



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 072**

51 Int. Cl.:

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 17/08 (2006.01)

D21H 17/16 (2006.01)

D21H 17/17 (2006.01)

D21H 17/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05816209 .0**

96 Fecha de presentación : **29.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1819876**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Agente de encolado de papel.**

30 Prioridad: **29.11.2004 US 631171 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schmid, Markus;**
Ettl, Roland;
Lorenz, Klaus;
Dyllick-Brenzinger, Rainer y
Brockmeyer, Andreas

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 072 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

Agente de encolado de papel.

La presente invención comprende un agente de encolado de papel que comprende una dispersión acuosa estable de un agente de encolado reactivo, un procedimiento para su obtención y su utilización para el encolado de papel, cartulina y cartón.

Los agentes de encolado reactivo como dímeros de alquilceteno se utilizan en grandes cantidades para el encolado masivo de papel, cartulina y cartón. Los agentes de encolado reactivo en general se comercializan como dispersiones listas para usar. En general contienen polímeros catiónicos, como almidón catiónico o polímeros catiónicos sintéticos, que les otorgan sustantividad respecto de la celulosa a los agentes de encolado reactivo y/o actúan como coloides protectores.

Para que las dispersiones de los agentes de encolado puedan ser utilizadas, deben presentar una viscosidad lo suficientemente estable, de modo que puedan ser bombeadas y diluidas hasta ser conducidas a la máquina papelería. En la práctica, a menudo las dispersiones deben permanecer fluidas durante varias semanas a temperaturas de hasta 40 °C. Dichos requerimientos sólo se pueden cumplir difícilmente, debido a la inestabilidad inherente de los sistemas coloidales. A menudo, la viscosidad de la dispersión se incrementa fuertemente, hasta que ya no puede ser bombeada, o las dispersiones coagulan. Los problemas son mayores cuanto más elevada es la proporción de agente de encolado reactivo en la dispersión.

Por la memoria US-A-3 223 544 se conocen dispersiones de alquildicetenos (AKD) con almidón catiónico como coloide protector y un agente de dispersión aniónico como estabilizador.

Por la memoria WO-A-96/26318 se conocen dispersiones de AKD que contienen un coloide protector en forma de un copolimerizado de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol o de un producto de condensación sobre la base de polietileniminas.

Por la memoria WO 2004/022847 se conoce la utilización de polivinilaminas como promotores de encolado masivo en dispersiones de AKD que contienen almidón.

Por la memoria WO-A-98/41565 se conocen dispersiones de AKD que presentan como coloide protector los productos de conversión de polímeros que contienen grupos amino, del conjunto de los productos de polimerización que contienen unidades de vinilamina, poliamidoaminas y poliamidoaminas con un injerto de polietilenimina con dicetenos en una relación en peso de polímero y diceteno de 10 000 : 1 a 1 : 3.

La declaración de patente alemana antigua con la referencia DE 102004010447 6 presenta la utilización de polivinilaminas como coloides protectores en dispersiones acuosas de agentes de encolado reactivo. Las dispersiones deben estar, preferentemente, libres de almidón catiónico.

La presente invención tiene como objeto poner a disposición agentes de encolado de papel sobre la base de dispersiones acuosas de agentes de encolado reactivo, que presentan un buen efecto de encolado y una viscosidad lo suficientemente estable.

El objeto se logra, acorde a la invención, a través de un agente de encolado de papel que comprende

(a) una dispersión acuosa estable de un agente de encolado reactivo,

(b) 5 a 100 % en peso, preferentemente, 10 a 100 % en peso, especialmente, 20 a 50 % en peso en relación al agente de encolado reactivo, de un polímero que contiene nitrógeno, esencialmente lineal, con, al menos 5 mmol/g de átomos de nitrógeno básicos,

(c) 1 a 50 % en peso, preferentemente, 3 a 25 % en peso, especialmente, 10 a 20 % en peso en relación al agente de encolado reactivo, de un almidón catiónico con un grado de sustitución de, al menos, 0,05, preferentemente, 0,05 a 0,5, especialmente, 0,08 a 0,3 y, preferido, sobre todo, 0,1 a 0,2.

Usualmente, los agentes de encolado de papel acordes a la invención contienen 1 a 50 % en peso de agente de encolado reactivo, en relación al peso total del agente de encolado de papel.

