

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 900**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)
D21H 17/44 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2016 PCT/FI2016/050038**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120524**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2016 E 16705806 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3250752**

54 Título: **Producto de polímero en forma de partículas y su uso**

30 Prioridad:

27.01.2015 FI 20155058

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2019

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**KARPPI, ASKO;
HIETANIEMI, MATTI;
LEPO, ANNELI y
STRENGELL, KIMMO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 900 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

Producto de polímero en forma de partículas y su uso

La presente invención se refiere a un producto de polímero soluble en agua en forma de partículas, su uso y un método para tratar stock de fibra en la fabricación de papel y/o cartón según los preámbulos de las reivindicaciones independientes adjuntas.

En la preparación de papel y cartón, el uso de fuentes de fibra económicas, tales como cartón de embalaje ondulado usado (OCC, por sus siglas en inglés) y otros grados de papel y cartón reciclados, ha estado aumentando en las últimas décadas. El papel o cartón, que se prepara a partir de un stock que comprende grandes cantidades de fibras recicladas, típicamente tiene propiedades de baja resistencia en seco porque la cantidad de las fibras se reduce durante el reciclado. Normalmente, las propiedades de baja resistencia se mejoran mediante apresto interno con diversos polímeros. Sin embargo, los stocks de fibra preparados a partir de materias primas de fibra reciclada contienen altas cantidades de sustancias aniónicas, denominadas basura aniónica, lo que aumenta el consumo del apresto interno, porque los polímeros del apresto interno reaccionan con las sustancias aniónicas en lugar de fibras. Al mismo tiempo, las fibras recicladas muestran niveles de carga relativamente bajos, lo que significa que la interacción entre las fibras y el polímero del apresto interno no es tan efectiva como con fibras vírgenes.

Un aspecto importante en el tratamiento del stock que comprende fibras recicladas es la rentabilidad del proceso general. Los productos preparados a partir de fibras recicladas normalmente son productos a granel de bajo costo. Por lo tanto, no es económicamente viable aumentar los costos químicos durante la producción del stock de fibra por encima de un cierto nivel, y los costos de los aditivos químicos se ponderan cuidadosamente contra los beneficios que pueden lograrse y el precio del producto final. En otras palabras, la dosificación del polímero del apresto interno no puede aumentarse libremente y/o no pueden utilizarse polímeros efectivos pero costosos si los costos finales aumentan demasiado. Consecuentemente, hay una demanda creciente de agentes efectivos para mejorar la resistencia, que al mismo tiempo son económicamente viables.

La poliacrilamida anfótera, que es un copolímero de acrilamida que comprende tanto grupos aniónicos como catiónicos, se ha utilizado como agente de apresto para aumentar la resistencia en la industria de fabricación de papel. La poliacrilamida anfótera se utiliza en la industria de fabricación de papel en forma de solución como polímero de dispersión, polímero de emulsión o un polímero en solución. Sin embargo, los polímeros de dispersión y polímeros de solución pueden ser costosos para fabricar y las soluciones de polímero tienen costos altos de transporte y almacenamiento, en comparación con la cantidad de polímero activo. Por lo tanto, no han sido una alternativa preferida para la fabricación de productos de papel y cartón de bajo costo a partir de materias primas recicladas.

Una desventaja de los productos de polímero en solución también es su vida útil limitada, especialmente para polímeros con baja densidad de carga. Durante el almacenamiento, los polímeros en solución se degradan fácilmente en las condiciones prevalecientes, lo que disminuye la cantidad de polímero activo en el producto. Por ejemplo, el crecimiento microbiano en el producto de polímero en solución produce productos de metabolismo, que pueden ser perjudiciales para la calidad del producto de polímero. Por ejemplo, los microbios pueden producir grumos, lo que causa problemas en el papel o cartón final. La baja densidad de carga del producto no inhibe el crecimiento microbiano.

El documento de patente US 5.032.226 describe un papel de base para soporte de la capa fotográfica, hecho de papel recubierto con resina de poliolefina. El papel de base incluye además de agente de apresto hidrófobo y un agente transportador de propiedades a prueba de humedad catiónico, una poliacrilamida anfótera y/o polimetacrilamida.

El documento de patente WO 2006/044735 describe un método para preparar un polímero de haluro de amonio dialil-N,N-disustituido modificado y su uso junto con polímeros catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos o anfóteros solubles en agua de alto peso molecular para retención y drenaje en el suministro de fabricación de papel.

El documento de patente WO 2013/124542 describe un método para preparar papel, tejido, cartón o similares.

Un objeto de esta invención es minimizar o posiblemente incluso eliminar las desventajas existentes en la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una alternativa funcional y rentable para los polímeros y agentes de resistencia existentes.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un método simple y efectivo para fabricar papel, cartón o similares con mayores propiedades de resistencia en seco, tales como la resistencia al estallido y/o resistencia del ensayo de compresión en corto (SCT, por sus siglas en inglés).

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

Algunas realizaciones preferidas de esta invención se presentan en las reivindicaciones dependientes.

El producto de polímero soluble en agua típico de acuerdo con la presente invención, en forma de partículas,

comprende poliacrilamida anfótera, que se obtiene mediante la polimerización de acrilamida junto con monómeros aniónicos y catiónicos, y la cual poliacrilamida anfótera tiene

- un peso molecular promedio en masa MW de 1 500 000 - 6 000 000 g/mol, y
- una ionicidad total de 4 - 15% en mol,

5 por lo cual el producto de polímero tiene un contenido de polímero en el intervalo de 70 - 98% en peso.

El método típico para tratar stock de fibra en la fabricación de papel y/o cartón comprende

- disolver el producto de polímero soluble en agua en forma de partículas de acuerdo con la presente invención en agua, por lo cual se obtiene una solución de tratamiento acuosa,

- añadir la solución de tratamiento obtenida a un stock de fibra, y

10 - formar una red fibrosa.

El uso típico del producto de polímero soluble en agua de acuerdo con la presente invención es un agente de resistencia en seco para papel o cartón.

Otro uso típico del producto de polímero soluble en agua de acuerdo con la presente invención es para preparar una composición de apresto de superficie para papel o cartón.

15 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que un producto de polímero en forma de partículas, que comprende poliacrilamida anfótera con propiedades seleccionadas cuidadosamente y producido mediante polimerización de gel, puede utilizarse como agente de resistencia en seco para papel y/o cartón para proporcionar mejoras inesperadas en la resistencia en seco. El producto de polímero de acuerdo con la presente invención es rentable para producir y transportar, mientras proporciona beneficios claros en las propiedades de resistencia en seco del papel o cartón final.

20 En el contexto de la presente aplicación, el término "poliacrilamida anfótera" denota una poliacrilamida donde ambos grupos catiónicos y aniónicos están presentes en una solución acuosa a un pH 7. La poliacrilamida anfótera se obtiene mediante copolimerización de acrilamida y metacrilamida junto con ambos monómeros aniónicos y catiónicos. Preferiblemente, la poliacrilamida anfótera se obtiene mediante copolimerización de acrilamida junto con ambos monómeros aniónicos y catiónicos.

25 En el contexto de la presente aplicación, el término "forma de partículas" denota partículas o gránulos sólidos discretos. De acuerdo con una realización de la invención, el producto de polímero comprende partículas o gránulos de poliacrilamida anfótera, que tienen un tamaño de partícula promedio de < 2,5 mm, preferiblemente < 2,0 mm, más preferiblemente < 1,5 mm. Estas partículas se obtienen sometiendo el gel de polímero obtenido a trituración mecánica, tales como corte, molienda, fragmentación, picado o similares.

