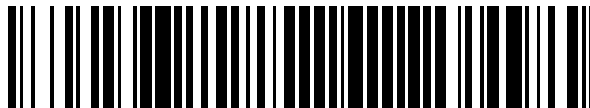


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 487**

51 Int. Cl.:

**D21H 27/10** (2006.01)

**D21H 17/37** (2006.01)

**D21H 17/56** (2006.01)

**D21H 17/36** (2006.01)

**D21H 17/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/EP2013/051921**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13113823**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13701667 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2809845**

54 Título: **Proceso para la fabricación de papel y cartón**

30 Prioridad:

**01.02.2012 WO PCT/CN2012/070821**

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

**22.07.2019**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**GRAY, CHRISTOPHER, ALAN;  
MOORMANN-SCHMITZ, ANTONIUS;  
MEIXNER, HUBERT;  
SANCHEZ CERRO, LUIS MIGUEL;  
JEHN-RENDU, CHRISTIAN y  
MÜHLENBERND, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 720 487 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**

Proceso para la fabricación de papel y cartón

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de papel y cartón a partir de una suspensión celulósica, que emplea un nuevo sistema de retención.

- 5 Es bien sabido cómo fabricar papel mediante un proceso que comprende flocular una materia prima celulósica diluida mediante la adición de un agente de retención polimérico y luego drenar la suspensión floculada a través de un tamiz móvil (a menudo denominada tela metálica) y luego formar una hoja húmeda que a continuación se seca.

10 Para aumentar la producción de papel, muchas máquinas modernas de fabricación de papel funcionan a velocidades más altas. Como consecuencia del aumento de la velocidad de la máquina, se ha puesto mucho énfasis en los sistemas de drenaje y retención que proporcionan un mayor drenaje. Sin embargo, se sabe que aumentar el peso molecular de un agente de retención polimérico que se agrega inmediatamente antes del drenaje tenderá a aumentar la tasa de drenaje pero también la formación de daños. Es difícil obtener el equilibrio óptimo de retención, drenaje, secado y formación agregando un solo agente de retención polimérico y, por lo tanto, es una práctica común agregar dos materias primas separadas en secuencia.

15 El documento EP-A-235893 proporciona un proceso en el que se aplica un polímero catiónico sustancialmente lineal soluble en agua al papel de fabricación antes de una etapa de cizallamiento y luego se reflocula introduciendo bentonita después de esa etapa de cizallamiento. Este proceso proporciona un mejor drenaje y también una buena formación y retención. Este proceso que es comercializado por BASF como Hydrocol® (marca registrada) ha tenido éxito durante más de dos décadas.

20 Este sistema Hydrocol® (marca registrada) de fabricación de papel es un sistema de micropartículas muy eficiente para una amplia gama de calidades de papel, incluida la producción de cartón de revestimiento y cajas de cartón plegables. Los beneficios de este sistema incluyen altos niveles de retención, buen drenaje, buena formación, buena limpieza de la máquina, buen funcionamiento y un sistema rentable.

25 Posteriormente, se han realizado varios intentos para proporcionar variaciones sobre este tema mediante modificaciones menores en uno o más de los componentes.

30 El documento EP-A-335575 describe un proceso de este tipo en el que se agrega un polímero principal seleccionado de almidón catiónico y un polímero catiónico soluble en agua de alto peso molecular a una suspensión celulósica, después de lo cual la suspensión pasa a través de una o más etapas de cizallamiento seguidas de la adición de material inorgánico seleccionado de bentonita y sílice coloidal. En este sistema, se agrega un polímero catiónico de bajo peso molecular a la suspensión antes de la adición del polímero principal. Se indica que el polímero de bajo peso molecular generalmente tiene un peso molecular inferior a 500.000 y generalmente superior a 50.000, a menudo superior a 100.000. Los polímeros catiónicos de bajo peso molecular sugeridos incluyen polietilenimina, poliaminas, polímeros de dicianidamidas-formaldehído, polímeros y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio, de dialquil amino alquil(met)acrilatos y de dialquil amino alquil(met)acrilamidas (generalmente como sales de adición de ácido o sales de amonio cuaternario). Se afirma que el proceso mejora los procesos en los que hay una gran cantidad de depósitos adherentes o procesos con una alta demanda catiónica.

40 Un desarrollo posterior de este tipo de proceso se divulgó posteriormente en el documento EP-A-910701 en el que dos polímeros catiónicos solubles en agua diferentes se añaden sucesivamente a las pastas seguido del sometimiento de las pastas a al menos una etapa de cizallamiento, seguido de la adición de bentonita, sílice coloidal o arcilla. Específicamente, se añaden a la pasta polietileniminas que tienen una masa molar de más de 500.000 o polímeros que contienen grupos vinilamina que tienen una masa molar de entre 5.000 y 3 millones y posteriormente poliácridamidas catiónicas de alto peso molecular.