El término "dispersión estable" significa que la dispersión permanece líquida y no coagula durante un almacenamiento de más de 4 semanas a 40 °C.

Por "polímero lineal" se entiende un polímero esencialmente libre de ramificaciones y reticulaciones. Las polialquilenimias, como, en especial, polietilenimias, no se consideran "polímeros lineales" debido a su estructura ramificada a través de grupos amino terciarios.

Por "átomos de nitrógeno básicos" se entienden los átomos de nitrógeno que pueden ser protonizados en una solución acuosa a través de un ácido de Brönstedt. Los átomos de nitrógeno básicos son, especialmente, grupos amino primarios, secundarios y terciarios, de los cuales se prefieren los grupos amino primarios. Los átomos de nitrógeno básicos en el polímero que contiene nitrógeno preferentemente están protonizados al menos, en un 90 % en mol, especialmente, de modo esencialmente cuantitativo. La protonización se puede realizar a través de la conversión con un ácido mineral, como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, pero se lleva a cabo, preferentemente, a través de la conversión un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos adecuados son, sobre todo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido dextrotartárico, ácido cítrico y similares. Una protonización esencialmente cuantitativa se obtiene si el polímero que contiene nitrógeno se regula con el ácido seleccionado hasta alcanzar un pH inferior a 5.

El polímero que contiene nitrógeno, utilizado acorde a la invención, contiene, al menos, 3 mmol/g, preferentemente, al menos, 5 mmol/g de átomos de nitrógeno básicos, especialmente, 7,5 a 23 mmol/g, y, de modo preferido sobre todas las cosas, 12 a 18 mmol/g. La proporción p de átomos de nitrógeno básicos en un polímero se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$P = X_N / (X_N M_N + X_O M_O)$$

en donde x_N representa la proporción molar de un monómero con un átomo de nitrógeno básico (como vinilamina), x_O representa la proporción molar de un monómero sin átomo de nitrógeno (básico) (como vinilformamida), M_N es el peso molecular del monómero con el átomo de nitrógeno básico y M_O es el peso molecular del monómero sin átomo de nitrógeno (básico). El término "proporción molar" se refiere, en este caso, a la composición del monómero del polímero.

El peso molecular medio M_w del polímero que contiene nitrógeno es de, por ejemplo, 500 a 10 millones, preferentemente, 750 a 5 millones y, de modo especialmente preferido, 1 000 a 2 millones (determinado mediante dispersión de luz). Dicho rango de masa molar corresponde, por ejemplo, valores K de 30 a 150, preferentemente, 60 a 90 (determinado según H. Fikentscher en una solución acuosa al 5 % de cloruro sódico a 25 °C, un valor de pH de 7 y una concentración de polímeros de 0,5 % en peso).

Entre los polímeros adecuados que contienen nitrógeno se encuentran los productos de hidrólisis de homo y copolímeros de amidas de ácido N-vinilcarboxílico y/o imidas de ácido N-vinilcarboxílico. Mediante la acción de ácidos, bases o enzimas, en la hidrólisis se disocian el o los grupos acilo de una parte o de todas las unidades polimerizadas de amida de ácidos N-vinilcarboxílicos o imida de ácidos N-vinilcarboxílicos, formando unidades de vinilamina.

Como amidas de ácido N-vinilcarboxílico se pueden utilizar, en principio, amidas de ácido N-vinilcarboxílico de cadena abierta y cíclicas. Las amidas de ácido N-vinilcarboxílico preferidas son amidas de ácido N-vinilcarboxílico de cadena abierta, especialmente, aquellas amidas de ácido N-vinilcarboxílico de cadena abierta cuya hidrólisis produce una amina primaria. Ejemplos de amidas de ácido N-vinilcarboxílico especialmente adecuadas son N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida y N-vinilpropionamida, especialmente, N-vinilformamida. Ejemplos de N-vinilimidas adecuadas son N-vinilsuccinimida y N-vinilftalimida. Los monómeros mencionados pueden ser polimerizados, o bien solos o en una mezcla entre sí o junto con otros monómeros.

Los polímeros que contienen unidades de vinilamina se conocen, por ejemplo, por las memorias US-A-4 421 602, US-A 5 334 287, EP-A 0 216 387, US-A 5 981 689, WO-A 00/63295 y US-A 6 121 409.