30 El término "soluble en agua" se entiende en el contexto de la presente aplicación que el producto de polímero, y consecuentemente la poliacrilamida anfótera, es completamente miscible con agua. Cuando se mezcla con exceso de agua, la poliacrilamida anfótera en el producto de polímero preferiblemente está completamente disuelta y la solución de polímero obtenida preferiblemente está esencialmente libre de partículas o gránulos discretos de polímero. Exceso de agua significa que la solución de polímero obtenida no es una solución saturada.

35 De acuerdo con una realización preferible, la poliacrilamida anfótera es una poliacrilamida lineal. En otras palabras, la poliacrilamida anfótera no está ramificada y preferiblemente no es reticulada. En la polimerización de gel, la cantidad del agente reticulante es menor que 0,002% en mol, preferiblemente menor que 0,0005% en mol, más preferiblemente menor que 0,0001% en mol. De acuerdo con una realización, la polimerización de gel está completamente libre de agente reticulante. La poliacrilamida anfótera lineal reduce efectivamente la posibilidad de partículas de polímero insolubles, que podrían reducir la calidad del papel o cartón producido.

40 De acuerdo con una realización, 10 - 95%, preferiblemente 30 - 90%, más preferiblemente 50 - 85%, incluso más preferiblemente 60 - 80%, de los grupos cargados en la estructura de poliacrilamida anfótera son catiónicos.

45 De acuerdo con una realización preferible de la invención, la poliacrilamida anfótera en el producto de polímero tiene una carga neta catiónica. Esto significa que la carga neta de la poliacrilamida anfótera permanece positiva, incluso si contiene grupos aniónicos. La carga neta catiónica mejora la interacción de la poliacrilamida anfótera con las fibras en el stock. La carga neta de la poliacrilamida anfótera se calcula como la suma de las cargas de los grupos catiónicos y aniónicos presentes.

50 El contenido de sólidos del producto de poliacrilamida anfótera de acuerdo con la presente invención puede ser > 80% en peso, preferiblemente > 85% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 80 - 97% en peso, incluso más preferiblemente 85 - 95% en peso. El contenido alto de sólidos es beneficioso en vista de las propiedades de almacenamiento y transporte del producto de polímero.

El peso molecular promedio en masa (MW) de la poliacrilamida anfótera puede estar en el intervalo de 1 500 000 - 6 000 000 g/mol, preferiblemente 2 000 000 - 5 000 000 g/mol, más preferiblemente 2 500 000 - 4 500 000 g/mol, incluso más preferiblemente 2 700 000 - 4 300 000 g/mol. De acuerdo con una realización preferida, el peso molecular promedio en masa (MW) de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 2 000 000 - 4 500 000 g/mol. Se ha observado que cuando el peso molecular promedio de la poliacrilamida anfótera es $> 2\,000\,000$ g/mol, proporciona buena adhesión y acoplamiento entre las fibras en el stock. Similarmente, se ha observado que cuando el peso molecular promedio es menor que 6 000 000 g/mol, las fibras están más uniformemente espaciadas y no se perturba la formación de la red. En esta aplicación, el valor "peso molecular promedio en masa" se utiliza para describir la magnitud del largo de la cadena de polímero. Los valores de peso molecular promedio en masa se calculan a partir de resultados de viscosidad intrínseca medidos de una manera conocida en 1N NaCl a 25 °C utilizando un viscosímetro capilar Ubbelohde. El capilar seleccionado es apropiado, y en las mediciones de esta aplicación, se utilizó un viscosímetro capilar Ubbelohde con constante $K=0,005228$. El peso molecular promedio posteriormente se calcula a partir de un resultado de viscosidad intrínseca de una manera conocida usando la ecuación de Mark-Houwlin $[\eta] = K \cdot M^a$, $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, M es el peso molecular (g/mol), y K y a son parámetros dados en Polymer Handbook, Cuarta Edición, Volumen 2, Editores: J. Brandrup, E.H. Immergut y E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc., EE.UU., 1999, pág. VII/11 para poli(acrilamida). Por consiguiente, el valor del parámetro K es 0,0191 ml/g y el valor del parámetro "a" es 0,71. El intervalo del peso molecular promedio dado para los parámetros en condiciones usadas es 490 000 - 3 200 000 g/mol, pero los mismos parámetros se utilizan para describir la magnitud del peso molecular también fuera de este intervalo. El pH de las soluciones de polímero para la determinación de la viscosidad intrínseca se ajusta a 2,7 por ácido fórmico para evitar la formación del complejo de poli-ion probable de poliacrilamidas anfóteras.

De acuerdo con una realización de la invención, el contenido de polímero en el producto de poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 70 - 98% en peso, preferiblemente 75 - 95% en peso, más preferiblemente 80 - 95% en peso, incluso más preferiblemente 85 - 93% en peso. Dado que el contenido de polímero del producto de polímero es alto, naturalmente, la cantidad de poliacrilamida anfótera activa también es alta. Esto tiene un impacto positivo sobre los costos de almacenamiento y transporte del producto de polímero. El contenido de humedad del producto de polímero típicamente es de 5 - 12% en peso.

La poliacrilamida anfótera en el producto de polímero puede comprender al menos 85% en mol de unidades estructurales derivadas de monómeros de acrilamida y/o metacrilamida y $< 15\%$ en mol de unidades estructurales que originan monómeros aniónicos y catiónicos. Los valores de porcentaje se calculan del peso seco total del polímero. La ionicidad total de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 4 - 15% en mol, preferiblemente 5 - 13% en mol, más preferiblemente 6 - 12% en mol, incluso más preferiblemente 6 - 10% en mol. La ionicidad total incluye todos los grupos que tienen carga iónica en la poliacrilamida anfótera, la mayoría de los grupos cargados que se originan de los monómeros iónicos, pero incluidos también otros grupos cargados que se originan de los agentes de terminación de cadena o similares. Se ha observado que es beneficioso cuando la ionicidad total del polímero para fines de mejoría de la resistencia es $< 15\%$ en mol, especialmente cuando el peso molecular promedio del polímero es 2 000 000 - 6 000 000 g/mol. Si la ionicidad es mayor, el polímero puede tener una tendencia a flocular basura aniónica y otras sustancias perturbadoras en el stock en lugar de proporcionar una buena adhesión entre las fibras. La ionicidad se selecciona cuidadosamente para proporcionar resistencia máxima para el producto de papel/cartón final, buena formación de la red. Además, la ionicidad se optimiza en vista de evitar problemas del potencial zeta en el stock, es decir, valores del potencial zeta positivo.

De acuerdo con una realización de la invención, 10 - 90%, preferiblemente 30 - 90%, más preferiblemente 50 - 85%, incluso más preferiblemente 60 - 80% de los grupos cargados en la poliacrilamida anfótera son catiónicos.

Los grupos catiónicos en la poliacrilamida anfótera pueden originarse de monómeros seleccionados de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAM), cloruro de [2-(acrililoilo)etil] trimetilamonio (ADAM-CI), 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-CI), dimetilsulfato de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, cloruro de [3-(acrililoilamino)propil] trimetilamonio (APTAC), cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil] trimetilamonio (MAPTAC) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Preferiblemente los grupos catiónicos en la poliacrilamida anfótera pueden originarse de monómeros seleccionados de [2-(acrililoilo)etil] trimetilamonio (ADAM-CI), 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-CI).

Los grupos aniónicos en la poliacrilamida anfótera se originan de monómeros seleccionados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico o ácido tíglico. Preferiblemente los grupos aniónicos se originan de ácido acrílico o ácido itacónico.

