, que se incorpora a la suspensión de fibras,
 - (b) un copolímero catiónico de acrilamida y monómeros catiónicos,
 - 25 (c) un copolímero aniónico de acrilamida y más de 30% en moles de monómeros aniónicos; y
- un componente superficial, que se aplica sobre la superficie del papel y comprende una composición superficial acuosa que comprende un aglutinante polimérico.

30 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que usando la presente invención es posible producir papel fino de alta calidad, especialmente con un contenido alto de carga. Se ha observado que las partículas de la carga se distribuyen más uniformemente por la sección transversal de la hoja continua de papel, lo cual mejora las propiedades ópticas del papel final. Además, se ha observado una unión intensificada de las partículas de la carga al papel base, por lo que las partículas de la carga situadas en la proximidad de la superficie del papel no se separan. De esta manera se evita o reduce la formación de zonas vacías o no uniformes en la superficie del papel. La ausencia de zonas vacías origina un menor consumo y una distribución uniforme de la composición superficial. Esto significa que se mejora claramente el comportamiento de la composición superficial por lo que la misma cantidad aplicada de la composición superficial mejora las propiedades de resistencia o una cantidad aplicada menor de la composición superficial proporciona propiedades de resistencia convencionales. Además, un repelado bajo es beneficioso en procesos de impresión y copiado y proporciona mejor calidad de impresión.

40 Sin desear estar ligado por ninguna teoría, se supone que el copolímero aniónico de acrilamida, que tiene alta anionicidad, proporciona una interacción mayor con los componentes catiónicos presentes en la suspensión de fibras. El almidón catiónico presente en la suspensión de fibras se une a las fibras y/o estabiliza la emulsión opcional de encolado interno. Los flóculos formados son relativamente pequeños, lo cual mejora su unión a las fibras en suspensión presentes. Se supone que la unión mejorada de los flóculos de la carga a las fibras mejora también la distribución uniforme de la carga, así como reduce el repelado en el papel final. Los flóculos pueden tener un tamaño medio en el drenaje menor que 60 μm , preferiblemente menor que 40 μm , determinado mediante medición de reflectancia de rayos de luz focalizados. Se ha observado que la floculación de sólo partículas de carga junto o con finos no es necesariamente suficiente para obtener una distribución uniforme de la carga y una unión suficiente para evitar el repelado de la carga. Ahora se ha descubierto que los flóculos de la carga podrían estar floculados y/o unidos con fibras. La presente invención proporciona, por lo tanto, una composición en suspensión, que permite una buena interacción entre el copolímero aniónico de acrilamida y los constituyentes catiónicos, es decir, entre el almidón catiónico y el copolímero catiónico de acrilamida. Se puede intensificar la interacción optimizando la cantidad de los grupos aniónicos, es decir, los monómeros aniónicos, en el copolímero aniónico de acrilamida. En conjunto, la invención proporciona una retención mejorada de la carga, almidón y/o agente de encolado interno, formación de flóculos homogéneos, así como una distribución uniforme de los flóculos y carga retenidos. La

floculación controlada y la unión eficaz con fibras tienen también un efecto positivo sobre la resistencia y porosidad del papel formado y, por lo tanto, sobre la reducción de repelado obtenible con la composición superficial.

5 La suspensión de fibras, a partir de la cual se fabrica el papel, puede comprender fibras lignocelulósicas de las que por lo menos el 90% en peso, preferiblemente por lo menos el 95% en peso, se obtienen mediante un proceso de desfibrado químico y/o un proceso de desfibrado químico-termomecánico (CTMP) y/o un proceso de desfibrado de materiales de desecho de oficinas destintados, porcentajes calculados sobre la cantidad total de material fibroso presente en la suspensión de fibras. Se prefieren las fibras fabricadas mediante un proceso químico o CTMP, porque se puede minimizar la cantidad de finos y/o residuos aniónicos.

10 La suspensión de fibras comprende además partículas minerales inorgánicas. La cantidad de partículas minerales inorgánicas presentes en la suspensión de fibras es tal que proporciona un contenido de cenizas de por lo menos 8% en peso, preferiblemente de por lo menos 15% en peso, más preferiblemente de por lo menos 22% en peso. Para la medición del contenido de cenizas se usa la norma ISO 1762, temperatura 525°C. Las partículas minerales inorgánicas se pueden seleccionar de carbonato cálcico molido, carbonato cálcico precipitado, talco, caolín, dióxido de titanio o cualquier mezcla de estos, preferiblemente carbonato cálcico precipitado, talco, caolín o cualquier mezcla de estos, más preferiblemente carbonato cálcico precipitado. Preferiblemente una parte de las partículas inorgánicas presentes en la suspensión de fibras tiene una carga superficial catiónica, que intensifica su interacción con la poliacrilamida aniónica que tiene una carga aniónica relativamente alta.

15 Para el papel de impresión y/o escritura se prefiere el carbonato cálcico precipitado debido a su opacidad, dispersión de la luz y buenas propiedades de impresión. Sin embargo, se conoce que el carbonato cálcico precipitado usado como carga puede reducir las propiedades de resistencia del papel y hacer más problemático el encolado interno y/o superficial. Actualmente estos inconvenientes pueden ser reducidos eficazmente por la presente invención.

20 Por lo menos una parte o todas las partículas minerales inorgánicas pueden ser añadidas a la suspensión de fibras como partículas de carga. Esto significa que la suspensión de fibras está exenta de partículas minerales de carga antes de su adición. Alternativamente, todas, o además de por lo menos una parte, las partículas minerales inorgánicas pueden proceder de los rotos de fabricación, que se desfibran en húmedo para obtener la suspensión de fibras, o las partículas pueden proceder de un proceso de desfibrado de material de desecho de oficinas destintados. En este caso, las partículas de carga no se añaden por separado a la suspensión de fibras sino que están presentes inherentemente procedentes del desfibrado de los rotos de fabricación. De acuerdo con una realización preferible, una parte de las partículas minerales de carga se añaden a la suspensión de fibras y una parte, típicamente una parte menor, proceden de rotos de fabricación desfibrados de nuevo y/o de un proceso de desfibrado de material de desecho de oficinas destintados.