45 El documento EP-A-752496 divulga un proceso de fabricación de papel en el que un polímero catiónico de bajo peso molecular que tiene un peso molecular inferior a 700.000 y/o un polímero de alto peso molecular catiónico y/o anfótero se agregan simultáneamente a la materia prima diluida con partículas inorgánicas aniónicas como sílice o bentonita que se dosifica en la suspensión de materia prima diluida. El polímero catiónico de bajo peso molecular incluye polietilenimina y polivinilamina. Los polímeros generalmente se agregan por separado, aunque se indica que los dos polímeros catiónicos se pueden agregar como una mezcla. También se indica que los polímeros pueden agregarse antes de una etapa de cizallamiento, aunque no se indican los puntos de adición exactos. Se afirma que este proceso da como resultado un mejor drenaje y/o retención en comparación con los procesos en los cuales el polímero catiónico o anfótero de alto peso molecular se usa solo junto con partículas inorgánicas aniónicas.

50 El documento US 6103065 divulga un proceso de fabricación de papel que implica la adición a una materia prima de papel después del último punto de cizallamiento alto, de al menos un polímero catiónico de alta densidad de carga

de peso molecular entre 100.000 y 2 millones con una densidad de carga superior a 4 mEq por gramo y agregando concurrentemente o posteriormente al menos un polímero con un peso molecular superior a 2 millones con una densidad de carga inferior a 4 mEq por gramo. Posteriormente a los dos polímeros, se agrega a la materia prima una arcilla de bentonita hinchable. El polímero de alta densidad de carga puede ser homopolímeros o copolímeros de polietilenimina o polímeros producidos a partir de vinil aminas. Este documento indica que el proceso mejora los programas convencionales de bentonita empleando menos polímero y mejorando la deshidratación de la sección de prensa, lo que aumenta los sólidos que entran en los secadores, reduciendo así los requisitos de secado. Sin embargo, este proceso a veces puede tener desventajas cuando se fabrica papel fino con una tendencia al amarilleo.

El documento US 2010 326615 describe un proceso para fabricar papel que implica la adición de micropartículas que contienen silicio y una poliacrilamida seleccionada que tiene al menos aproximadamente un 25 % en peso de polímero catiónico.

El documento WO 00/17450 revela un sistema de micropartículas utilizado como agente de retención y drenaje en un suministro de fabricación de papel que comprende floculantes de polímeros de alto peso molecular y una mezcla coloidal de sílice. La mezcla coloidal ácida de sílice se forma a partir de un coloide activo que contiene una solución acuosa de polímero/copolímero soluble en agua y una sílice coloidal.

Una desventaja particular de muchos sistemas de micropartículas convencionales es que el drenaje tiende a aumentar simultáneamente al aumentar la retención. Aunque esto puede haber sido percibido como una ventaja hace varios años, con las modernas máquinas de papel de alta velocidad, un elevado drenaje puede ser una desventaja. Este puede ser el caso de las máquinas formadoras de huecos y de las máquinas Fourdrinier multicapa. El cartón de caja plegable normalmente se produce en máquinas Fourdrinier multicapa en las que la capa principal es la capa intermedia (por lo general, aproximadamente de 150 a 400 g/m<sup>2</sup>). Los requisitos para estas calidades son una buena retención para el peso base más bajo y un buen drenaje para el peso base alto. Sin embargo, en la mayoría de los casos es necesario reducir la velocidad de la máquina de papel para las hojas de peso base más alto debido a estas limitaciones de drenaje. En muchos casos, simplemente aumentando los componentes del agente de retención, se puede mejorar el drenaje en la tela, pero la liberación de agua en la prensa tiende a reducirse. Además, la formación también puede verse afectada negativamente.

Sería deseable proporcionar un proceso mejorado para la fabricación de papel y cartón. Además, sería deseable superar las desventajas mencionadas anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso de fabricación de papel o cartón en el que se proporciona una materia prima celulósica diluida y se somete a una o más etapas de cizallamiento y luego se drena y en un tamiz móvil se forma una hoja que se seca, en el que el proceso emplea un sistema de retención que se aplica a la materia prima diluida, comprendiendo dicho sistema de retención como componentes,

- I) una mezcla de diferentes polímeros catiónicos y
- II) un material en forma de micropartículas,

en el que la mezcla de polímeros catiónicos comprende,

- a) un polímero catiónico que tiene una densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo y una masa molar superior a 700.000, en el que el polímero catiónico (a) se selecciona del grupo que consiste en polietileniminas, polietileniminas modificadas, polivinilaminas y polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas,
- b) un polímero catiónico que tiene una densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo y una viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g,

en el que el polímero catiónico (b) comprende

entre 5 y 40 % en moles de un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en poliacrilamidas catiónicas que comprenden acrilamida y una sal de amonio cuaternario de cloruro de metilo de dimetilamino etil acrilato, y en el que uno de los componentes del sistema de retención se dosifica en la materia prima diluida después de la etapa final de cizallamiento y el otro se dosifica en la materia prima diluida antes de la etapa final de cizallamiento.