De acuerdo con una realización preferible, la poliacrilamida anfótera tiene una carga catiónica neta.

La poliacrilamida anfótera del producto de polímero se obtiene mediante polimerización de gel. De acuerdo con una realización, el proceso de preparación del producto de polímero en forma de partículas, que comprende la poliacrilamida anfótera, puede usar una mezcla de reacción que comprende monómeros no iónicos, tales como acrilamida, y los monómeros aniónicos y catiónicos cargados. Los monómeros en la mezcla de reacción se polimerizan

- en presencia de iniciadores utilizando la polimerización libre de radicales. La temperatura en el comienzo de la polimerización puede ser menor que 40 °C, a veces menor que 30 °C. A veces, la temperatura en el comienzo de la polimerización puede ser incluso menor que 5 °C. La polimerización libre de radicales de la mezcla de reacción produce poliacrilamida anfótera, que está en forma de gel o líquido altamente viscoso. Después de la polimerización de gel, la poliacrilamida anfótera obtenida en forma de gel se tritura, tal como fragmentada o picada, así como también se seca, por lo cual se obtiene un producto de polímero de partículas. Dependiendo del aparato de reacción utilizado, la fragmentación o picado pueden realizarse en el mismo aparato de reacción donde tiene lugar la polimerización. Por ejemplo, la polimerización puede realizarse en una primera zona de un mezclador de tornillo y la fragmentación del polímero obtenido se realiza en una segunda zona de dicho mezclador de tornillo. También es posible que la fragmentación, picado u otro ajuste de tamaño de partículas se realice en un aparato de tratamiento, que esté separado del aparato de reacción. Por ejemplo, el polímero hidrosoluble, es decir, soluble en agua, puede transferirse desde el segundo extremo de un aparato de reacción, que es un transportador de cinta, a través de una pantalla de agujero giratorio o similar, donde se fragmenta o pica en partículas pequeñas. Después de la fragmentación o del picado, el polímero triturado se seca, muele a un tamaño de partícula deseado y embala para almacenamiento y/o transporte.
- De acuerdo con una realización de la invención, el producto de polímero se obtiene mediante el proceso de polimerización de gel, donde el contenido del disolvente no acuoso en la mezcla de reacción es menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 5% en peso, más preferiblemente menor que 3% en peso.
- De acuerdo con una realización de la invención, el producto de polímero se obtiene mediante polimerización de gel, donde el contenido de monómeros en la mezcla de reacción al comienzo de la polimerización es de al menos 29% en peso, preferiblemente al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 32% en peso.
- Cuando se usa, el producto de polímero soluble en agua en forma de partículas se disuelve en agua, por lo cual se obtiene una solución de tratamiento acuosa. El contenido de polímero de dicha solución de tratamiento acuosa puede ser de 0,1 - 4% en peso, preferiblemente 0,3 - 3% en peso, más preferiblemente 0,5 - 2% en peso.
- La solución de tratamiento acuosa que comprende poliacrilamida anfótera puede añadirse posteriormente al stock de fibra, preferiblemente al stock grueso, como un químico de extremo húmedo.
- Stock grueso se entiende aquí como un stock o suministro fibroso, que tiene una consistencia de al menos 20 g/l, preferiblemente más de 25 g/l, más preferiblemente más de 30 g/l. De acuerdo con una realización, la adición de la solución de tratamiento se ubica después de las torres de almacenamiento de stock, pero antes de que el stock grueso se diluya en el pozo de alambre (silo fuera de la máquina) con el agua blanca de bucle corto. Cuando se utiliza como un químico de extremo húmedo, la poliacrilamida anfótera puede usarse en una cantidad de 100 - 2000 g/ton de papel o cartón producido, preferiblemente en el intervalo de 300 - 1500 g/ton de papel o cartón producido, más preferiblemente en el intervalo de 400 - 900 g/ton de papel o cartón producido.
- La solución de tratamiento acuosa que comprende poliacrilamida anfótera puede utilizarse para preparar una composición de apresto de superficie para papel o cartón. En esta realización, la solución de tratamiento se mezcla con solución de almidón, opcionalmente con otros agentes de tratamiento, tales como agentes de hidrofobización. El componente de almidón puede ser cualquier almidón adecuado utilizado en el apresto de superficie, tales como almidón de patata, arroz, maíz, maíz ceroso, trigo, maíz, cebada o tapioca, preferiblemente almidón de maíz. El almidón puede tener un contenido de amilosa de > 10%, preferiblemente > 15%, más preferiblemente > 20%. De acuerdo con una realización preferible de la invención, el contenido de amilosa del almidón puede estar en el intervalo de 10 - 80%, preferiblemente 15 - 40%, más preferiblemente 25 - 35%, determinado utilizando procedimientos de afinidad de yodo. El componente de almidón preferiblemente es almidón degradado y disuelto. El componente de almidón puede ser almidón degradado enzimática o térmicamente o almidón oxidado. El componente de almidón puede ser almidón nativo no cargado degradado o almidón oxidado levemente aniónico, preferiblemente almidón nativo no cargado degradado. De acuerdo con una realización, el componente de almidón puede ser almidón de apresto de superficie oxidado levemente catiónico.
- El apresto de superficie obtenido se aplica sobre la superficie de la red de papel o cartón utilizando aparatos y dispositivos de apresto conocidos, tales como prensa de película, prensa encoladora en estanque o charco o aplicación por pulverización. Cuando se utiliza como un aditivo de apresto de superficie, la poliacrilamida anfótera puede usarse en una cantidad de 500 - 5000 g/ton de papel o cartón producido, preferiblemente en el intervalo de 1000 - 3000 g/ton de papel o cartón producido, más preferiblemente en el intervalo de 1500 - 2500 g/ton de papel o cartón producido.
- En el presente contexto, y como se utiliza anteriormente, el término "stock de fibra" se entiende como una suspensión acuosa, que comprende fibras y opcionalmente rellenos. El stock de fibra puede comprender al menos 5%, preferiblemente 10 - 30%, más preferiblemente 11 - 19% de relleno mineral. La cantidad de relleno mineral se calcula secando el stock, y midiendo el contenido de ceniza utilizando la norma ISO 1762, a una temperatura de 525 °C se utiliza para mediciones del contenido de ceniza. El relleno mineral puede ser cualquier relleno utilizado convencionalmente en la preparación de papel y cartón, tal como carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, arcilla, talco, yeso, dióxido de titanio, silicato sintético, trihidrato de aluminio, sulfato de bario, óxido de magnesio o cualquiera de sus mezclas.

De acuerdo con una realización preferible de la invención, la solución de tratamiento que comprende poliacrilamida anfótera se añade al stock de fibra que comprende fibras recicladas. Esto significa que las fibras en el stock de fibra preferiblemente se originan de papel o cartón de embalaje ondulado usado (OCC) reciclado. De acuerdo con una realización preferida, el stock de fibra a tratarse comprende al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso de fibras que se originan de papel o cartón reciclado. En algunas realizaciones, el stock de fibra puede comprender incluso > 70% en peso, a veces incluso > 80% en peso, de fibras que se originan de papel o cartón reciclado.