25 Los constituyentes individuales de los componentes de la suspensión de fibras, es decir, el almidón catiónico, copolímero catiónico de acrilamida y copolímero aniónico de acrilamida, que serán descritos con más detalle más adelante, preferiblemente se pueden añadir o incorporar a la suspensión de fibras por separado e individualmente entre sí y preferiblemente en localizaciones diferentes del proceso. Alternativamente, los constituyentes catiónicos de los componentes en suspensión, es decir, el almidón catiónico y el copolímero catiónico de acrilamida, se pueden añadir por separado pero simultáneamente en la misma localización del proceso o en forma de mezcla. Los constituyentes catiónicos se añaden por separado del constituyente aniónico, es decir, del copolímero aniónico de acrilamida.

30 En general, el almidón catiónico se puede añadir en una cantidad de 1-20 kg/t, preferiblemente de 3-13 kg/t, más preferiblemente de 5-10 kg/t, y/o el copolímero catiónico se puede añadir en una cantidad de 30-1.000 g/t, preferiblemente de 100-500 g/t, más preferiblemente de 150-250 g/t, y/o el copolímero aniónico de acrilamida se puede añadir en una cantidad de 20-500 g/t, preferiblemente de 30-100 g/t, más preferiblemente de 50-75 g/t. Se ha observado que la adición de estas cantidades proporciona buenos efectos con respecto a la distribución de la carga así como en la aplicación de la composición superficial. Por ejemplo, una cantidad mayor de almidón catiónico puede originar menor drenaje.

35 En el presente contexto, todas las cantidades dadas como kg/t se refieren a kg/tonelada de pasta, es decir, kg/tonelada de suspensión de fibras, calculadas a partir del caudal y consistencia de la suspensión de fibras.

40 La suspensión de fibras comprende almidón catiónico, que preferiblemente se incorpora a la suspensión de fibras antes de la incorporación o adición del copolímero catiónico de acrilamida, que se describe con más detalle en el texto más adelante. El almidón catiónico se puede incorporar principal o esencialmente a la suspensión de fibras como agente de encolado interno. Se especula que el almidón catiónico interacciona con la superficie de las fibras cargada negativamente. El almidón catiónico comprende grupos catiónicos, como grupos amonio cuaternario. El grado de sustitución (DC), que indica el número de grupos catiónicos presentes en el almidón por unidad de glucosa, puede estar en el intervalo de 0,025-0,05, preferiblemente en el intervalo de 0,03-0,04. Se ha observado que este grado de sustitución proporciona una cationicidad que permite una interacción suficiente y adecuada entre el almidón catiónico y el copolímero aniónico de acrilamida. El almidón catiónico que se puede usar en la invención puede ser cualquier almidón no degradado adecuado, preferiblemente almidón de patata, maíz o tapioca.

Además, a la suspensión de fibras se incorpora un copolímero catiónico formado de acrilamida y monómeros catiónicos, preferiblemente después del almidón catiónico. Se deja que el copolímero catiónico interaccione por floculación con por lo menos algunos de los componentes de la suspensión de fibras, especialmente con las partículas de la carga.

- 5 Los flóculos formados son relativamente pequeños, lo cual mejora su unión a las fibras presentes en la suspensión. Se supone que la mejor unión de los flóculos de la carga a las fibras mejora también la distribución uniforme de la carga así como reduce el repelado del papel final. Los flóculos pueden tener un tamaño en el drenaje menor que 60 μm , preferiblemente menor que 40 μm , determinado mediante medición de reflectancia de haces de luz focalizados.

- 10 El copolímero catiónico de acrilamida puede ser un copolímero de acrilamida y por lo menos un monómero catiónico seleccionado de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAM), cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl), bencilcloruro de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, dimetilsulfato de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (MADAM), cloruro de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio (MADAM-Cl), dimetilsulfato de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio (APTAC) y cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC). Preferiblemente el monómero catiónico se puede seleccionar de
- 15 cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl), cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio (APTAC) y cloruro de [3-metacrililoilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC). Más preferiblemente el monómero catiónico es cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl).

- 20 El copolímero catiónico de acrilamida puede comprender por lo menos 4% en moles, preferiblemente 4-15% en moles, más preferiblemente 5-11% en moles, aún más preferiblemente 7-10% en moles, de unidades estructurales procedentes de monómeros catiónicos. La cantidad definida de monómeros catiónicos proporciona el polímero o las micropartículas opcionales de bentonita, y mejora su retención y distribución en la hoja continua de papel formada.

- 25 Preferiblemente el copolímero catiónico de acrilamida se añade a la suspensión de fibras después de la incorporación de almidón catiónico a la suspensión de fibras. Además, preferiblemente el copolímero catiónico de acrilamida se añade a la suspensión de fibras antes de la adición de un copolímero aniónico de acrilamida y de las micropartículas opcionales de bentonita descritas más adelante en este texto. De esta manera, se pueden optimizar el efecto intensificador de la resistencia del almidón catiónico y el efecto desgastador del copolímero aniónico de acrilamida y de las micropartículas opcionales de bentonita, así como la retención de las cargas.

- 30 A la suspensión de fibras se añade un copolímero aniónico formado de acrilamida y más de 30% en moles de monómeros aniónicos, preferiblemente después de la adición del copolímero catiónico. El copolímero aniónico que es adecuado para usarlo en la presente invención comprende una cantidad mayor de unidades estructurales procedentes de monómeros aniónicos que un copolímero convencional. Se supone que también el copolímero aniónico intensifica la retención de las cargas y posiblemente también la retención del almidón catiónico en la hoja continua de papel que se forma a partir de la suspensión de fibras.

- 35 El copolímero aniónico de acrilamida puede comprender más de 40% en moles o por lo menos 50% en moles de unidades estructurales procedentes de monómeros aniónicos. Un intervalo preferido de la cantidad de los monómeros aniónicos es 45-70% en moles, más preferiblemente 50-65% en moles. La anionicidad que así se obtiene proporciona una interacción eficaz con los constituyentes catiónicos del sistema de tratamiento, como almidón catiónico y/o agente sintético opcional de encolado interno.

- 40 El copolímero aniónico de acrilamida puede ser un copolímero de acrilamida y por lo menos un ácido mono- o dicarboxílico insaturado, como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o cualquier sal de estos ácidos.