Como monómeros monoetilénicamente insaturados, copolimerizados con amidas de ácido N-vinilcarboxílico, se pueden utilizar todos los compuestos copolimerizables con ellas. Ejemplos de ello son ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados de 1 a 6 átomos de carbono como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo y éteres de vinilo como éteres de alquilovinilo C_1 a C_6 , por ejemplo, éter de metilovinilo o de etilovinilo. Otros comonómeros adecuados son ésteres, amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos C_3 a C_6 insaturados etilénicamente, por ejemplo, metilactilato, metilmetactilato, etilactilato y etilmetactilato, acrilamida y metacrilamida así como acrilnitrilo y metacrilnitrilo.

Otros ésteres de ácido carboxílico adecuados se desprenden de glicoles o de polialquilenglicoles, en donde sólo se esterifica respectivamente un grupo OH, por ejemplo, hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilmetacrilato así como monoéster de ácido acrílico de polialquilenglicoles de una masa molar de 500 a 10 000.

Otros comonómeros adecuados son amidas de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, como acrilamida, metacrilamida así como N-alquilmono y diamidas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturado con radicales alquilo de 1 a 6 átomos de C, por ejemplo, N-metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida y terc-butilacrilamida.

- 5 Además son adecuados, como comonómeros, la N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, N-vinilimidazol así como N-vinilimidazoles sustituidos, por ejemplo, N-vinil-2-metilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, N-vinil-5-metilimidazol, N-vinil-2-etilimidazol y N-vinilimidazolinas como N-vinilimidazolina, N-vinil-2-metilimidazolina y N-vinil-2-etilimidazolina.

- 10 Dichos copolímeros contienen, preferentemente, al menos 50 % en mol, de, al menos, una amida de ácido N-vinilcarboxílico en forma polimerizada. Los comonómeros preferentemente están libres de grupos ácidos.

- 15 Para obtener polivinilaminas adecuadas, preferentemente se parte de homopolímeros de N-vinilformamida o de copolímeros de N-vinilformamida, por ejemplo, con formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilnitrilo, N-vinilcaprolactama, N-vinilurea, N-vinilpirrolidona o éteres de alquilvinilo C₁ a C₆, cuyas unidades de N-vinilformamida se hidrolizan luego hasta un grado de hidrólisis de, preferentemente, 25 a 100 % en mol, de modo especialmente preferido, de 50 a 100 % en mol y, preferentemente, sobre todo 70 a 100 % en mol hasta obtener unidades de N-vinilamina. La hidrólisis de los productos de polimerización descritos se lleva a cabo según procedimientos conocidos, mediante la acción de ácidos, bases o enzimas. En el caso de la utilización de ácidos como agentes de hidrólisis, las unidades de vinilamina de los productos de polimerización se encuentran en forma de sales de amonio, mientras que en el caso de la hidrólisis con bases se forman grupos amino libres.

- 20 Los polímeros de vinilamina se utilizan preferentemente en su forma libre de sal. Las soluciones acuosas libres de sal pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de las soluciones poliméricas descritas que contienen sal mediante una ultrafiltración en membranas adecuadas con límites de separación de, por ejemplo, 1 000 a 500 000 Dalton, preferentemente, 10 000 a 300 000 Dalton.

- 25 Los polímeros de vinilamina preferidos son los homopolímeros de vinilamina con un grado de hidrólisis de 25 a 100 % en mol, así como copolímeros hidrolizados hasta un 25 a 100 % en mol de vinilformamida y acetato de vinilo, alcohol de vinilo, vinilpirrolidona o acrilamida, con, respectivamente, valores K de 30 a 150, especialmente, de 60 a 90.

- 30 De modo alternativo, se pueden utilizar como polímeros que contienen nitrógeno aquellos polímeros que contienen unidades polimerizadas de monómeros con grupos laterales que contienen átomos de nitrógeno básico o sus copolímeros con monómeros sin átomos de nitrógeno (básico) en una proporción adecuada.

- 35 Monómeros adecuados con grupos laterales que contienen átomos de nitrógeno básico son, por ejemplo, alilamina, acrilatos básicos, por ejemplo, dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilato, dietilaminopropilacrilato, dimetilaminobutilacrilato y dietilaminobutilacrilato; (met)acrilamidas básicas, por ejemplo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida, dietilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dietilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida y dietilaminopropilmetacrilamida.