De acuerdo con una realización preferible, la poliacrilamida anfótera se utiliza como aditivo de resistencia en seco en la fabricación de cartón cuando se produce cartón como cartón para cajas plegables (FBB, por sus siglas en inglés), ondulado, liso, cartoncillo blanco (WLC, por sus siglas en inglés), cartón sólido blanqueado de pasta al sulfato (SBS, por sus siglas en inglés), cartón sólido no blanqueado de pasta al sulfato (SUS, por sus siglas en inglés) o cartón para envasar líquidos (LPB, por sus siglas en inglés). Los cartones pueden tener gramaje de 120 a 500 g/m² y pueden basarse 100% en fibras primarias, 100% en fibras recicladas o en cualquier combinación posible entre fibras primarias y recicladas.

La composición de agente de fabricación de papel es adecuada especialmente para el stock grueso de fibra que tiene un valor del potencial zeta -35 — -1 mV, preferiblemente -10 — -1, más preferiblemente -7 — -1 mV, medido con el dispositivo Mútek SZP-06, antes de la adición de la composición de agente de fabricación de papel al stock de fibra.

La composición de agente de fabricación de papel es adecuada especialmente para la fabricación de grados de papel y/o cartón que tienen un contenido de ceniza antes del recubrimiento, si lo hubiere, de > 10%, preferiblemente > 15%, más preferiblemente > 20%. La norma ISO 1762, temperatura de 525°C se utiliza para mediciones del contenido de ceniza.

Parte experimental

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

Producción del producto de polímero

25 Descripción general de la preparación del producto de polímero

La preparación de la solución de monómero se describe para los ejemplos ilustrativos a continuación y se preparan otras soluciones de monómero de manera análoga. Los monómeros utilizados y sus proporciones para cada producto de polímero probado se dan en la Tabla 1.

30 Después de que se prepara la solución de monómero de acuerdo con la descripción, la solución de monómero se purga con flujo de nitrógeno para eliminar el oxígeno. Se añade a la solución de monómero un iniciador, 2-hidroxi-2-metilpropiofenona en polietilenglicol-agua (1:1 en peso), y la solución de monómero se coloca en una bandeja para formar una capa de aproximadamente 1 cm bajo luz UV. La luz UV principalmente está en el intervalo de 350 - 400 nm, por ejemplo, se pueden utilizar tubos de luz Philips Actinic BL TL 40W. La intensidad de la luz se aumenta a medida que procede la polimerización para completar la polimerización. La intensidad de la luz es de 550 μW/cm² los primeros 10 minutos, y después de 30 minutos es de 2000 μW/cm². El gel obtenido se corre a través de un extrusor y se seca a una humedad menor que 10% a una temperatura de 60 °C. El polímero secado se muele y tamiza a un tamaño de partícula de 0,5 - 1,0 mm.

Preparación de la solución de monómero AD7-AC2 A

40 La solución de monómero se prepara mezclando 248,3 g de solución de acrilamida al 50%, 0,01 g de solución de sal de Na de DTPA al 40%, 2,9 g de gluconato de sodio, 4,4 de dipropilenglicol, 1,9 g de ácido adípico y 7,2 g de ácido cítrico en un reactor de vidrio de laboratorio controlado por temperatura a 20 - 25 °C. La mezcla se agita hasta que se disuelven las sustancias sólidas. A la solución se añade 32,6 g de ADAM-Cl al 80%. El pH de la solución se ajusta a 3,0 con ácido cítrico, y se añade 2,8 g de ácido acrílico a la solución.

45 El pH se ajusta para que esté en 2,5 - 3,0. La solución de iniciador es 5 ml de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona al 6% en la solución de polietilenglicol-agua (1:1 en peso). La preparación se continúa como se describe en la descripción general anterior.

Preparación de la solución de monómero M8-AC2.5 A

50 La solución de monómero se prepara mezclando 224,4 g de solución de acrilamida al 50%, 0,01 g de solución de sal de Na de DTPA al 40%, 2,7 g de gluconato de sodio, 1,7 g de ácido adípico y 6,5 g de ácido cítrico en un reactor de vidrio de laboratorio controlado por temperatura a una temperatura de 20 - 25 °C. La mezcla se agita hasta que se disuelven las sustancias sólidas. A la solución se añade 62,4 g de MAPTAC al 30%. El pH de la solución se ajusta a 3,0 con ácido cítrico y se añade 2,6 g de ácido acrílico a la solución. El pH se ajusta para que esté en 2,5 - 3,0. La solución de iniciador es 6,5 ml de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona al 12% en la solución de polietilenglicol-agua (1:1 en peso). La preparación se continúa como se describe en la descripción general anterior.

Preparación de la solución de monómero AD7-IT3

La solución de monómero se prepara mezclando 244,1 g de solución de acrilamida al 50%, 0,01 de solución de sal de Na de DTPA al 40%, 2,9 g de gluconato de sodio, 4,3 de dipropilenglicol, 1,8 g de ácido adípico y 7,0 g de ácido cítrico en un reactor de vidrio de laboratorio controlado por temperatura a una temperatura de 20 - 25 °C. La mezcla se agita hasta que se disuelven las sustancias sólidas. A la solución se añade 32,4 g de ADAM-CI al 80%. El pH de la solución se ajusta a 3,0 con ácido cítrico adicional, y se añade 7,5 g de ácido itacónico a la solución. El pH se ajusta para que esté en 2,5 - 3,0. La solución de iniciador es 5 ml de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona al 6% en la solución de polietilenglicol-agua (1:1 en peso). La preparación se continúa como se describe en la descripción general anterior.

Preparación de la solución de monómero M8-AC2.5 B

La solución de monómero se prepara mezclando 224,4 g de solución de acrilamida al 50%, 0,01 g de solución de sal de Na de DTPA al 40%, 2,7 g de gluconato de sodio y 1,7 g de ácido adípico en un reactor de vidrio de laboratorio controlado por temperatura a una temperatura de 20 - 25°C. La mezcla se agita hasta que se disuelven las sustancias sólidas. A la solución se añade 62,4 g de MAPTAC al 30%. El pH de la solución se ajusta a 3,0 con ácido clorhídrico al 37% y se añade 3,2 g de ácido acrílico a la solución. El pH se ajusta para que esté en 2,5 - 3,0. La solución de iniciador es 6,5 ml de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona al 12% en la solución de polietilenglicol-agua (1:1 en peso). La preparación se continúa como se describe en la descripción general anterior.

Las viscosidades intrínsecas de los productos de polímero se determinaron mediante el viscosímetro capilar Ubbelohde en 1 M NaCl a 25°C. El pH de la solución de polímero para la determinación de la viscosidad capilar se ajustó a 2,7 por ácido fórmico para evitar el impacto de la formación del complejo de poli-ion probable para la viscosidad. Los pesos moleculares se calcularon usando parámetros "K" y "a" de poli(acrilamida). El valor del parámetro "K" es 0,0191 ml/g y el valor del parámetro "a" es 0,71. Los valores de viscosidad intrínseca determinados y los valores de peso molecular calculados para los productos de polímero probados también se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Monómeros, sus proporciones, valores de viscosidad intrínseca y valores de peso molecular calculados para los productos de polímero probados.