- 45 El copolímero aniónico de acrilamida puede tener una viscosidad intrínseca en el intervalo de 1,3-15 dl/g. La viscosidad intrínseca se mide de cualquier manera conocida en NaCl 1N y tampón fosfato 20 mM, pH 7,5, a 25°C usando un viscosímetro capilar Ubbelohde. La capilaridad seleccionada es apropiada y, en las mediciones de esta solicitud, se usó un viscosímetro capilar Ubbelohde con una constante $K = 0,005228$. Se supone que la viscosidad intrínseca es indicativa del peso molecular del polímero, incluso si el posible entrecruzamiento puede influir en el valor obtenido de la viscosidad intrínseca. El peso molecular medio ponderal (MW) puede ser, por ejemplo, 3.000.000-20.000.000 g/mol. En general, la viscosidad intrínseca definida proporciona ventajas en el proceso de fabricación del papel, a saber, buen drenaje y buena retención de las cargas, así como mejoras en las propiedades
- 50 del papel final, como índice Cobb60 bajo y baja penetración dinámica de agua.

De acuerdo con una realización de la invención, el copolímero aniónico de acrilamida puede tener una viscosidad intrínseca en el intervalo de 1,3-3,5 dl/g. Se ha encontrado que esta viscosidad intrínseca proporciona un efecto mejor de encolado cuando el sistema de tratamiento comprende un agente sintético de encolado interno, como un anhídrido alquilsuccínico (ASA) o un dímero de alquiceteno (AKD), especialmente un ASA.

- 55 De acuerdo con otra realización de la invención, el copolímero aniónico de acrilamida puede tener una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5-10 dl/g. Se ha encontrado que esta viscosidad intrínseca proporciona mayor fuerza de unión Scott, es decir, mayor resistencia interna del papel final obtenido.

La reología del copolímero aniónico entrecruzado de acrilamida puede ser definida usando un factor de humectación $tg(\delta)$, que describe propiedades viscoelásticas de polímeros entrecruzados. Las propiedades reológicas pueden estar influenciadas por el entrecruzamiento, que afecta a la estructura tridimensional y, por lo tanto, al comportamiento del copolímero aniónico de acrilamida. El valor de $tg(\delta)$ se determina de la manera siguiente: se disuelve una muestra del polímero en agua desionizada hasta una concentración de 1,5% en peso. La muestra se mezcla en un tambor giratorio durante 2 horas, después de lo cual se trata con ultrasonidos durante 15 minutos y se deja en reposo durante por lo menos una noche antes de realizar el análisis reológico empleando un reómetro Anton Paar MCR 301 equipado con geometría de placa-placa, en un diámetro de 50 mm, con un hueco intermedio de 1 mm. El volumen de la muestra es 4 ml para las mediciones en modo de oscilación. Se controla la temperatura por la placa peltier del dispositivo y se mantiene a $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Se fija la amplitud en 0,5 mrad en base al comportamiento de la muestra durante un barrido de la amplitud. Se obtiene el factor de humectación $tg(\delta)$ de la solución del polímero midiendo un barrido de la frecuencia empleando el desplazamiento angular antes citado de 0,5 mrad barriendo de 0,005 a 5 Hz con una inclinación de 12 puntos de medición por decena. Se anotan el módulo elástico y el módulo de pérdida (G' y G'') y se usan para calcular el factor de humectación de la muestra de polímero, expresado como $tg(\delta)$. El valor de $tg(\delta)$ se determina a una frecuencia de 0,02 Hz. La determinación del valor de $tg(\delta)$ a una frecuencia menor no es adecuada para este tipo de muestras de polímero porque los resultados no son reproducibles a frecuencias menores. De acuerdo con una realización de la invención, el copolímero aniónico de acrilamida tiene un valor de $tg(\delta)$ en el intervalo de 0,5-2,5, preferiblemente de 0,8-1,8.

El copolímero aniónico de acrilamida puede ser un polímero en emulsión o un polímero en dispersión, prefiriéndose un polímero en emulsión. Actualmente se cree que el polímero en emulsión puede mantener su estructura tridimensional en la suspensión de fibras y proporcionar una interacción más eficaz con los diversos constituyentes del sistema de tratamiento.

El copolímero aniónico de acrilamida puede ser un copolímero aniónico entrecruzado. El agente de entrecruzamiento usado puede ser un monómero polifuncional, como metilbis(acrilamida), dimetacrilato de polietilenglicol, N-vinilacrilamida, etc. La cantidad de agente de entrecruzamiento usado puede ser 2-1000 ppm en moles, preferiblemente 4-300 ppm en moles, más preferiblemente 12-250 ppm en moles, en base al contenido inicial de monómero. Es posible controlar por entrecruzamiento la viscosidad intrínseca del copolímero aniónico, porque parece que el entrecruzamiento reduce la viscosidad intrínseca del copolímero. Se puede influir sobre la interacción del copolímero aniónico con los otros constituyentes del sistema de tratamiento y la suspensión de fibras seleccionando un grado adecuado de entrecruzamiento. El uso del copolímero aniónico entrecruzado puede mejorar los valores del índice Cobb60 del papel final obtenido.

Además, preferiblemente se pueden añadir micropartículas inorgánicas de bentonita a la suspensión de fibras. En este caso, el componente en suspensión del sistema de tratamiento comprende también, además de los otros constituyentes, micropartículas inorgánicas de bentonita. La adición de micropartículas de bentonita se puede realizar simultáneamente pero separadamente con el copolímero aniónico de acrilamida, preferiblemente después de la última etapa de cizallamiento mecánico antes de la caja de alimentación de la máquina de papel. Las micropartículas de bentonita se pueden añadir en una cantidad de 1,5-4 kg/t, preferiblemente de 2-3 kg/t. Las micropartículas de bentonita mejoran además la unión de partículas de carga floculadas a las fibras.

El componente en suspensión del sistema de tratamiento puede comprender además un agente sintético de encolado interno estabilizado con un polímero catiónico, preferiblemente con almidón catiónico. Esto significa que el almidón catiónico del componente en suspensión, que se añade por separado a la suspensión de fibras, se puede usar para estabilizar al agente sintético de encolado interno o, alternativamente, el almidón catiónico, que se añade junto con el agente sintético de encolado interno con fines de estabilización, forma un constituyente en el sistema de tratamiento. De acuerdo con una realización preferible de la invención, el agente sintético de encolado interno se estabiliza con almidón catiónico y el almidón catiónico se añade a la suspensión de fibras junto con el agente sintético de encolado interno. El agente sintético de encolado interno puede ser un anhídrido alquilsuccínico (ASA) o un dímero de alquilceteno (AKD) o cualquier mezcla de ambos, preferiblemente un anhídrido alquilsuccínico (ASA). El dímero de alquilceteno (AKD) puede comprender ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico o cualquier mezcla de estos ácidos.