Los inventores descubrieron que el proceso de la presente invención permite convenientemente aumentar la velocidad de las máquinas, especialmente cuando se fabrica cartón, tal como una caja de cartón plegable. Además, el proceso permite una retención mejorada sin aumentar necesariamente el drenaje. Tal mejora puede considerarse como un efecto de desacoplamiento entre la retención y el drenaje. Además, el proceso parece permitir el funcionamiento. Las hojas de papel y cartón producidas por el proceso de la presente invención también exhiben una formación y resistencia mejoradas. Además, este proceso permite aumentar la productividad del papel y el cartón.

- En el proceso de fabricación del papel o cartón, un material celulósico diluido se fabrica formando primero una suspensión espesa de la materia prima a partir de la materia prima y agua y luego diluyendo esta suspensión espesa de la materia prima con agua de dilución para formar la materia prima de celulosa diluida. La materia prima diluida pasará a través de una o más etapas de cizallamiento y luego se drenará en un tamiz móvil (a menudo denominado tela metálica de máquina) para formar una hoja húmeda que luego se podrá secar. En el caso de la fabricación de cartón, se pueden combinar varias capas u hojas para formar una hoja compuesta. Por lo general, una suspensión de materia prima diluida puede tener una consistencia de materia prima de entre 0,1 y 3 % de sólidos respecto al peso total de la suspensión.
- En un proceso de fabricación de papel o cartón, puede haber varias etapas de cizallamiento, seleccionadas de mezcla, bombeo y tamizado. Las etapas de cizallamiento habituales incluyen una o más bombas de ventilador o uno o más tamices de presión. Normalmente, la etapa de cizallamiento final es a menudo un tamiz de presión. Después de esta última etapa de cizallamiento, la materia prima diluida puede alimentarse normalmente a una caja de entrada o caja de flujo constante que suministra la materia prima diluida al tamiz en movimiento, a menudo denominado tela metálica de máquina.
- El papel puede estar formado como hojas de una sola capa. Sin embargo, el proceso es particularmente adecuado para fabricar láminas de múltiples capas o de múltiples hojas, particularmente en el caso de la fabricación de cartón. El peso base de las capas respectivas puede ser igual, similar o diferente. En algunos casos, como en la fabricación de cajas de cartón plegables, es la capa intermedia la que tiene un peso base más alto, por ejemplo, entre 150 y 400 g/m<sup>2</sup>. El proceso de la presente invención es particularmente adecuado para la fabricación de cartón.
- De acuerdo con el proceso de la presente invención, se pueden agregar varias capas, por lo menos uno de los componentes de retención puede agregarse después de la etapa de cizallamiento final, mientras que el otro debe agregarse antes de este punto. Puede ser deseable agregar el primer componente de retención a la materia prima diluida y luego pasar la materia prima diluida así tratada a través de más de una etapa de cizallamiento y luego, después de la última etapa de cizallamiento, agregar el otro componente de retención.
- Puede ser deseable en algunos casos dosificar el material en forma de micropartículas a la materia prima diluida antes de la última etapa de cizallamiento y después de esta etapa dosificar la mezcla de polímeros catiónicos.
- Sin embargo, es preferible que la mezcla de polímeros catiónicos se dosifique en la materia prima diluida antes de la etapa de cizallamiento final y que después se dosifique el material en forma de micropartículas en la materia prima diluida después de la etapa de cizallamiento final.
- El polímero catiónico de la mezcla que tiene una densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo se selecciona del grupo que consiste en polímeros que contienen amino, en particular polietileniminas, polietileniminas modificadas, polivinilaminas y polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas siempre que tengan una masa molar mayor a 700.000 Da. La masa molar puede ser de hasta 3.000.000 Da pero generalmente es de hasta 2.000.000 Da o 2.500.000 Da. Adecuadamente, la masa molar puede ser de al menos 750.000 Da y, a menudo, de al menos 800.000 Da. Frecuentemente, la masa molar será de al menos 900.000 Da o incluso de al menos 1.000.000 Da o, en algunos casos, de al menos 1.100.000 Da. La masa molar puede ser, por ejemplo, entre 1.000.000 Da y 2.000.000 Da, por ejemplo de 1.100.000 Da a 1.800.000 Da. La densidad de carga puede ser de al menos 3,5 mEq por gramo o, en algunos casos, de al menos 4 mEq por gramo. La densidad de carga puede ser, por ejemplo, cualquier valor superior a este, por ejemplo, hasta 8 o 10 mEq por gramo o más.
- Las polietileniminas o polietileniminas modificadas pueden ser como se definen a continuación, incluyen los productos de condensación que contienen nitrógeno descritos en la patente alemana abierta a inspección pública DE 24 34 816. Estas se obtienen haciendo reaccionar compuestos de poliamidoamina con derivados de poli(óxido de alqueno) cuyos grupos hidroxilo terminales han reaccionado con epiclorhidrina. Otras polietileniminas adecuadas se describen en los documentos WO 97/25367 A1, WO 94/14873 A1 y WO 94/12560 A1. Las polietileniminas o polietileniminas modificadas pueden someterse posteriormente a ultrafiltración como se describe en los documentos WO 00/67884 A1 y WO 97/23567 A1. Las polietileniminas y polietileniminas modificadas adecuadas incluyen polialquilaminas, polialquilen poliaminas, poliamidoaminas, polialquilenglicol poliaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenimina y que posteriormente reaccionan con reticulantes al menos difuncionales, y mezclas y copolímeros de las mismas.
- Otra categoría preferida de polímeros catiónicos de densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo incluye polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas. Más preferiblemente, estos polímeros catiónicos son homopolímeros o copolímeros de N-vinilformamida. Estos pueden obtenerse polimerizando N-vinilformamida para dar homopolímeros o copolimerizando N-vinilformamida junto con al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Las unidades de vinilformamida de estos polímeros no se hidrolizan, en contraposición a la preparación de polímeros que comprenden unidades de vinilamina. Los copolímeros pueden ser catiónicos, aniónicos o anfóteros. Los polímeros catiónicos se obtienen, por ejemplo, mediante la copolimerización de N-vinilformamida con al menos otro monómero soluble en agua etilénicamente insaturado compatible, por ejemplo acrilamida. Dichos