Producto de polímero	Acrilamida (% en mol)	ADAM-CI (% en mol)	MAPTAC (% en mol)	Ácido acrílico (% en mol)	Ácido Itacónico (% en mol)	Viscosidad intrínseca (dl/g)	MW basado en la viscosidad intrínseca
M8-AC2.5 A	89,5	-	8	2,5	-	7,1	2,8
M8-AC2.5 B	89,5	-	8	2,5	-	6,8	2,6
AD7-AC2 A	91	7	-	2	-	7,2	2,8
AD7-AC2 B	91	7	-	2	-	6,1	2,4
M8-AC2.5 C	89,5	-	8	2,5	-	7,4	3,1
M5-AC5	90	-	5	5	-	7,9	3,3
AD7-AC2 C	91	7	-	2	-	8,5	3,5
AD7-AC2 D	91	7	-	2	-	9,9	4,4
AD7-IT3	90	7	-	-	-	5,2	1,7

Productos de polímero comparativos

Se utilizaron productos de polímero comerciales como productos de polímero comparativos. Los pesos moleculares de las soluciones de polímero de productos de polímero comparativos se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño, SEC, calibrada con estándares de calibración de peso molecular reducido de 430 - 1 015 000 g/mol de óxido de polietileno. El peso molecular de la poli(acrilamida catiónica seca se aproximó basado en la viscosidad intrínseca, de la misma manera que para los productos de polímero de prueba. El peso molecular del polímero de polivinilformamida/polivinilamina seco (VF60-VAM40) se determinó mediante cromatografía de exclusión por tamaño, SEC, calibrada con óxido de polietileno. El valor del peso molecular de VF60-VAM40 es una evaluación, porque el valor estaba por encima de los estándares de calibración. Los monómeros usados, sus proporciones, los valores de viscosidad intrínseca y los valores de peso molecular calculados de los productos de polímero de referencia se dan en la Tabla 2.

Tabla 2. Monómeros, sus proporciones, valores de viscosidad intrínseca y valores de peso molecular calculados de los productos de polímero de referencia

Producto de polímero de referencia	Acrilamida (% en mol)	ADAM-CI (% en mol)	Ácido acrílico (% en mol) N-vinilformamida (% en mol)	Vinilamina (% en mol)	Viscosidad intrínseca (dl/g)	MW basado en la viscosidad intrínseca (Mg/mol)	MW, SEC (Mg/mol)
AD10-AC5	85	10	5 -	-	-	-	0,8
AD5	95	5	- -	-	8,5	3,5	
VF60-VAM40	-	-	- 60	40	-	-	-4
VF55-VAM45	-	-	- 55	45	-	-	0,6
AC8	92	-	8 -	-	-	-	0,4

Ejemplos de rendimiento técnico

- 5 El rendimiento técnico de los productos de polímero de prueba y los productos de polímero de referencia comparativos se probó con diferentes estudios de pulpa y hoja. Los dispositivos y normas de prueba de pulpa y hoja utilizados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3. Dispositivos y normas de prueba de pulpa y hoja.

Propiedad/Medición	Dispositivo/Estándar
pH	Knick Portamess 911
Turbidez (NTU)	WTW Turb 555IR
Conductividad (mS/cm)	Knick Portamess 911
Carga ($\mu\text{ekv/l}$)	Mütek PCD 03
Potencial zeta (mV)	Mütek SZP-06
Consistencia (g/l)	ISO 4119
Contenido de ceniza (%)	ISO 1762
Peso base	Mettler Toledo / ISO 536
Contenido de ceniza, 525°C	ISO 1762
Índice de SCT (ensayo de Compresión en Corto)	Aparato de ensayo de Resistencia a la Compresión Lorentzen & Wettre /ISO 9895
Resistencia al estallido	Ensayo IDM EM-50/80/ISO 2758
Índice CMT30	Sumet-Messtechnik SC-500 Fluter: PTA Grupo AV-S/ISO 7263:1994
Cobb60	ISO 535
Resistencia a la tracción	Aparato de ensayo de Tracción Lorentzen & Wettre/ISO 1924-3

- 10 Ejemplo de Rendimiento 1: resistencia en seco de hojas hechas a mano testliner

Se utilizó como materia prima stock de Embalaje Ondulado Usado (OCC) Comercial de Europa Central. El stock se había separado en fracción de fibra larga (LF-) y fracción de fibra corta (SF-) por un proceso de fraccionamiento de pantalla ya presente en la fábrica. Se caracterizaron la pulpa mezclada que comprendía ambas fracciones, así como también el agua blanca y el filtrado transparente y los resultados se muestran en la Tabla 4 anexada.

Tabla 4. Características del stock utilizado en el Ejemplo de Rendimiento 1.

Característica	Pulpa Mezclada	Agua Blanca	Filtrado Transparente
pH	6,54	6,36	5,1
Turbidez, NTU	744	629	634
Conductividad, mS/cm	3,76	3,74	2,86
Densidad de carga, µeq/l	219	176	156
Potencial zeta, mV	4,75	-	-
Consistencia, g/l	9,4	2,8	0,2
Ceniza de sólidos secos, %	10,5	34,9	24,5

5 Cada producto de polímero que se iba a probar se añadió al stock en una jarra mezcladora bajo mezclado con 1000 rpm. Después de la adición del producto de polímero, se continuó el mezclado durante 1 min, se añadió agua blanca (1/3) a la pulpa (2/3) 30 s antes de la preparación de la hoja y se continuó el mezclado a 1000 rpm durante 30 s hasta que la suspensión del stock estuvo lista para la preparación de la hoja. Se añadió el auxiliar de retención Fennopol K3400R (Kemira Oyj) a una dosificación de aproximadamente 100g/t 10 s antes de la preparación de la hoja. El producto de polímero de este modo se dejó durante un tiempo de reacción total de 90 s antes de la preparación de la hoja. Se ajustó el peso base de la hoja cambiando la dosificación del auxiliar de retención. La dosificación del auxiliar de retención de la referencia era 100 g/t.

10 Para la preparación de hojas de laboratorio, el stock se diluyó a una consistencia de 1% con filtrado transparente (CF, por sus siglas en inglés). Se formaron hojas hechas a mano que tenían un peso base de 120 g/m² usando el formador de hojas Rapid Köthen con agua en circulación de conformidad con ISO 5269-2:2012. La cantidad de la porción de stock (240 ml) se mantuvo constante. Se secaron las hojas en secadores de vacío durante 6 minutos a 92°C y a 1.000 mbar.

15 El agua en circulación utilizada se preparó en un recipiente separado, donde la conductividad y dureza del agua del grifo se ajustaron con CaCl₂ y NaCl para corresponder el agua clara de una fábrica de papel.

Antes de la prueba, las hojas de laboratorio preparadas se preconditionaron durante 24 h a 23°C en humedad relativa al 50 %, de acuerdo con ISO 187.

20 Los productos de polímero, sus niveles de dosificación, así como también los resultados obtenidos de resistencia de SCT para las hojas hechas a mano preparadas se dan en la Tabla 5.

Tabla 5. Productos de polímero, sus niveles de dosificación, así como también los resultados de resistencia de SCT para las hojas hechas a mano preparadas.

Producto de polímero	Dosificación, kg/ton de pulpa seca	Índice de SCT (10% de ceniza), Nm/g	Comentario
Ninguno	-	26,0	Referencia
AD7-AC2 B	0,3	26,6	
AD7-AC2 B	0,5	26,0	
M8-AC2.5 C	0,3	26,3	
M8-AC2.5 C	0,5	26,4	
M5-AC5	0,3	26,5	
M5-AC5	0,5	27,1	
AD7-AC2 C	0,3	26,3	
AD7-AC2 C	0,5	27,2	
AD7-AC2 A	0,3	27,3	
AD7-AC2 A	0,5	26,9	
AD10-AC5	0,3	26,3	Comparativo
AD10-AC5	0,5	26,3	Comparativo

Se puede ver de la Tabla 5 que los productos de polímero secos anfóteros mejoran la resistencia de STC de las hojas hechas a mano en comparación con los productos anfóteros de la solución. Las mejores resistencias de STC se obtienen con productos de polímero secos anfóteros catiónicos netos que tienen un peso molecular de 2 800 000 g/mol (AD7-AC2 A) y un peso molecular de 3 500 000 g/mol (AD7-AC2 C), así como con un producto de polímero seco anfótero neutral neto que tiene un peso molecular de 3 300 000 g/mol (M5-AC5).