Después de la adición de los constituyentes del componente en suspensión del sistema de tratamiento, es decir, almidón catiónico, copolímero catiónico y copolímero aniónico, así como los constituyentes opcionales, es decir, agente sintético de encolado interno y/o micropartículas de bentonita, a la suspensión de fibras, ésta se transforma en una hoja continua de papel y la foja continua de papel formada se seca hasta una sequedad de por lo menos 80%. El secado de la hoja continua de papel se hace usando dispositivos convencionales de secado, como cilindros calentados por vapor de agua, secadores con la pasta suspendida en el aire, etc.

Después del secado de la hoja continua de papel, se aplica sobre la superficie de la hoja continua de papel el componente superficial del sistema de tratamiento. El componente superficial comprende una composición superficial acuosa que comprende un aglutinante polimérico. El aglutinante polimérico de la composición superficial puede ser un aglutinante polimérico sintético o un aglutinante polimérico natural, como almidón. El aglutinante polimérico sintético puede ser estireno, butadieno o acrilato de estireno. Se ha encontrado que la composición

superficial proporciona un efecto sinérgico cuando se usa como parte del sistema de tratamiento que comprende los componentes en suspensión antes descritos.

- 5 La composición superficial puede ser una composición de encolado superficial. La composición de encolado superficial puede comprender, como aglutinante sintético, almidón degradado o látex sintético. La composición de encolado superficial puede tener un contenido de sólidos de 5-15% en peso, preferiblemente de 6-12% en peso. De acuerdo con una realización preferible, la composición de encolado superficial está exenta de partículas minerales inorgánicas de carga. La composición de encolado superficial se puede añadir sobre la superficie de la hoja continua de papel en una cantidad de 0,2-3 g/m².cara, preferiblemente de 0,4-2 g/m².cara, más preferiblemente de 0,5-1,5 g/m².cara.
- 10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición superficial puede ser una composición de estucado que comprende partículas minerales inorgánicas, preferiblemente partículas de carbonato cálcico. El contenido de sólidos de la composición de estucado puede ser 20-75% en peso, preferiblemente 30-65% en peso. El aglutinante polimérico presente en la composición de estucado es preferiblemente un aglutinante polimérico sintético, por ejemplo, estireno, butadieno o acrilato de estireno.
- 15 Después de la aplicación de la composición superficial, la hoja continua de papel se seca usando dispositivos de secado convencionales, como secadores por infrarrojos o secadores con circulación de aire.

- 20 El sistema de tratamiento es adecuado para la fabricación de papel, preferiblemente papel fino no estucado encolado superficialmente o capas de un cartón de varias capas. El sistema de tratamiento de acuerdo con la presente invención es especialmente adecuado para la fabricación de papel fino de impresión y escritura. El gramaje del papel producido puede ser 60-200 g/m², preferiblemente 65-150 g/m², más preferiblemente 70-95 g/m². El sistema de tratamiento mejora la aptitud de fabricación y reduce el riesgo de roturas de la hoja continua de papel, que es ventajoso cuando se produce papel de gramaje bajo.

Parte experimental

En los siguientes ejemplos no limitativos se describen algunas realizaciones.

- 25 En la tabla 1 se dan los productos químicos usados en los ejemplos 1-3. Para mejorar el mezclado, se pueden diluir los productos químicos antes de su dosificación, por ejemplo, 5 veces.

Tabla 1 - Productos químicos usados en los ejemplos 1-3

Abreviatura	Nombre y suministrador	Composición	Concentración de disolución, %
Almidón	Raisamyl 50021; Chemigate	Almidón catiónico de patata	2,5
ASA	FennoSize AS 1000; Kemira	ASA emulsionado a 2 partes del almidón anterior	1,25
Almidón 2	Raisamyl 70021; Chemigate	Almidón catiónico de maíz	2,5
AKD	FennoSize KD 360 M; Kemira	Emulsión de AKD que contiene almidón catiónico degradado	1,25
PCC	Syncarb S 270 NY; Omya	Carbonato cálcico precipitado	35
CPAM	Almidón catiónico 10% molar peso molecular aprox. 10 M Da	Poliacrilamida catiónica	0,5
Bentonita	FennoLite UK; Kemira	Montmorillonita tamizada	3
APAM-CR	Almidón aniónico 35% molar viscosidad intrínseca 11 dl/g tg(δ) 0,7 a 0,02 hz	Poliacrilamida aniónica entrecruzada	0,5
APAM-CR0	Almidón aniónico 75% molar viscosidad intrínseca 3,9 dl/g tg(δ) 0,7 a 0,02 hz	Poliacrilamida aniónica entrecruzada	0,5
APAM-CR1	Almidón aniónico 60% molar viscosidad intrínseca 8 d/g tg(δ) 1,4 a 0,02 hz	Poliacrilamida aniónica entrecruzada	0,5

Abreviatura	Nombre y suministrador	Composición	Concentración de disolución, %
APAM-CR2	Almidón aniónico 60% molar viscosidad intrínseca 1,5 d/g tg(δ) 1,3 a 0,02 hz	Poliacrilamida aniónica entrecruzada	0,5
APAM-LIN	Almidón aniónico 60% molar viscosidad intrínseca 11 d/g	Poliacrilamida aniónica entrecruzada	0,5

Ejemplo 1

5 La pasta usada en el ejemplo 1 para preparar la suspensión de fibras fue pasta de la tina de mezcla de una fábrica de papel fino no estucado y estaba compuesta de 90% de pasta kraft blanqueada de frondosas y 10% de pasta kraft blanqueada de coníferas. Se añadió a la pasta en la tina de mezcla 20% (referido a peso seco) de carbonato cálcico precipitado (PCC) (definido en la tabla 1). La suspensión de fibras final para el ejemplo 1 se preparó añadiendo suficiente agua de dilución a esta mezcla de pasta y PCC para conseguir una consistencia de 9,2 g/l. El agua de dilución se mezcló con agua blanca y filtrado claro en una proporción de 50:50. En la tabla 2 se presentan propiedades de la pasta y agua.