Los monómeros adecuados sin átomos de nitrógeno (básico) son los antes mencionados.

- 40 Los términos "almidón catiónico" y "almidón catiónicamente modificado" se utilizan en la presente como sinónimos. Los almidones catiónicos adecuados se pueden adquirir en el comercio. en el caso de las materias primas para almidones se puede tratar de cualquier tipo de almidón, por ejemplo, almidón de patatas, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de maíz ceroso y almidón de tapioca. Se prefieren los almidones con una proporción de amilopectina mayor a 50 % en peso, preferentemente, de 80 a 100 % en peso, asimismo, se prefieren especialmente aquellos con una proporción de amilopectina de, al menos, 90 % en peso.

- 45 A una parte del grupo hidroxilo libre del almidón mediante una reacción química se acoplan grupos protonizables o con carga catiónica, por ejemplo, sobre todo, grupos dialquilamino o trialkuilamonio. Como agente de cationización son adecuados, sobre todo, dialquilaminoalquilepóidos y dialquilaminoalquihalogenuros. En lugar de los grupos alquilo, los agentes de cationización también pueden presentar grupos arilo.

- 50 Los agentes de cationización preferidos son, por ejemplo, cloruro de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de N,N-dietilaminoetilo, cloruro de N,N-dimetilaminopropilo, 3-dibutilamino-1,2-epoxipropano, hidrobromuro de 2-bromo-5-dietilaminopentano, N-(2,3-epoxipropil)-piperidina, cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio y N,N-(2,3-epoxipropil)-metilaniilina. En lugar de aminas libres también puede utilizarse ácido clorhídrico u otras sales.

La reacción entre las materias primas de almidón y el reactivo de cationización se lleva a cabo, preferentemente, en el medio alcalino. La proporción a aplicar del reactivo depende del grado de sustitución deseado. El grado de sustitución es la proporción del grupo catiónico respecto de la unidad de hidrato de carbono (es decir, la unidad de glucosa). Puede adoptar un valor máximo de 3.

Los agentes de encolado reactivo adecuados para el agente de encolado de papel acorde a la invención son, por ejemplo, dímeros de alquilceteno C_{12} a C_{22} , anhídridos de ácido alquilsuccínico C_5 a C_{22} o alquenilsuccínico C_5 a C_{22} , isocianatos de alquilo C_{12} a C_{36} y/o isocianatos orgánicos como dodecilisocianato, octadecilisocianato, tetradecilisocianato, hexadecilisocianato, eicosilisocianato y decilisocianato. Los agentes de encolado masivo preferentemente utilizados son dímeros de alquilceteno y anhídridos de ácido alquil o alquenilsuccínico de cadena larga.

Ejemplos de dímeros de alquilceteno son tetradecilceteno, estearidiceteno, laurildiceteno, palmitildiceteno, oleildiceteno, behenildiceteno o sus mezclas. Además, los alquildicetenos con diferente grupo alquilo, como diceteno estearico palmítico, diceteno behénico estearico, diceteno behénico oleílico o diceteno palmítico behénico. Preferentemente, se utiliza diceteno estearico, diceteno palmítico, diceteno behénico o mezclas de diceteno behénico y diceteno estearico. Como agente de encolado reactivo son adecuados los anhídridos de ácido succínico sustituidos como, por ejemplo, el anhídrido de ácido decenilsuccínico, anhídrido de ácido n-octadecenilsuccínico, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico y anhídrido de ácido n-hexadecenilsuccínico.

Usualmente, las dispersiones acuosas acordes a la invención contienen 1 a 50 % en peso de agente de encolado reactivo, en relación al peso total de la dispersión acuosa. Por ejemplo, las dispersiones acuosas tienen una proporción de 1 a 50 % en peso, preferentemente, 5 a 35 % en peso, de alquildicetenos C_{12} a C_{22} , en relación al peso total de la dispersión acuosa. En el caso de la utilización de anhídridos de ácido alquilsuccínico C_5 a C_{22} o de ácido alquenilsuccínico C_5 a C_{22} la proporción es de 1 a 25 % en peso, preferentemente, 2 a 10 % en peso en relación al peso total de la dispersión.