Ejemplo de Rendimiento 2: Estudio de máquina piloto

Se utilizó como materia prima stock de Embalaje Ondulado Usado (OCC) Comercial de Europa Central de Europa Central. El OCC se desintegró a partir de fardos usando el refinador de laboratorio Andritz durante 35 minutos con llenados abiertos. Los fardos se desintegraron con agua de fábrica para lograr una consistencia de 2,3% para la suspensión del stock de prueba.

El producto de polímero se dosificó en el stock grueso de OCC desintegrado. Se utilizó agua de fábrica fresca como agua de proceso que se alimentó en un tanque mezclador con el stock bajo agitación, el stock se diluyó a una consistencia de caja de entrada de 1% y la suspensión del stock fino se alimentó a una caja de entrada de una máquina de papel piloto. Los auxiliares de retención utilizados fueron 1) copolímero catiónico de acrilamida, peso molecular de aproximadamente 6.000.000 g/mol, carga de 10% en mol (C-PAM), dosificación de 100 g/ton de producto seco, y 2) sílice coloidal, tamaño de partícula promedio de 5 nm, dosificación de 200 g/ton de producto seco. Se añadió C-PAM antes de la bomba de la cabeza de entrada de la máquina de papel piloto, mientras que la sílice se dosificó antes de la cabeza de entrada de la máquina de papel piloto. Las propiedades del stock de la cabeza de entrada se dan en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades del stock de la cabeza de entrada utilizado en el Ejemplo de Rendimiento 2.

Característica	Stock de la cabeza de entrada
pH	7,8
Conductividad, mS/cm	1,36
Potencial zeta, mV	-10,7
Densidad de carga, µeq/l	-277
Consistencia, g/l	3,0

Las hojas acanaladas y de revestimiento de OCC que tienen un peso base de 100 g/m² se produjeron en una máquina de papel piloto. Los parámetros operativos de la máquina de papel piloto fueron de la siguiente manera:

Velocidad de marcha: 2 m/min; Ancho de red: 0,32 m; Velocidad de rotación del rollo holey: 120 rpm; Sección de prensa: 2 puntos; Sección de secado: 8 cilindros de presecado, cilindro bebé, 5 cilindros de secado.

Antes de probar las propiedades de resistencia de las hojas acanaladas y de revestimiento producidas, se preacondicionaron durante 24 h a 23°C en humedad relativa al 50% de acuerdo con la norma ISO 187. Los dispositivos y normas, que se utilizaron para medir las propiedades de las hojas, se dan en la Tabla 3.

Las cantidades de dosificación de los productos de polímero y los resultados de las pruebas de propiedad de resistencia se dan en la Tabla 7. Los resultados de resistencia se indexan y compensan al mismo contenido de ceniza para hacer una comparación representativa entre los productos de polímero probados. Las mediciones de tracción y SCT se indexaron dividiendo cada valor de medición obtenido por peso base de la hoja medida y posteriormente se calculó como media geométrica de la resistencia de dirección de la máquina y resistencia de dirección transversal. Los resultados se nivelaron a un 16% de contenido de ceniza. Los resultados se interpolaron a un 16% de contenido de ceniza basado en los puntos de datos conocidos. Una diferencia de unidad de +1% en contenido de ceniza corresponde a la diferencia de -0,25 Nm/g en el índice de SCT geométrico y a la diferencia de -0,75 Nm/g en el índice de tracción geométrico.

Tabla 7. Cantidades de dosificación de los productos de polímero y resultados de las pruebas de propiedad de resistencia del Ejemplo de Rendimiento 2.

Producto de polímero	Dosificación, kg/ton	Índice de SCT, 16% de ceniza, Nm/g	Índice de estallido, 16% de ceniza, kPam ² /g	Índice de tracción, 16% de ceniza, Nm/g
- Ninguno	-	20,9	1,74	35,2
M8-AC2.5A	0,5	23,3	2,01	38,5
AD5 (Comparativo)	0,5	22,1	1,80	36,2
VF60-VAM40, comparativo	0,5	21,8	1,98	37,4

5 Los resultados del Ejemplo de Rendimiento 2 muestran que el producto de polímero seco catiónico neto anfótero que tiene un peso molecular de 2 800 000 g/mol mejora la resistencia de SCT, resistencia al estallido y resistencia a la tracción en comparación con los productos de polímero de referencia que comprenden poliacrilamida catiónica y copolímero de polivinilformamida/polivinilamina.

Ejemplo de Rendimiento 3: Resistencia al estallido y de SCT de hojas hechas a mano testliner

10 Se utilizó como materia prima stock de Embalaje Ondulado Usado (OCC) Comercial de Europa Central. El stock se había separado en fracción de fibra larga (LF-) y fracción de fibra corta (SF-) por un proceso de fraccionamiento de pantalla ya presente en la fábrica. Se caracterizaron la pulpa mezclada que comprendía ambas fracciones, así como también el agua blanca y el filtrado transparente y los resultados se muestran en la Tabla 8 anexada.

Tabla 8. Características del stock utilizado en el Ejemplo de Rendimiento 3.

Característica	Pulpa mezclada	Agua blanca	Filtrado transparente
pH	6,51	5,9	5,34
Turbidez, NTU	> 1000	891	515
Conductividad, mS/cm	3,18	3,37	2,82
Densidad de carga, µeq/l	-370	-321	-338
Potencial zeta, mV	-3,50	-	-
Consistencia, g/l	9,9	4,3	0,18
Ceniza de sólidos secos, %	13	43,5	9,0

15 Se utilizó la misma C-PAM que en el Ejemplo de Rendimiento 2. El producto de polímero y C-PAM se añadieron al stock en una jarra mezcladora bajo mezclado con 1000 rpm. Después de la adición del producto de polímero y C-PAM, se continuó el mezclado durante 1 min, se añadió agua blanca (1/3) a la pulpa (2/3) 30 s antes de la preparación de la hoja y se continuó el mezclado a 1000 rpm durante 30 s hasta que la suspensión del stock estuvo lista para la preparación de la hoja. Se añadió el auxiliar de retención Fennopol K3400R (Kemira Oyj) a una dosificación de aproximadamente 100g/t 10 s antes de la preparación de la hoja. El producto de polímero de este modo se dejó durante un tiempo de reacción total de 90 s antes de la preparación de la hoja. Se ajustó el peso base cambiando la dosificación del auxiliar retención. La dosificación del auxiliar de retención de la referencia era 100 g/t.

20 La preparación de las hojas hechas a mano de laboratorio y el agua en circulación utilizada se llevó a cabo según se describe en el Ejemplo de Rendimiento 1. Antes de la prueba, las hojas de laboratorio se preacondicionaron durante 24 h a 23°C en humedad relativa al 50%, de acuerdo con ISO 187.

25 Los productos de polímero, sus niveles de dosificación, así como también los resultados obtenidos del índice de resistencia de SCT y el índice de resistencia al estallido a 14% de contenido de ceniza para las hojas hechas a mano preparadas se dan en la Tabla 9.

Tabla 9. Productos de polímero, sus niveles de dosificación, así como también los resultados de resistencia de SCT para las hojas hechas a mano preparadas.