Tabla 2 - Propiedades de la pasta y agua

	Pasta de la tina de mezcla	Agua blanca	Filtrado claro	Suspensión final de fibras
pH	8,0	7,9	7,8	8,2
Turbiedad, NTU	132	1	1	44
Conductividad, mS/cm	1,06	0,94	0,93	0,96
Carga, $\mu\text{ekv/l}$	-21,3	-25,6	-31,1	NA
Potencial Z, mV	-18,2	NA	NA	-16,5
Consistencia, g/l	41,0	1,3	0,0	9,2
Contenido de cenizas, %	21,5	NA	NA	NA

10 Para el ensayo de retención se usó una jarra de drenaje dinámico (DDJ) (de Paper Research Materials Inc.). La velocidad de mezclado en la DDJ fue 1.200 rpm. El tipo de malla en la DDJ fue 40M. En el momento del drenaje se abrió la manguera del filtrado y se determinó la consistencia después de los primeros 100 ml. La retención se calculó mediante la siguiente fórmula

$$100\% \times \left[\frac{\text{Consistencia de la pasta de ensayo} - \text{Consistencia del filtrado}}{\text{Consistencia de la pasta de ensayo}} \right]$$

15 Para medir el drenaje se usó un analizador de drenaje dinámico (DDA) (de Akribi Kemikonsulter AB, Suecia). Se calibraron el DDA y el agitador y se hicieron los ajustes necesarios para los valores de referencia. Se conectó el DDA a un ordenador para medir el tiempo entre una aplicación de vacío y el punto de rotura del vacío. Un cambio del vacío indica el tiempo de formación de una hoja continua de fibras hasta roturas de aire a través de la hoja continua de espesor creciente que indica el tiempo de drenaje. Para las mediciones se fijó en 30 segundos el límite del tiempo de drenaje.

20 En las mediciones del drenaje, se colocaron en la jarra de reacción 500 ml de la muestra de suspensión de fibras. Se realizó el ensayo de drenaje mezclando la suspensión de la muestra durante 40 segundos con el agitador a 1.200 rpm y añadiendo en un orden predeterminado los productos químicos a ensayar. En la tabla 3 se indican los tiempos de adición de los productos químicos como tiempo negativo antes del inicio del drenaje. En el ensayo del drenaje se usó una malla con aberturas de 0,25 mm. Después del drenaje se usó un vacío de 300 mbar durante 30 segundos.

25 Se secaron las hojas en secadores de vacío durante 10 minutos a 92°C y 1.000 mbar. Antes del ensayo las hojas DDA se acondicionaron durante 24 horas a 23°C y 50% de humedad relativa, de acuerdo con ISO 187. El índice Cobb60 se midió en las hojas DDA con un dispositivo Cobb de 5 cm de diámetro. La medición del índice Cobb60 se basa en la norma ISO 535 "Papel y cartón. Determinación de la capacidad de absorción de agua. Método de Cobb", con un tiempo de absorción de 60 segundos. El índice Cobb60 se compara con el índice Cobb60 del ensayo 0 sin

30 productos químicos (ensayo 23) para calcular la reducción.

En la tabla 3 se da el programa de ensayo para el ensayo DDA y DDJ. El tiempo es el tiempo de dosificación del producto químico antes del momento de la dosificación. Las dosis de los productos químicos se dan en kg/t de producto seco.

Tabla 3 - Programa de ensayo para el ensayo DDA y DDJ

Tiempo (s)	-40	-40	-20	-10	-10	-10	-10	-10
Producto químico	Almidón	ASA	CPAM	Bentonita	APAM-CR2	APAM-CR1	APAM-CR	APAM-CR0
Ensayo número								
1-1	7	1,2	0,2	2,2				
1-2	7	1,2	0,2	2,2	0,03			
1-3	7	1,2	0,2	2,2	0,06			
1-4	7	1,2	0,2	2,2	0,09			
1-5	7	1,2	0,2	2,2		0,03		
1-6	7	1,2	0,2	2,2		0,06		
1-7	7	1,2	0,2	2,2		0,09		
1-8	7	1,2	0,2	2,2			0,03	
1-9	7	1,2	0,2	2,2			0,06	
1-10	7	1,2	0,2	2,2			0,09	
1-11	7	1,2	0,2	2,2				0,03
1-12	7	1,2	0,2	2,2				0,06
1-13	7	1,2	0,2	2,2				0,09
1-14	7	-	0,2	2,2	0,06			
1-15	7	-	0,2	2,2		0,06		
1-16	7	-	0,2	2,2				
1-17	7	-	0,2	2,2			0,06	
1-18	7	-	0,2	2,2				0,06
1-19	7	1,2	0,2					
1-20	7	1,2	0,2			0,03		
1-21	7	1,2	0,2			0,06		
1-22	7	1,2	0,2			0,09		
1-23 (ensayo 0)	0							

5 La tabla 4 muestra los resultados del encolado, drenaje y retención para sistemas de tratamiento basados en la invención y de referencias. APAM-CR1 Y APAM-CR2 tienen más carga aniónica y dan una reducción de por lo menos 89% del índice Cobb60 con todas las dosis de 0,03, 0,06 y 0,09 kg/t, con las que los productos de referencia APAM-CR0 y APAM-CR dan la reducción requerida del índice Cobb60 con un solo nivel de dosificación. El sistema de la invención permite el control del nivel de dosificación para el drenaje y retención. Se consiguen un tiempo corto de drenaje y una retención alta cuando se usa APAM con CPAM. El tiempo de drenaje y la retención se mejoran más cuando se añade bentonita al sistema.

Tabla 4 - Resultados del encolado, drenaje y retención

Dispositivo	DDA	DDA	DDJ
Medición	Reducción del índice Cobb60, %	Tiempo de drenaje, segundos	Retención, %
Ensayo número			
1-1	NA	4	78
1-2	93	4	79

ES 2 667 544 T3

Dispositivo	DDA	DDA	DDJ
Medición	Reducción del índice Cobb60, %	Tiempo de drenaje, segundos	Retención, %
Ensayo número			
1-3	90	4	81
1-4	90	4	84
1-5	89	4	80
1-6	93	4	81
1-7	91	4	80
1-8	92	4	78
1-9	85	4	82
1-10	85	4	83
1-11	82	4	80
1-12	90	4	80
1-13	87	4	84
1-14	0	4	82
1-15	0	4	82
1-16	0	4	82
1-17	0	4	83
1-18	0	4	83
1-19	80	8	67
1-20	82	7	72
1-21	80	6	75
1-22	83	6	77
1-23	0	9	58

Ejemplo 2

5 Se preparó pasta de ensayo refinando en un refino de laboratorio Voith Sulzer una mezcla de 90% de pasta blanqueada de eucalipto y 10% de pasta kraft blanqueada de pino hasta un índice desgote canadiense de 370 ml. Después del refino, la pasta se diluyó con agua corriente del grifo para obtener una suspensión de fibras que tenía una consistencia de 5,07 g/l. Se ajustó la conductividad del agua a 1.175 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con 0,1 g/l de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4 . El pH de la suspensión de fibras fue 7,9. Se midió la consistencia de acuerdo con ISO 4119 y la conductividad con un dispositivo Knick Portamess 911.