Para estabilizar el agente de encolado reactivo dispersado en la fase acuosa, los agente de encolado de papel acordes a la invención contienen, generalmente, un agente de dispersión aniónico. La proporción de agente de dispersión aniónico en la dispersión acuosa es de, por ejemplo, 0,01 a 5 % en peso, preferentemente, de 0,01 a 2,5 % en peso y de modo especialmente preferido, de 0,1 a 1 % en peso en relación al agente de encolado reactivo.

Los agentes de dispersión aniónicos preferidos están seleccionados entre productos de condensación de

(a) ácido naftalinsulfónico y formaldehído,

(b) fenol, ácido fenolsulfónico y formaldehído,

(c) ácido naftalinsulfónico, formaldehído y urea, así como

(d) fenol, ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea.

Los agentes de dispersión aniónicos pueden encontrarse tanto en forma de ácidos libres como en forma de sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y/o de sales de amonio. Las sales de amonio pueden derivarse tanto de amoniaco, como así también de aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo, son adecuadas las sales de amonio de dimetilamina, trimetilamina, hexilamina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. Los productos de condensación descritos son conocidos y se pueden adquirir en el mercado. Se obtienen por condensación de los componentes mencionados, asimismo, en lugar de los ácidos libres también se pueden utilizar las correspondientes sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o sales de amonio. Como catalizador de la condensación son adecuados, por ejemplo, los ácidos como ácido sulfúrico, ácido p-toluolsulfónico y ácido fosfórico. El ácido naftalinsulfónico o sus sales de metales alcalinos se condensan con formaldehído, preferentemente, en una proporción molar de 1 : 0,1 a 1 : 2 y, generalmente, en una proporción molar de 1 : 0,5 a 1 : 1. La proporción molar para la obtención de productos de condensación de fenol, ácido fenolsulfónico y formaldehído también se encuentra en el rango indicado, asimismo, se utilizan indistintamente mezclas de fenol y ácido fenolsulfónico en lugar de ácido naftalinsulfónico en la condensación con formaldehído. En lugar de ácido fenolsulfónico también pueden utilizarse las sales de metales alcalinos y de amonio del ácido fenolsulfónico. La condensación de las materias primas indicadas puede eventualmente ser llevada a cabo adicionalmente en presencia de urea. Por ejemplo, se utiliza, en relación al ácido naftalinsulfónico o a la mezcla de fenol y ácido fenolsulfónico 0,1 a 5 mol de urea por mol de ácido naftalinsulfónico, o por mol de la mezcla de fenol y ácido fenolsulfónico.

Los productos de condensación presentan, por ejemplo, masas molares en el rango de 800 a 100 000, preferentemente, de 1 000 a 30 000 y, especialmente, de 4 000 a 25 000. Preferentemente, se utilizan como agente de dispersión aniónico las sales que se obtienen, por ejemplo, a través de la neutralización de los productos de

condensación con hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoníaco. El valor del pH de las sales se encuentra, por ejemplo, en el rango de 7 a 10.

Además, se pueden utilizar como agentes de dispersión aniónicos el ácido lignosulfónico y sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o de amonio.

5 Como agente de dispersión aniónico son adecuados, además, los copolímeros anfífilos de

(i) monómeros hidrófobos monoetilénicamente insaturados y

(ii) monómeros hidrófilos con un grupo aniónico como ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácido sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfóricos monoetilénicamente insaturado o sus mezclas.

10 Los monómeros hidrófobos monoetilénicamente insaturados (a) adecuados son, por ejemplo, olefinas con 2 a 150 átomos de C, estireno, α -metilestireno, etilestireno, 4-metilestireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, éster de ácidos carboxílicos C_3 a C_5 monoetilénicamente insaturados y alcoholes monovalentes, amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico con alquilaminas C_1 a C_{24} , éster de vinilo de ácidos monocarboxílicos saturados con 2 a 24 átomos de C, diésteres de ácido maleico o ácido fumárico con alcoholes monovalentes C_1 a C_{24} , éter de vinilo de alcoholes con 3 a 24 átomos de C o mezclas de los compuestos mencionados.

15 Los copolímeros anfífilos contienen, Como monómero hidrófilo (b), por ejemplo, ácidos carboxílicos C_3 a C_{10} monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfórico, sales de los monómeros mencionados o sus mezclas como monómeros hidrófilos con un grupo aniónico polimerizado.