polímeros pueden producirse, por ejemplo, como una solución acuosa, como un polvo, como una emulsión o dispersión de fase inversa o como una dispersión acuosa.

Los polímeros que comprenden unidades de vinilformamida son conocidos. Por ejemplo, el documento EP-A 0 071 050 describe polímeros básicos lineales que comprenden de 90 a 10 % en moles de unidades de vinilamina y de 10 a 90 % en moles de unidades de vinilformamida. Estos polímeros se producen polimerizando N-vinilformamida mediante el proceso de polimerización en suspensión acuosa, el proceso de polimerización en suspensión inversa, el proceso de polimerización en emulsión de agua en aceite o el proceso de polimerización por precipitación y, en cada caso, el posterior desprendimiento parcial de grupos formilo de las polivinilformamidas para formar unidades de vinilamina.

También es adecuado producir un polvo de polímero que comprenda unidades de vinilformamida por polimerización por radicales libres de una solución acuosa de N-vinilformamida y, si corresponde, otros monómeros y secado del polímero. Normalmente, esto comprende una solución de monómero acuosa que comprende N-vinilformamida y al menos un iniciador de la polimerización que se dispensa por pulverización como un aerosol o se hace gotear en la parte superior de un reactor con forma de torre que puede calentarse. A continuación, el aerosol o las gotitas se polimerizan en una atmósfera de gas inerte para formar un sólido finamente dividido, seguido de la descarga del polímero finamente dividido del reactor. Esto se describe, por ejemplo, en la patente EP 1948648.

Otra forma particularmente deseable de tales polivinilcarboxamidas incluye dispersiones acuosas. Dichas dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de N-vinilcarboxamidas se pueden caracterizar por estar sustancialmente libres de sal y por comprender estabilizadores poliméricos aniónicos que tienen una estructura molecular similar a un peine. Las dispersiones acuosas pueden contener al menos un estabilizador polimérico que tiene una estructura molecular similar a un peine, que se obtiene por copolimerización de mezclas de monómeros que comprenden macromonómeros y que están presentes como un anión en las condiciones de polimerización. La estructura de los estabilizadores se puede describir, por ejemplo, como un esqueleto de hidrocarburo con grupos aniónicos y cadenas laterales de polialquilenglicol no polares. En el medio de polimerización acuoso, estos estabilizadores actúan, por ejemplo, como un estabilizador y/o como un agente precipitante para la formación de partículas de polímero. Estos polímeros se pueden obtener por copolimerización de mezclas de monómeros que comprenden macromonómeros, por ejemplo, como se describe en la patente EP 1945683.