10 Se prepararon hojas mediante un formador de hojas de Techpap. El tambor giró a 1.400 rpm, el mezclador de pasta a 400 rpm, la bomba de pasta a 800 rpm/min, el número de barrido fue 100 y el tiempo de recogida 60 segundos. Las hojas producidas se prensaron en una prensa de rodillos Techpap a 6 bares entre papeles secantes y se secaron en un secador de placas STFI durante 8 minutos a 140°C.

En la tabla 5 se dan las dosificaciones de productos químicos, expresadas en kg/t de producto seco, a la suspensión de fibras.

15 Se preparó una emulsión de ASA mezclando 2 partes de almidón 2 con 1 parte de ASA en un mezclador doméstico Osterizer equipado con un vaso de acero, para formar una emulsión estable durante 24 horas. Se dosificó a la suspensión de fibras el ASA en forma de emulsión. En la tabla 5 se dan las dosificaciones de producto activo de ASA.

La cantidad de almidón 2 indicada en la tabla 5 es la suma de almidón 2 incluido en la emulsión de ASA y almidón 2 añadido por separado.

20

Tabla 5 - Dosificaciones y tiempos de dosificación de productos químicos en el ejemplo 2

Tiempo (s)	-80	-65	-45	-35	-20	-10	-10	-10
Producto químico	Almidón 2	ASA	PCC	CPAM	Bentonita	APAM-CR2	APAM-CR1	APAM-LIN
Ensayo número								
2-1 (referencia)	7,4	0,7	350	0,2	2,2			
2-2	7,4	0,7	350	0,2	2,2	0,05		
2-3	7,4	0,7	350	0,2	2,2	0,10		
2-4	7,4	0,7	350	0,2	2,2		0,05	
2-5	7,4	0,7	350	0,2	2,2		0,10	
2-6	7,4	0,7	350	0,2	2,2			0,05
2-7 (referencia)	7,4	0,7	350	0,2				
2-8	7,4	0,7	350	0,2			0,05	

Se encolaron en la superficie hojas dinámicas hechas a mano. La composición de encolado superficial comprendía:

- 96,2 % (referido a peso seco) de almidón no iónico degradado: película C^{*} 07311 con 16% de sólidos, cocido a 97°C durante 30 minutos

5 - 1,8% (referido a producto) de agente blanqueante óptico: Neucoblanc PSP, de Igcar

- 2,0% (referido a producto) de agente de encolado: Impress 918 ST, de Dolenis

- agua desionizada para diluir la composición a 10% de sólidos secos

Se encolaron superficialmente las hojas hechas a mano usando una prensa encoladora. Fabricante de la prensa encoladora: Werner Mathis AG, Niederhasli/Zürich, Suiza 8155. Modelo de la prensa encoladora: HF 47693 tipo 350; velocidad operativa 2 m/min; presión operativa 1 bar; temperatura operativa 60°C; volumen de la solución encoladora 115 ml/ensayo.

10

El secado de las hojas encoladas superficialmente se hizo en un tambor con fieltro calentado a 92°C durante 1 minuto por vapor de agua. Se restringió la contracción de la hoja en el secador. El papel pasó por el secador una sola vez. El curado del encolado se hizo en estufa a 105°C durante 1,5 minutos.

15 La absorción del encolado superficial se da como porcentaje de incremento del gramaje (acondicionado en aire) de papel base y papel encolado en su superficie. El gramaje se midió con una balanza Mettler Toledo de acuerdo con ISO 536.

La unión interna de hojas hechas a mano encoladas en su superficie se midió usando la fuerza de unión Scott determinada con un medidor Huygen de acuerdo con TAPPI T 569.

20 El contenido de cenizas de las hojas hechas a mano sin encolado superficial se midió de acuerdo con ISO 1762, temperatura 525°C y el índice de tracción de las hojas hechas a mano sin encolado superficial se calculó a partir de la medición de la resistencia a la tracción en la dirección longitudinal, de acuerdo con ISO 1924-3, referida al gramaje de la hoja.

En la tabla 6 se presentan los resultados del ejemplo 2.

25 Tabla 6 - Propiedades de hojas hechas a mano (índice de tracción, contenido de cenizas) y de hojas hechas a mano encoladas en su superficie (fuerza de unión Scott, absorción)

Ensayo número	Índice de tracción, N,m/g	Contenido de cenizas en la hoja, %	Fuerza de unión Scott, J/m ²	Absorción, %
2-1	44	35	187	9,5
2-2	46	35	208	9,8

	Índice de tracción, N,m/g	Contenido de cenizas en la hoja, %	Fuerza de unión Scott, J/m ²	Absorción, %
Ensayo número				
2-3	47	36	203	9,6
2-4	47	35	197	10,2
2-5	47	36	224	9,2
2-6	48	34	221	10,2
2-7	44	34	167	9,5
2-8	47	34	184	9,9

En la tabla 6 se puede ver que el copolímero aniónico de acrilamida (APAM) que se añadió a la suspensión de fibras mejoró la resistencia a la tracción en comparación con referencias sin adición de APAM. El uso de APAM junto con micropartículas de bentonita mejoró la fuerza de unión Scott en comparación con la referencia 2-1, que comprendía bentonita pero no APAM. La adición de APAM sin bentonita (ensayo 2-8) mejoró la fuerza de unión Scott después del encolado superficial en comparación con la referencia 2-7. Una dosificación mayor de APAM incrementó la retención de cenizas, indicada por un contenido mayor de cenizas en la hoja en los ensayos 2-3 y 2-5. Una viscosidad intrínseca mayor del APAM (véanse los ensayos 2-4 y 2-6) puede influir en la adsorción del agente de encolado superficial. Además, los APAM pueden influir en la porosidad de la hoja y en la retención de ASA, que influyen también en el encolado superficial.