Producto de polímero	Dosificación kg/t (seco)	Índice de SCT 14% de ceniza, Nm/g	Índice de estallido 14% de ceniza, kPam ² /g
Ninguno		24,0	2,04
AD7-AC2	0,4	24,1	2,23
AD7-AC2	0,8	25,4	2,30
VF55-VAM45, comparativo	0,4	23,8	2,16
VF55-VAM45, comparativo	0,8	24,7	2,08

30 Se puede ver de los resultados en la Tabla 9 que el polímero seco anfótero aumenta el índice de resistencia de SCT y al estallido en comparación con un polímero de solución de polivinilformamida/polivinilamina comercial.

Ejemplo de Rendimiento 4

El papel base era papel testliner no aprestado de una fábrica de papel comercial, 120 g/m², grado de revestimiento basado 100% en fibras recicladas.

5 Se utilizó almidón C*Film 07311 (Cargill) de apresto de superficie comercial, y el almidón se calentó durante 30 min a una concentración de 15% a 95°C. Se utilizó el agente de hidrofobización comercial Fennosize S3000 (Kemira Oyj) en la fórmula de apresto, 1% en peso de composición de apresto de superficie seco. Se añadió un producto de polímero seco, disuelto en concentración de 1,5% a la composición de apresto de superficie. La composición de apresto de superficie se mezcló y almacenó a 70°C, el mezclado mínimo fue de 2 min/experimento.

Los parámetros de la prensa de apresto fueron de la siguiente manera:

10 Fabricante de la prensa de apresto: Werner Mathis AG, CH 8155 Niederhasli/Zürich; Modelo de la prensa de apresto: HF 47693 Tipo 350; Velocidad operativa: 2 m/min; Presión operativa: 1 bar; Temperatura operativa: 60 °C; Volumen de la solución de apresto: 100 ml/ensayo; Tiempos/hoja de apresto: 1.

El apresto se realiza en la dirección de la máquina y la composición de apresto de superficie se aplica como solución de 12% en peso.

15 El secado de las hojas aprestadas se realizó en un secador de hojas Rapid Köthen a 97°C durante 5 min.

20 Se midieron las propiedades de las hojas aprestadas. Las mediciones, dispositivos y normas de prueba utilizados se dan en la Tabla 3. El valor indexado es la resistencia dividida por el peso base del papel/cartón. El valor geométrico (GM) es la raíz cuadrada del (valor MD)*(valor CD). El valor MD es el valor de resistencia medido en la dirección de la máquina y el valor CD es el valor de resistencia medido en la dirección transversal de la máquina. Los valores medidos se dan en la Tabla 10.

Tabla 10. Los valores medidos para el Ejemplo de Rendimiento 4.

Producto de polímero	Comentario	% en seco de almidón	% en seco de dosificación de polímero	Índice GM de SCT Nm/g	Índice de estallido kPam ² /g	Cobb60 g/m ²
Ninguno	Ref.	99	-	22,6	2,25	88
AD10-AC5	Comp.	97	2	22,4	2,22	52
AD7-AC2B		97	2	23,7	2,36	45
M8-AC2.5A		97	2	22,7	2,34	38
AD7-AC2A		97	2	24,0	2,36	40
AD7-AC2C		97	2	23,5	2,30	30

25 Se puede ver de los resultados dados en la Tabla 10 que los productos de polímero secos anfóteros aumentan los valores del índice de resistencia al estallido y de SCT en comparación con el polímero de solución anfótera y el almidón de apresto de superficie como tales. Todo polímero anfótero proporcionado mejoró la hidrofobicidad en comparación con el almidón de superficie y el producto de polímero comparativo. El producto de polímero seco anfótero con el peso molecular más alto tuvo el impacto más pronunciado sobre la hidrofobicidad.

Ejemplo de Rendimiento 5: Estudio de drenaje y retención de almidón

30 Se utilizó stock de Embalaje Ondulado Usado (OCC) Comercial en este ejemplo para estudiar el drenaje y retención de almidón. El fijador fue el polímero catiónico de tipo poliamina comercial Fennofix 50 (Kemira Oyj) y se utilizó en una cantidad de 1,4 kg/t. El producto de polímero seco anfótero utilizado fue AD7-AC2 C.

35 El rendimiento en el drenaje se probó con el Analizador de Drenaje Dinámico, DDA (AB Akribi Kemikonsulter, Suecia). El vacío y el agitador del DDA se calibraron y se realizaron los ajustes necesarios a las configuraciones. El DDA se conectó a una computadora para medir el tiempo entre una aplicación de vacío y el punto de quiebre al vacío. Un cambio del vacío expresa el tiempo de formación de una red de fibra húmeda hasta que el aire rompe la red de engrosamiento indicando el tiempo de drenaje. Un límite de tiempo de drenaje se configuró a 30 segundos para las mediciones.

40 En las mediciones de drenaje, se midió 500 ml de la muestra del stock en el jarro de reacción, y se utilizaron un alambre con aperturas de 0,25 mm y un vacío de 300 mbar. La prueba de drenaje se realizó mezclando el stock de muestra con el agitador a 1200 rpm durante 30 segundos mientras se añadían el fijador y el producto de polímero en el orden predeterminado.

El contenido de almidón del filtrado de DDA se determinó de la siguiente manera:

- 5 La muestra del stock se filtró a través de un papel de filtro. El filtrado de 1,5 ml se llevó a una cubeta de medición y se añadió 1,3 ml de ácido clorhídrico al 1%. Se añadieron 7,2 ml de agua desionizada para llenar la cubeta de medición de 10 ml. La absorbancia se midió usando el espectrofotómetro Hach Lange DR 5000 a una longitud de onda de 590 nm de la siguiente manera: Se registró el primer blanco de reactivo, posteriormente se añadieron 100 µl de solución de yodo de Lugol, se mezcló la muestra y se midió la absorbancia después de 30 s. La concentración de almidón se correlaciona linealmente con la medida de absorbancia, a saber, la absorbancia en aumento indica una concentración de almidón más alta.

Los resultados de absorbancia y drenaje de DDA se dan en la Tabla 11.

- 10 Tabla 11. Resultados de absorbancia y drenaje de DDA para el Ejemplo de Rendimiento 6.

Producto de polímero	Dosificación del producto de polímero kg/t	Absorbancia 590 nm	Drenaje, DDA s
Ninguno	-	0,85	20,1
AD7-AC2 C	0,7	0,73	16,3
AD7-AC2 C	1,4	0,70	13,7

Los resultados de la tabla 11 muestran que el producto de polímero seco anfótero tiene un impacto positivo sobre el drenaje y retención de almidón cuando se usa con un polímero fijador.

Ejemplo de Rendimiento 6: resistencia en seco de la pulpa Kraft

- 15 Se probó el impacto del producto de polímero anfótero seco para la resistencia en seco de la pulpa kraft. La prueba se realizó de la siguiente manera. Se diluyó stock grueso kraft con filtrado transparente a una consistencia de 1%. Las características de la pulpa, stock grueso, filtrado transparente y stock grueso se dan en la Tabla 12. El polímero fijador en la prueba fue el polímero de tipo polietileneimina comercial Retaminol 2S (Kemira Oyj) y se añadió a la pulpa 120 s antes de la formación de la hoja. El producto de polímero de resistencia en seco en la prueba fue AD7-AC2 D y se dosificó 90 s antes de la formación de la hoja. Tanto el polímero de resistencia en seco como el fijador se añadieron a la pulpa de 1% mientras se mezclaba por 1000 rpm en la jarra de drenaje dinámico (DDJ). La pulpa se diluyó a una proporción 1:1 con agua blanca 30 s antes de la formación de la hoja. El auxiliar de retención en la prueba fue la poliácridamida catiónica comercial Fennopol K 3400P (Kemira Oyj) y se añadió a la pulpa 10 s antes de la formación de la hoja. La dosificación del agente de retención fue 200 g/ton en la referencia.