20 Son especialmente preferidas las dispersiones acuosas de agentes de encolado que contienen, como agente de dispersión aniónico, copolímeros anfífilos de

(a) α -olefinas con 4 a 12 átomos de C, estireno o sus mezclas como monómero hidrófobo y

25 (b) ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, semiéster de ácido maleico y alcoholes con 1 a 25 átomos de C o productos de alcoxilación de dichos alcoholes, semiamidas de ácido maleico, sales de los monómeros mencionados o mezclas de dichos compuestos como monómero hidrófilo con un grupo aniónico polimerizado y con una masa molar M_w de 1 500 a 100 000.

30 Se prefieren como agente de dispersión aniónico los copolímeros de anhídrido de ácido maleico con olefinas C_4 a C_{12} , de modo especialmente preferido, olefinas C_8 como octeno-1 y diisobuteno. Se prefiere, especialmente, el diisobuteno. La relación molar entre el anhídrido de ácido maleico y la olefina se encuentra, por ejemplo, en el rango de 0,9 : 1 a 3 : 1, preferentemente de 0,95 : 1 a 1,5 : 1. Dichos copolímeros se utilizan, preferentemente, en forma hidrolizada como solución acuosa o dispersiones, en donde el grupo anhídrido se encuentra abierto y los grupos carboxilo están preferentemente neutralizados en parcial o totalmente. Para la neutralización se utilizan las siguientes bases: Bases de metales alcalinos, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, sales de metales alcalinotérreos como hidróxido de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, amoníaco, aminas primarias, secundarias o terciarias, como trietilamina, trietanolamina, dietanolamina, etanolamina, morfina, etc.

35 En el caso de que los copolímeros anfífilos en forma de ácidos libres no sean suficientemente solubles en agua, se utilizan en forma de sales solubles en agua, por ejemplo, se utilizan las correspondientes sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y las sales de amonio. La masa molar M_w de los copolímeros anfífilos es de, por ejemplo, 800 a 250 000, generalmente, 1 000 a 100 000 y se encuentra, preferentemente, en el rango de 3 000 a 20 000, especialmente, de 1 500 a 10 000. Los índices de acidez de los copolímeros anfífilos son de, por ejemplo 50 a 500, preferentemente, 150 a 300 mg KOH/g de polímero.

40 Las dispersiones acuosas acordes a la invención pueden contener otros componentes, por ejemplo, sustancias hidrófobas no reactivas ante celulosa, que contribuyen con la mejora de la estabilidad y están descritas, por ejemplo, en las memorias EPA- 437 764 y EP-A-658 228. Como sustancias no reactivas ante la celulosa se pueden utilizar, por ejemplo, ácidos amidas y ésteres grasos, así como ceras. Ejemplos de ello sin que la lista sea completa son éster de ácido esteárico, esteariléster de ácido miristínico, isododeciléster de ácido esteárico, dioleiléster de ácido carbónico, oleilesteariléster de ácido carbónico, oleil-N,N-disteariluretano, parafina, glicerínéster de ácido di-oleico, glicerínéster de ácido tris-oleico y glicerínéster de ácido tris-esteárico.

50 Además, en las dispersiones acordes a la invención pueden utilizarse, adicionalmente, dispersiones de polímeros de partículas finas, acuosas, que son un agente de encolado para papel. Dichas dispersiones de polímeros son conocidas, por ejemplo, por las memorias EP-B-0 051 144, EP-B-0 257 412, EP-B-0 276 770, EP-B-0 058 313 y EP-

B-0 150 003. Dichas dispersiones de polímeros que actúan como agente de encolado de papel se pueden obtener, por ejemplo, polimerizando 1 a 32 partes en peso de una mezcla de

(a) estireno, acrilnitrilo y/o metacrilnitrilo

5 (b) éster de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de alcoholes C_1 a C_{18} y/o ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C_2 a C_4 saturados y, eventualmente

(c) otros monómeros copolimerizados monoetilénicamente insaturados, en una solución acuosa en presencia de 1 parte en peso de un copolímero por solución como se describe en la memoria WO-A-96/31650 y en la literatura citada en ella.