Las mezclas de 50 a 100 % en peso de N-vinilformamida y de 0 a 50 % en peso de uno o más de dichos comonómeros son adecuadas para la preparación de los polímeros de N-vinilcarboxamida solubles en agua. Las dispersiones acuosas pueden estar sustancialmente libres de sal. Aquí, "sustancialmente libre de sal" significa que cualquier cantidad de sales inorgánicas que todavía está presente en las dispersiones es muy pequeña, preferiblemente menos de aproximadamente 1 % en peso, particularmente preferiblemente menos de 0,5 % en peso y muy particularmente preferiblemente menos de 0,3 % en peso en total, basado en cada caso en el peso total de la dispersión acuosa. Las dispersiones acuosas de polímeros solubles en agua de N-vinilcarboxamidas tienen preferiblemente un alto contenido de polímeros y comprenden preferiblemente polímeros que tienen altas masas molares y simultáneamente una baja viscosidad.

El polímero catiónico que tiene una densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo y una viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g es el copolímero de acrilamida con las sales de amonio cuaternario de cloruro de metilo de dimetilamino etil acrilato.

Este polímero catiónico contiene entre 5 y 40 % en moles de unidades de monómero catiónico, especialmente entre 5 y 20 % en moles.

Preferiblemente, el primer agente de retención polimérico exhibe una viscosidad intrínseca de al menos 5 y frecuentemente al menos 6 dl/g. En muchos casos, puede ser al menos 7 o incluso al menos 8,5 o 9 dl/g, y con frecuencia al menos 10 dl/g y más preferiblemente al menos 12 dl/g y particularmente al menos 14 o 15 dl/g. No hay un peso molecular máximo necesario para el polímero catiónico de densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo, por lo que no hay un valor superior particular de viscosidad intrínseca. De hecho, la viscosidad intrínseca incluso puede ser de hasta 30 dl/g o más. En general, el primer agente de retención polimérico a menudo tiene una viscosidad intrínseca de hasta 25 dl/g, por ejemplo hasta 20 dl/g.

La viscosidad intrínseca de los polímeros se puede determinar preparando una solución acuosa del polímero (0,5-1 % p/p) basado en el contenido activo del polímero. Se diluyen 2 g de esta solución de polímero al 0,5-1 % hasta 100 ml en un matraz aforado con 50 ml de solución de cloruro sódico 2M que se tampona a pH 7,0 (usando 1,56 g de dihidrógenofosfato de sodio y 32,26 g de hidrógenofosfato disódico por litro de agua desionizada) y el conjunto se diluye hasta la marca de 100 ml con agua desionizada. La viscosidad intrínseca de los polímeros se mide utilizando un viscosímetro de nivel suspendido Número 1 a 25 °C en solución salina tamponada 1M. Los valores de viscosidad intrínseca indicados se determinan de acuerdo con este método, a menos que se indique lo contrario.

Deseablemente, los polímeros de uno o ambos de los primeros y/o segundos agentes de retención de polímeros pueden proporcionarse como emulsiones de fase inversa preparadas por polimerización en emulsión de fase inversa, opcionalmente seguida de deshidratación a presión y temperatura reducidas y, a menudo, denominada deshidratación azeotrópica para formar una dispersión de partículas de polímero en aceite. Como alternativa, el polímero puede proporcionarse en forma de perlas y prepararse mediante polimerización en suspensión de fase inversa, o prepararse como un polvo mediante polimerización en solución acuosa, seguido de trituración, secado y luego molienda. Los polímeros se pueden producir como perlas por polimerización en suspensión o como una emulsión o dispersión de agua en aceite por polimerización de emulsión de agua en aceite, por ejemplo, de acuerdo con un proceso definido en los documentos EP-A-150933, EP-A-102760 o EP-A-126528.

En general, los dos polímeros catiónicos diferentes que forman la mezcla de polímeros catiónicos pueden prepararse cada uno en soluciones acuosas por separado antes de combinarse. Como alternativa, puede ser deseable en algunos casos preparar la mezcla de polímeros disolviendo los dos polímeros catiónicos diferentes juntos. Generalmente, las soluciones acuosas de los dos agentes de retención poliméricos se pueden obtener disolviendo individualmente los polímeros respectivos en agua. Esto se puede lograr, por ejemplo, en un dispositivo de constitución de la solución de polímero adecuado. Dicho equipo se describe en la técnica anterior y, por ejemplo, está comercializado por BASF bajo la marca registrada Jet Wet™.