- 5
- 10 Se tomaron fotografías SEM de secciones transversales de hojas hechas a mano embebidas con resina con un formador de huecos de acuerdo con la receta de encolado superficial del ensayo número 2-3 usando poliacrilamida aniónica entrecruzada (APAM-CR2) (figura 1a) y APAM-CR0 (figura 1b). En la figura 1a se puede ver que la poliacrilamida aniónica entrecruzada (APAM-CR2) proporciona flóculos, que son relativamente pequeños, y la carga, que se ve blanca en la figura, está bien distribuida por toda la hoja. En la figura 1b se puede ver que la poliacrilamida aniónica entrecruzada (APAM-CR0) proporciona flóculos que son ligeramente mayores y la carga está más concentrada en el centro de la hoja.
- 15

Ejemplo 3

- 20 Se prepararon hojas hechas a mano y se encolaron en su superficie de la misma manera que en el ejemplo 2. En la tabla 7 se expresan las dosificaciones y tiempos de dosificación para la preparación de las hojas hechas a mano. Las dosificaciones de los productos químicos se dan en kg/t de producto seco, excepto para el PPC que se dan como porcentaje.

Tabla 7 - Dosificaciones y tiempos de dosificación de productos químicos en el ejemplo 3

Tiempo (s)	-80	-65	-65	-45	-35	-20	-10	-10	-10
Producto químico	Almidón 2	ASA	AKD	PCC	CPAM	Bentonita	APAM-CR2	APAM-CR1	APAM-LIN
Ensayo número									
3-1	7,4	0,7		35	0,2				
3-2	7,4	0,7		35	0,2			0,05	
3-3	7,4	0,7		35	0,2	2,2	0,05		
3-4	7,4	0,7		35	0,2	2,2	0,10		
3-5	7,4	0,7		35	0,2	2,2		0,05	
3-6	7,4	0,7		35	0,2	2,2		0,10	
3-7	7,4	0,7		35	0,2	2,2			0,05
3-8	7,4	1,2		35	0,2	2,2	0,05		
3-9	7,4	1,2		35	0,2	2,2		0,05	
3-10	7,4	1,2		35	0,2	2,2			0,05
3-11	7,4		0,18	35	0,2	2,2	0,05		

Tiempo (s)	-80	-65	-65	-45	-35	-20	-10	-10	-10
Producto químico	Almidón 2	ASA	AKD	PCC	CPAM	Bentonita	APAM-CR2	APAM-CR1	APAM-LIN
Ensayo número									
3-12	7,4		0,45	35	0,2	2,2	0,05		

Los ensayos de penetración PDA para medir las hojas hechas a mano en contacto con agua se realizaron con el medidor de superficie & encolado Mútec EST 12 (de Emtec Electronic GmbH), de acuerdo con las instrucciones de trabajo del equipo. Se anotó la transmitancia a 0,2 s.

5 La medición del índice Cobb60 se basó en la norma ISO 535 "Papel y cartón: Determinación de la capacidad de absorción de agua (método Cobb), medición con un tiempo de absorción de 60 segundos".

El ángulo de contacto (FibroDat 1100, goniómetro PG3) se determinó de acuerdo con TAPPI T 558 om-97. Se anotó el ángulo de contacto a 1 segundo.

La fluorescencia se midió con un espectrofotómetro ELREPHO de Lorenzen & Wettre, de acuerdo con ISO 11475 en base al componente fluorescente de blancura CIE D65 desde la cara superior.

10 En la tabla 8 se presentan los resultados. Se muestran los resultados de muestras de papel hecho a mano encolado en su superficie (de acuerdo con la invención) y de muestras de papel hecho a mano sin encolado en su superficie. (papel base) para mostrar que el efecto obtenido resulta no sólo de la aplicación, a la suspensión de fibras, del encolado en la superficie sino también de la adición de los productos químicos de la composición. Se puede ver que, después del encolado en la superficie, se mejora claramente el índice de Cobb60. Además, la transmitancia PDA se mejora por adición de micropartículas de bentonita y APAM-CR2 a la suspensión de fibras y aplicación del encolado superficial (ensayo 3-3 versus ensayo 3-1). En los ensayos 3-3 y 3-6 se consiguió un ángulo de contacto de por lo menos 90° en el papel encolado superficialmente, incluso con una dosificación baja de ASA. El ensayo 3-3 indica generalmente buen comportamiento de encolado, incluso con dosificación baja de ASA y dosificación baja de APAM entrecruzado IV. El AKD hizo buen encolado interno de acuerdo con el índice Cobb60 pero el índice PDA del papel encolado es menor incluso cuando la absorción es mayor. Por lo tanto, en algunas realizaciones de la invención puede ser preferible usar ASA como agente de encolado interno. En los ensayos 3-3 y 3-5 la fluorescencia es mayor comparados con el ensayo 3-4 así como en el ensayo 3-8 comparado con el ensayo 3-9. Esto indica que se pueden incrementar la absorción y fluorescencia con APAM IV poco entrecruzado.

Tabla 8 - Propiedades de hojas hechas a mano

Ensayo número	Papel base	Encolado en la superficie	Papel base	Encolado en la superficie	Papel base	Encolado en la superficie	Encolado en la superficie	Encolado en la superficie
	Cobb60 g/m ²	Cobb60 g/m ²	PDA %	PDA %	Ángulo de contacto, °	Ángulo de contacto, °	Absorción, %	Fluorescencia, %
3-1*	90	78	28	22	40	73	9,5	17,5
3-2	92	77	38	20	41	78	9,9	17,8
3-3	90	72	27	85	57	93	9,8	18,4
3-4	90	75	27	26	46	79	9,6	16,8
3-5	88	76	32	31	53	82	10,2	17,4
3-6	79	73	23	28	72	90	9,2	16,5
3-7	84	73	26	28	58	82	10,2	18,1
3-8	69	65	27	65	91	103	8,1	15,2
3-9	71	66	26	65	87	98	7,7	14,6
3-10	71	65	29	63	90	100	8,0	15,1
3-11	104	86	22	17	26	42	10,1	16,6
3-12	92	78	17	56	43	78	11,2	16,4