10 Como monómeros del conjunto (a) se pueden utilizar estireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo o mezclas de estireno y acrilnitrilo o de estireno y metacrilnitrilo. Como monómeros del conjunto (b) se utilizan ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de alcoholes C_1 a C_{18} y/o ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C_2 a C_4 saturados. Preferentemente, se utilizan como monómeros del conjunto (b), butiléster de ácido acrílico y butiléster de ácido metacrílico, por ejemplo, isobutilacrilato de ácido acrílico, n-butilacrilato de ácido acrílico e isobutilacrilato de ácido metacrílico. Los monómeros del conjunto (c) son, por ejemplo, butadieno, isopreno, ácidos carboxílicos C_3 a C_5 monoetilénicamente insaturados, ácido acrilamidometilpropansulfónico, vinilsulfonato de sodio, vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, N-vinilimidazolina y polímeros catiónicos como dimetilaminopropilmetacrilamida o metocloruro de dimetilaminoetilacrilato. Por cada parte en peso del copolímero se utilizan 1 a 32 partes en peso de una mezcla de monómeros de los componentes (a) a (c). Los monómeros de los componentes (a) y (b) pueden ser copolimerizados, a su vez, en cualquier proporción, por ejemplo, en una proporción molar de 0,1 : 1 a 1 : 0,1. Los monómeros del conjunto (c) se utilizan, en caso de ser necesario, para la modificación de las características de los copolímeros. Los detalles de la obtención de las dispersiones de polímeros adicionales se encuentran en la memoria WO-A-96/31650 y en la literatura citada en ella.

25 En el caso de que dichas dispersiones de polímeros se utilicen en las dispersiones acuosas acordes a la invención de agentes de encolado reactivo, se prefieren aquellas que contienen polímeros catiónicos como dimetilaminopropilmetacrilamida y/o dimetilaminoetilacrilato en combinación con estireno, acrilnitrilo, butadieno y/o éster de ácido acrílico.

En el caso de utilizar dichas dispersiones de polímeros, la proporción es en general de 25 a 300 % en peso, preferentemente, de 50 a 250 % en peso y de modo especialmente preferido, de 75 a 200 % en peso en relación al agente de encolado reactivo.

30 Además, es otro objeto de la invención un procedimiento para la obtención de las dispersiones acuosas acordes a la invención de agentes de encolado reactivo.

35 Para la obtención de dispersiones de agentes de encolado, usualmente se calientan los agente de encolado reactivo a una temperatura por encima del punto de fusión y luego se emulsionan en su forma fundida con agua, bajo el efecto de las fuerzas de cizallado. El anhídrido líquido de ácido alquenilsulfónico ya puede ser emulsionado a temperatura ambiente. A través de la adición de sustancias lipófilas como ácidos grasos, ceras, ácidos resínicos y resinas, amidas o ésteres de ácidos grasos, eventualmente se puede reducir el punto de fusión del agente de encolado reactivo, con lo cual se mejora la estabilidad de la dispersión obtenida.

40 A su vez, se puede, por ejemplo, disponer una solución acuosa del almidón catiónico y del agente de dispersión aniónico, agregar luego el agente de encolado y el polímero que contiene nitrógeno, en cualquier orden, y someter la mezcla obtenida a un paso de dispersión. El paso de dispersión se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas de, por ejemplo, 20 a 100, preferentemente, 40 a 90 °C. El agente de encolado se agrega, a su vez, preferentemente, en forma de una masa fundida. No ha sido demostrada la eficacia de disponer el polímero que contiene nitrógeno y de mezclarlo con un agente de dispersión aniónico. En el paso de dispersión se utilizan los equipos conocidos por el especialista, por ejemplo, homogeneizadores de alta presión, molinos coloidales y dispersantes de ultrasonido. La dispersión obtenida es respectivamente refrigerada.

45 El agente de encolado de papel acorde a la invención presenta una viscosidad, por ejemplo, en el área de 20 a 1 000 mPas, preferentemente, de 100 a 500 mPas (medido con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 22°C). Durante 4 semanas de almacenamiento a 40°C, la viscosidad se incrementa a menos del doble del valor de la viscosidad inicial, directamente tras la fabricación. En la obtención de las dispersiones acuosas, el valor del pH se encuentra, preferentemente, en el rango de 3 a 4. En general se obtienen dispersiones acuosas de agente de encolado con un tamaño de partículas medio del agente de encolado en el rango de 100 a 3 000 nm, preferentemente, de 250 a 2 000 nm.