Una forma conveniente de preparar la mezcla es haciendo fluir uno de los polímeros catiónicos a una línea de alimentación que lleva el otro polímero catiónico para formar una mezcla de los dos polímeros que luego se alimenta a la suspensión de materia prima de celulosa diluida. Como alternativa, puede ser deseable combinar los dos polímeros y luego almacenar la mezcla en un recipiente de almacenamiento, para su posterior suministro a la suspensión de materia prima diluida.

La mezcla de polímeros catiónicos, que generalmente está presente como una mezcla acuosa, puede contener el polímero catiónico que tiene una densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo a una concentración de al menos 0,05 % y con frecuencia de hasta 10 % o 20 % o 30 % o más, por ejemplo, al menos 1 % o al menos 2 % (basado en el peso total de la mezcla) y el polímero catiónico con una densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo a una concentración de al menos 0,05 %, al menos 0,1 % o al menos 0,2 % y frecuentemente hasta 1 % o 2 %, aunque en algunos casos puede ser deseable que la concentración sea de hasta el 5 % (basado en el peso total de la mezcla). La relación exacta de los dos polímeros catiónicos diferentes dependerá de la dosis deseada requerida para cada polímero catiónico respectivo. En general, la dosis de polímero catiónico de densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo puede ser de al menos 50 ppm y, a menudo, de al menos 100 ppm. Con frecuencia, la dosis será de al menos 200 ppm y, en algunos casos, de al menos 500 ppm. La dosis puede ser de hasta 3000 ppm o más, pero frecuentemente será de hasta 2.500 ppm y, en algunos casos, de hasta 2.000 ppm. Generalmente, la dosis de polímero catiónico de densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo puede ser de al menos 50 ppm y con frecuencia de al menos 100 ppm. Las dosis típicas pueden ser de hasta 1.000 ppm, aunque las dosis en el rango de al menos 150 ppm o al menos 200 ppm hasta una dosis de 600 ppm a menudo pueden ser particularmente adecuadas. Todas las dosis de los respectivos polímeros catiónicos se basan en el peso activo del polímero catiónico respecto al peso seco de la suspensión de materia prima celulósica diluida.

El material en forma de micropartículas empleado en la presente invención puede ser cualquier material en partículas finamente dividido adecuado. Adecuadamente, puede seleccionarse del grupo que consiste en partículas a base de sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónica, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas, bentonita, hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas, sepiolitas, micropartículas poliméricas reticuladas aniónicas de tamaño de partícula inferior a 750 nm y nanocelulosa.

La sílice puede ser, por ejemplo, cualquier sílice coloidal, por ejemplo, como se describe en el documento WO-A-8600100. El polisilicato puede ser un ácido silícico coloidal como se describe en el documento US-A-4.388.150. Los polisilicatos se pueden preparar acidificando una solución acuosa de un silicato de metal alcalino. Los polialuminosilicatos pueden ser, por ejemplo, ácido polisilícico aluminado, fabricado formando primero micropartículas de ácido polisilícico y tratando después con sales de aluminio, por ejemplo, como se describe en el documento US-A-5.176.891. Tales polialuminosilicatos consisten en micropartículas silícicas con el aluminio ubicado preferentemente en la superficie.

Como alternativa, los polialuminosilicatos pueden ser microgeles polisilícicos poliparticulados de área superficial superior a 1000 m<sup>2</sup>/g formados por reacción de un silicato de metal alcalino con sales de aluminio solubles en agua y ácidos, por ejemplo, como se describe en el documento US-A-5.482.693. Normalmente, los polialuminosilicatos pueden tener una relación molar de alúmina:sílice de entre 1:10 y 1:1500.

El material silíceo puede ser un borosilicato coloidal, por ejemplo, como se describe en el documento WO-A-9916708.

Las arcillas hinchables pueden ser, por ejemplo, normalmente una arcilla de tipo bentonita. Las arcillas preferidas son hinchables en agua e incluyen arcillas que son naturalmente hinchables en agua o arcillas que pueden modificarse, por ejemplo, mediante intercambio iónico para hacerlas hinchables en agua. Las arcillas hinchables en agua adecuadas incluyen, entre otras, arcillas a menudo denominadas hectoritas, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas y sepiolitas. Arcillas de hinchamiento aniónicas típicas se describen en los documentos EP-A-235893 y EP-A-335575.

Lo más preferiblemente, la arcilla es una arcilla de tipo bentonita. La bentonita se puede proporcionar como una bentonita de metal alcalino. Las bentonitas existen en la naturaleza como bentonitas alcalinas, como la bentonita de sodio o como la sal de metal alcalinotérreo, generalmente la sal de calcio o magnesio. Generalmente, las bentonitas de metales alcalinotérreos se activan por tratamiento con carbonato de sodio o bicarbonato de sodio. La arcilla de bentonita hinchable activada a menudo se suministra a la fábrica de papel en forma de polvo seco. Como alternativa, la bentonita se puede proporcionar como una suspensión fluida con alto contenido de sólidos, por ejemplo al menos 15 o 20 % de sólidos, por ejemplo, como se describe en los documentos EP-A-485124, WO-A-9733040 y WO-A-9733041.