- 25 Tabla 12. Características de la pulpa, stock grueso, filtrado transparente y stock grueso utilizados en el Ejemplo de Rendimiento 6.

Característica	Pulpa kraft	Stock grueso kraft	Agua blanca	Filtrado transparente
pH	7,20	7,64	-	7,5
Turbidez, NTU	82	136	-	44
Conductividad, µS/cm	2620	2640	-	2670
Carga, µekv/l	-409	-564	-	-212
Potencial zeta, mV	-12,0	-11,6		
Consistencia, g/l	10,5	36,1	0,16	
Ceniza, %	1,3	1,2	30,3	

- 30 Se formaron hojas hechas a mano que tenían un peso base de 120 g/m² utilizando el formador de hojas Rapid Köthen. Se secaron las hojas en secadores de vacío durante 6 minutos a 92°C y a 1.000 mbar. Antes de la prueba, las hojas se preconditionaron durante 24 h a 23°C en humedad relativa al 50 %, de acuerdo con ISO 187.

Se determinó el índice de resistencia al estallido y resistencia de SCT para las hojas hechas a mano preparadas y los resultados obtenidos se dan en la Tabla 13. Los dispositivos y normas, que se utilizaron para medir las propiedades de las hojas, se dan en la Tabla 3.

Tabla 13. Valores del índice de resistencia al estallido y resistencia de SCT para las hojas hechas a mano preparadas.

Producto de polímero	Dosificación de polímero kg/t seco	Dosificación de fijador kg/t seco	Índice de SCT Nm/g	Índice de estallido kPam ² /g
Ninguno	-	-	37,3	5,91
AD7-AC2D	0,6	-	39,2	5,95
AD7-AC2D	0,9	-	37,8	6,44
AD7-AC2 D	0,6	0,125	38,4	6,31

Los resultados de la Tabla 13 muestran que el producto de polímero seco anfótero aumenta los valores del índice de estallido y SCT de la pulpa kraft. El polímero fijador puede utilizarse con el producto de polímero anfótero.

5 Ejemplo de Rendimiento 7

El ejemplo se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Rendimiento 4, excepto que el papel base era schrenz comercial y la composición de apresto está libre de agentes de hidrofobización. El producto de polímero seco anfótero era AD7-IT3 y el producto de polímero de la referencia comparativa era AC8, que es un copolímero de solución comercial de acrilamida y ácido acrílico.

- 10 Se determinó el índice GM de SCT y el índice CMT30 a un nivel de recogida del 5%. El índice GM de SCT se determinó según se describe en el Ejemplo de Rendimiento 4 y la norma del dispositivo para la determinación del índice CMT30 se da en la Tabla 3. Los valores medidos se dan en la Tabla 14.

Tabla 14. Valores del índice GM de SCT y CMT30

Producto de polímero	Comentario	% en seco de dosificación de polímero	Índice GM de SCT, Nm/g	Índice CMT30, Nm ² /g
Ninguno	Referencia	-	22,7	1,13
AC8	Comparativo	2,5	24,4	1,26
AD7-IT3		1	23,2	1,24
AD7-IT3		2,5	24,9	1,31

- 15 Los resultados de la Tabla 14 muestran que el producto de polímero seco anfótero mejora efectiva y rentablemente la resistencia de SCT y la resistencia CMT30 del papel aprestado de superficie no hidrofobizado.

Incluso si la invención se describiese con referencia a lo que en el presente parecen ser las realizaciones más prácticas y preferidas, se aprecia que la invención no se limitará a las realizaciones descritas anteriormente, sino que la invención pretende abarcar también modificaciones y soluciones técnicas equivalentes diferentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

20

REIVINDICACIONES

1. Producto de polímero soluble en agua en forma de partículas, que comprende poliacrilamida anfótera, que se obtiene mediante polimerización de gel de acrilamida junto con monómeros aniónicos y catiónicos, y en el que la poliacrilamida anfótera tiene
- 5 - un peso molecular promedio en masa MW de 1 500 000 - 6 000 000 g/mol, y
- una ionicidad total de 4 - 15% en mol,
por lo que el producto de polímero tiene un contenido de polímero en el intervalo de 70 - 98% en peso.
2. Producto de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el peso molecular promedio en masa de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 2 000 000 - 5 000 000 g/mol, preferiblemente 2 500 000 - 4 500 000 g/mol, más preferiblemente 2 700 000 - 4 300 000 g/mol.
- 10 3. Producto de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la poliacrilamida anfótera es una poliacrilamida lineal.
4. Producto de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque el producto de polímero tiene el contenido de polímero en el intervalo de 75 - 95% en peso, más preferiblemente 80 - 95% en peso, incluso
15 más preferiblemente 85 - 93% en peso.
5. Producto de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la poliacrilamida anfótera tiene una carga catiónica neta.
6. Producto de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque 10 - 90%, preferiblemente 30 - 90%, más preferiblemente 50 - 85%, incluso más preferiblemente 60 - 80% de los grupos cargados en la poliacrilamida anfótera son catiónicos.
- 20 7. Producto de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 - 6, caracterizado porque la ionicidad total de la poliacrilamida anfótera está en el intervalo de 4 - 15% en mol, preferiblemente 5 - 13% en mol, más preferiblemente 6 - 12% en mol, incluso más preferiblemente 6 - 10% en mol.
8. Producto de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 - 7, caracterizado porque los grupos catiónicos en la poliacrilamida anfótera se originan de monómeros seleccionados de acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAM), cloruro de [2-(acrililoiloxi)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-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio (MADAM-Cl), dimetilsulfato de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]trimetilamonio (APTAC), cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]trimetilamonio (MAPTAC) y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), y/o los grupos aniónicos en la poliacrilamida anfótera se originan de monómeros seleccionados de ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido angélico o ácido tíglico.
- 25 9. Producto de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque el producto de polímero tiene un tamaño de partícula < 2,5 mm, preferiblemente < 2,0 mm, más preferiblemente < 1,5 mm.
- 35 10. Uso del producto de polímero soluble en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9 como agente de resistencia en seco para papel o cartón.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la poliacrilamida anfótera se utiliza en una cantidad de 100 - 2000 g/ton de papel o cartón producido, preferiblemente en el intervalo de 300 - 1500 g/ton de papel o cartón producido, más preferiblemente en el intervalo de 400 - 900 g/ton de papel o cartón producido.
- 40 12. Método para tratar stock de fibra en la fabricación de papel y/o cartón, comprendiendo el método
- disolver el producto de polímero soluble en agua en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9 en agua, por lo que se obtiene una solución de tratamiento acuosa,
- 45 - añadir la solución de tratamiento obtenida a un stock de fibra, y
- formar una red fibrosa.
13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la solución de tratamiento se añade al stock de fibra que comprende fibras recicladas, preferiblemente al stock grueso.
14. Uso del producto de polímero soluble en agua de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9 para preparar una composición de apresto de superficie para papel o cartón.
- 50

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la poliacrilamida anfótera se utiliza en una cantidad de 500 - 5000 g/ton de papel o cartón producido, preferiblemente en el intervalo de 1000 - 3000 g/ton de papel o cartón producido, más preferiblemente en el intervalo de 1500 - 2500 g/ton de papel o cartón producido.