(*) Punto del ensayo de referencia sin copolímero aniónico de acrilamida

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la fabricación de papel o de una capa de un cartón de varias capas a partir de una suspensión de fibras, en la que por lo menos el 90% en peso de las fibras proceden de un proceso de desfibrado químico, un proceso de desfibrado químico-termomecánico y/o un proceso de desfibrado de materiales de desecho de oficinas destintados, comprendiendo además la suspensión de fibras partículas minerales inorgánicas y almidón catiónico, método que comprende:
- incorporar a la suspensión de fibras un copolímero catiónico y monómeros catiónicos y dejar que interaccione por floculación con por lo menos algunos de los citados componentes de la suspensión de fibras,
 - 10 - añadir a la suspensión de fibras un copolímero aniónico de acrilamida y más de 30% en moles de monómeros aniónicos,
 - transformar la suspensión de fibras en una hoja continua de fibras y secar la hoja continua hasta una sequedad de por lo menos 80%, y
 - aplicar sobre la superficie de la hoja continua una composición superficial acuosa que comprende un aglutinante polimérico.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de partículas minerales inorgánicas presentes en la suspensión de fibras proporciona un contenido de cenizas de por lo menos 8% en peso, preferiblemente de por lo menos 15% en peso, más preferiblemente de por lo menos 22% en peso.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las partículas minerales inorgánicas comprenden carbonato cálcico, más preferiblemente carbonato cálcico precipitado.
- 20 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por
- añadir almidón catiónico en una cantidad de 1-20 kg/t, preferiblemente 3-13 kg/t, más preferiblemente 5-10 kg/t, y/o
 - añadir copolímero catiónico de acrilamida en una cantidad de 30-1.000 g/t, preferiblemente de 100-500 g/t, más preferiblemente de 150-250 g/t, y/o
 - 25 - añadir copolímero aniónico de acrilamida en una cantidad de 20-500 g/t, preferiblemente de 30-100 g/t, más preferiblemente de 50-75 g/t.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 precedentes, caracterizado por añadir a la suspensión de fibras micropartículas de bentonita, preferiblemente en una cantidad de 1,5-4 kg/t, preferiblemente de 2-3 kg/t.
- 30 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por añadir a la suspensión de fibras macropartículas de bentonita simultáneamente pero separadamente con el copolímero aniónico de acrilamida, preferiblemente después de la última etapa de cizallamiento mecánico antes de la caja de alimentación de la máquina de papel.
- 35 7. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero catiónico de acrilamida es un copolímero de acrilamida y por lo menos un monómero catiónico seleccionado de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAM), cloruro de [2-(acrilóiloxi)etil]trimetilamonio (ADAM-Cl), bencilcloruro de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, dimetilsulfato de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (MADAM), cloruro de [2-(netacrilóiloxi)etil]trimetilamonio (MADAM-Cl), dimetilsulfato de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, cloruro de [3-(acrilóilamino)propil]trimetilamonio (APTAC) y cloruro de [3-(metacrilóilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC).
- 40 8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la cantidad de monómeros catiónicos es por lo menos 4% en moles, preferiblemente 4-15% en moles, más preferiblemente 5-11% en moles.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 1, 7 u 8, caracterizado porque el copolímero aniónico de acrilamida comprende más de 40% en moles, preferiblemente 45-70% en moles de monómeros aniónicos.
- 45 10. Método de acuerdo con la reivindicación 1, 7, 8 o 9, caracterizado porque el copolímero aniónico de acrilamida tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 1,3-3,5 dl/g.
11. Método de acuerdo con la reivindicación 1, 7, 8 o 9, caracterizado porque el copolímero aniónico de acrilamida tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5-10 dl/g.
12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7-11 precedentes, caracterizado porque el copolímero aniónico de acrilamida es un copolímero aniónico entrecruzado.

13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 7-12 precedentes, caracterizado porque la composición superficial es una composición de encolado superficial que comprende, como aglutinante polimérico, almidón degradado.

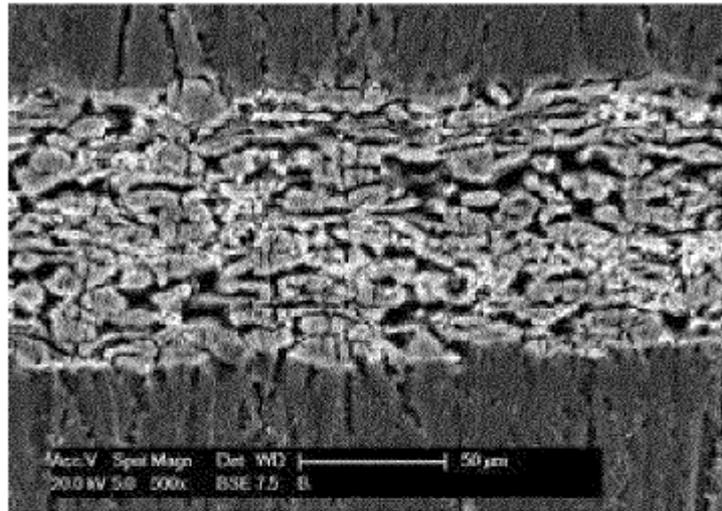


Figura 1a

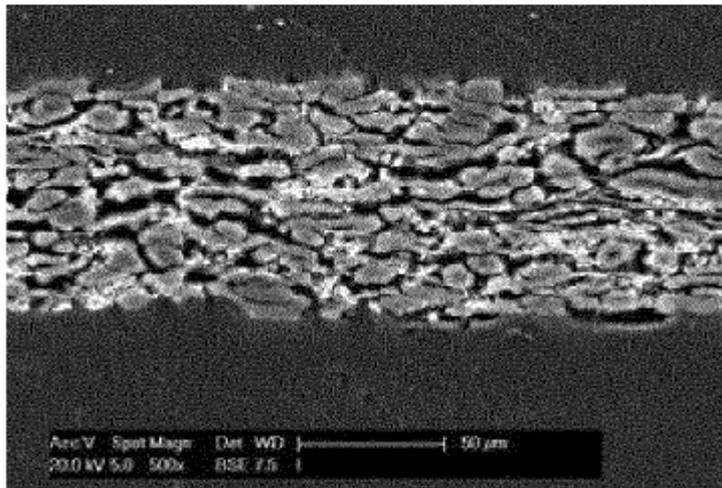


Figura 1b