Las micropartículas poliméricas reticuladas pueden prepararse como microemulsiones mediante un proceso que emplea una solución acuosa que comprende un monómero catiónico o aniónico y un agente de reticulación; un aceite que comprende un hidrocarburo saturado; y una cantidad eficaz de un agente tensioactivo suficiente para producir partículas de menos de aproximadamente 0,75 micrómetros de diámetro de tamaño de partícula promedio en número no hinchado. Las microperlas también se fabrican como microgeles mediante los procedimientos descritos por Ying Huang et. al., Makromol. Chem. 186, 273-281 (1985) o pueden obtenerse comercialmente como microrretículas. El término "micropartícula", como se usa en la presente memoria, pretende incluir todas estas configuraciones, es decir, microperlas per se, microgeles y microrretículas.

Las micropartículas poliméricas de esta invención se preparan preferiblemente por polimerización de los monómeros en una emulsión como se describe en la solicitud, EP-484617. La polimerización en microemulsiones y emulsiones inversas se puede usar como es sabido por los expertos en la materia.

La suspensión celulósica utilizada para fabricar la pasta en la presente invención puede fabricarse por métodos convencionales, por ejemplo, a partir de madera u otra materia prima. Se puede usar papel o cartón destintado para proporcionar parte de esta. Por ejemplo, la madera puede descortezarse y luego someterse a molienda, técnicas de formación de la pasta químicas o por calor, por ejemplo, para hacer una pasta mecánica, una pasta termomecánica o una pasta química. La fibra se puede blanquear, por ejemplo, mediante el uso de un proceso de blanqueo convencional, como el empleo de bisulfito o hidrosulfito de magnesio. La pasta se puede haber lavado, drenado y lavado de nuevo con agua u otro líquido de lavado acuoso antes de alcanzar la etapa de drenaje final en la máquina de fabricación de pasta.

La suspensión de la materia prima celulósica diluida puede contener fibra mecánica. Por fibra mecánica se entiende que la suspensión celulósica comprende pasta mecánica, lo que indica cualquier pasta de madera fabricada total o parcialmente mediante un proceso mecánico, que incluye madera molida en piedra (SGW), madera molida a presión (PGW), pasta termomecánica (TMP), pasta quimtermomecánica (CTMP) o pasta quimtermomecánica blanqueada (BCTMP). Las calidades de papel mecánico contienen diferentes cantidades de pasta mecánica, que generalmente se incluyen para proporcionar las propiedades ópticas y mecánicas deseadas. En algunos casos, la pasta utilizada para fabricar el papel relleno puede estar formada completamente por una o más de las pastas mecánicas mencionadas anteriormente. Además de las pastas mecánicas, a menudo se incluyen otras pastas en la suspensión celulósica. Normalmente, las otras pastas pueden formar al menos 10 % en peso del contenido total de fibra. Estas otras pastas incluidas en la receta del papel incluyen pasta destintada y pasta de sulfato (a menudo denominada pasta kraft).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Prueba confidencial en un proceso de fabricación de cartón

La fábrica de papel produce una caja de cartón plegable en una máquina de cinco capas. Las dos capas externas son telas fourdrinier con pasta química blanqueada al 100 % y las 3 capas intermedias son formadores de Bell Bond con un material de madera molida blanqueada al 100 %.

La velocidad de la máquina depende del peso base: los pesos base más bajos (menos de 250 g/m<sup>2</sup>) generalmente funcionan a velocidades de máquina más altas por encima de 400 m/min y los pesos base más altos funcionan a

5 velocidades más bajas debido a una limitación del vapor (secador). El agente de retención en uso es el sistema Hydrocol con el pre-tamiz PAM añadido y el post-tamiz de bentonita añadido. La bentonita se añade con tasas de dosificación típicas de 0,9 kg/t en las capas externas y de 1,2 a 1,5 kg/t en las capas medias. Se agrega poliacrilamida catiónica (IV mayor que 4 dl/g y densidad de carga menor a 3 mEq por gramo) con una tasa de  
 10 dosificación típica de 0,2 kg/t en las capas externas y de 0,25 a 0,35 kg/t en las capas intermedias. Estas tasas de adición varían según las condiciones de suministro y las propiedades del papel. No se pueden aplicar cantidades mayores de poliacrilamida catiónica debido a los efectos adversos tanto en la formación de la lámina como en las propiedades de resistencia. Con una adición extra de 2 kg/t de HM Polymin (polietilenimina con una densidad de carga superior a 3 mEq por gramo y una masa molar superior a 700.000 Da) en el agua de dilución final de la poliacrilamida catiónica mencionada anteriormente para formar una mezcla de polímeros catiónicos (Polymix) en las capas intermedias, solo la velocidad y la producción de la máquina aumentaron en un 4 % en una calidad de cartón de caja plegable con un peso base de 350 g/m<sup>2</sup>. La mezcla de polímeros catiónicos mencionada anteriormente mejoró la deshidratación a presión con los mismos valores de formación y resistencia.

### Ejemplo 2

15 Prueba confidencial en un proceso de fabricación de cartón en una ubicación diferente a la del ejemplo 1

La fábrica de papel produce varias calidades de Kraft Liner en una máquina Fourdrinier de dos capas. La composición de la capa superior siempre es 100 % de pasta kraft sin blanquear y la capa base es una proporción variable de papel de desecho y kraft sin blanquear desde 100 % de papel de desecho hasta un mínimo de 50 % de papel de desecho. La velocidad de la máquina depende del peso base: los pesos base más bajos (menos de 125 g/m<sup>2</sup>) generalmente funcionan a una velocidad máxima de la máquina de 800 m/min y los pesos base más altos funcionan a velocidades más bajas debido a una limitación del vapor (secador). El agente de retención en uso es el sistema Hydrocol con poliacrilamida catiónica (IV superior a 4 dl/g y densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo) agregada pre-tamiz y la bentonita añadida post-tamiz. La bentonita se agrega con tasas de dosificación típicas de 1,4 a 2 kg/t en la capa superior y 3,0 kg/t en la capa inferior. La poliacrilamida catiónica se agrega con una tasa de  
 20 dosificación típica de 0,1 a 0,25 kg/t en la capa superior y de 0,25 a 0,4 kg/t en la capa inferior. Estas tasas de adición varían según las condiciones de suministro y las propiedades del papel. No se pueden aplicar cantidades más altas de poliacrilamida catiónica debido a los efectos adversos tanto en la formación de la lámina como en las propiedades de resistencia. Con una adición extra de 1 kg/t de HM Polymin (polietilenimina como se describe anteriormente) en el agua de dilución final de la PAM para formar una mezcla de polímero catiónico (Polymix) en  
 25 ambas capas, la velocidad de la máquina y la producción aumentó en un 5 % en una calidad Kraft Liner con un peso base de 140 g/m<sup>2</sup>. La adición de la mezcla de polímeros catiónicos dio lugar a una mejor deshidratación a presión con los mismos valores de formación y resistencia.



**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de fabricación de papel o cartón en el que se proporciona una materia prima celulósica diluida y se somete a una o más etapas de cizallamiento y luego se drena y en un tamiz móvil se forma una hoja que se seca,
- 5 en el que el proceso emplea un sistema de retención que se aplica a la materia prima diluida, comprendiendo dicho sistema de retención como componentes,
- I) una mezcla de diferentes polímeros catiónicos y  
    II) un material en forma de micropartículas,
- en el que la mezcla de polímeros catiónicos comprende,
- 10 a) un polímero catiónico que tiene una densidad de carga de al menos 3 mEq por gramo y una masa molar superior a 700.000, en el que el polímero catiónico (a) se selecciona del grupo que consiste en polietileniminas, polietileniminas modificadas, polivinilaminas y polivinil carboxamidas parcialmente hidrolizadas,  
b) un polímero catiónico que tiene una densidad de carga inferior a 3 mEq por gramo y una viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g,
- 15 en el que el polímero catiónico (b) comprende entre 5 y 40 % en moles de un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en poliacrilamidas catiónicas que comprenden acrilamida y una sal de amonio cuaternario de cloruro de metilo de dimetilamino etil acrilato, y en el que uno de los componentes del sistema de retención se dosifica en la materia prima diluida después de la etapa final de cizallamiento y el otro se dosifica en la materia prima diluida antes de la etapa final de cizallamiento
- 20 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que I) la mezcla de polímeros catiónicos se dosifica en la materia prima diluida antes de la etapa de cizallamiento final y II) el material en micropartículas se dosifica en la materia prima diluida después de la etapa de cizallamiento final.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material en micropartículas se dosifica en la materia prima diluida antes de la última etapa de cizallamiento y posteriormente después de esta etapa de dosificación.
- 25 4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que II) el material en micropartículas se selecciona del grupo que consiste en partículas a base de sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónica, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas, bentonita, hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas, sepiolitas, micropartículas poliméricas reticuladas aniónicas de tamaño de partícula inferior a 750 nm y
- 30 nanocelulosa.