Las dispersiones acordes a la invención se utilizan como agentes de encolado masivo en la obtención de papel, cartulina y cartón. La obtención de papel, cartón y cartulina usualmente se lleva a cabo a través de la deshidrogenación de una suspensión de fibras de celulosa. Como fibras de celulosa se pueden utilizar todos los tipos usuales para ello, por ejemplo, fibras de celulosa de pulpa de celulosa y todas las fibras obtenidas a partir de plantas anuales. La pulpa de celulosa comprende, por ejemplo, pasta mecánica, pasta termomecánica (TMP), pasta quimiatermomecánica (CTMP), pasta alisada bajo presión, pasta semiquímica, celulosa de gran rendimiento y pulpa mecánica de refinado (Refiner Mechanical Pulp, o RMP) así como papel de desecho. Además se pueden utilizar pastas de celulosa que pueden ser utilizadas en forma blanqueada o no blanqueada. Ejemplos de ello son celulosas de sulfato, de sulfito y de sodio. Preferentemente, se utilizan celulosas no blanqueadas, también denominadas pasta de celulosa dura no blanqueada. Las sustancias fibrosas mencionadas pueden ser utilizadas solas o en mezclas.

El valor del pH de la suspensión de fibras de celulosa es de, por ejemplo, 4 a 8, preferentemente, 6 a 8. La deshidratación de la pasta de papel puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua en una máquina papeleras.

Tras la deshidratación de la pasta de papel y el secado del producto de papel se obtienen productos de papel encolados en la masa, como papel, cartulina o cartón con un gramaje de, por ejemplo, 20 a 400 g/m², preferentemente, 40 a 220 g/m².

La deshidratación de la pasta de papel se lleva a cabo, preferentemente, adicionalmente, en presencia de un agente de retención. Además de los agentes de retención aniónicos o los agentes de retención no iónicos, como poliacrilamidas, se utilizan polímeros, preferentemente, catiónicos como agentes de retención y agentes auxiliares de deshidratación. De esta manera se logra una mejora significativa de la fluidez (runnability) de las máquinas papeleras.

Como agente de retención catiónico se pueden utilizar todos los productos adquiribles para ello en el mercado. Se trata, por ejemplo, de poliacrilamidas catiónicas, cloruro de polidialildimetilamonio, polivinilaminas de alto peso molecular, polivinilaminas de alto peso molecular con valores K mayores que 150, polietileniminas, poliaminas con una masa molar de más de 50 000, poliaminas modificadas, injertadas con etilenimina y, eventualmente, reticuladas, polieteramidas, polivinilimidazoles, polivinilpirrolidinas, polivinilimidazolininas, poliviniltetrahidropirinas, poli(dialquilamino- alquilviniléter), poli(dialquilaminoalquil(met)acrilatos) en forma protonizada o cuaternizada, así como de poliamidoaminas de un ácido dicarboxílico, como ácido adipínico y polialquilenpoliaminas como dietilentriaminamina, injertadas con etilenimina y reticuladas con éter de diclorohidrina de polietilenglicol acorde a la propuesta de la memoria DE-B-24 34 816 o de poliamidoaminas convertidas con epíclorohidrina hasta obtener productos de condensación solubles en agua, así como de copolímeros de acrilamida o metacrilamida y dialquilaminoetilacrilatos o metacrilatos, por ejemplo, copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetilacrilato en forma de la sal con ácido clorhídrico o con metilcloruro en forma cuaternizada. Otros agentes de retención adecuados son los denominados sistemas de micropartículas de polímeros catiónicos, como almidón catiónico y ácido silícico de partículas finas o de polímeros catiónicos, como poliacrilamida y bentonita catiónica.

Los productos de polimerización catiónicos, utilizados como agentes de retención, presentan, por ejemplo, valores K según Fikentscher de más de 150 (determinado en una solución al 5 % de de cloruro sódico, con una concentración de polímeros de 0,5 % en peso a 25 °C y un valor de pH de 7). Se utilizan, especialmente, en una cantidad de 0,01 a 0,3 % en peso, en relación a las fibras secas de celulosa.

En caso de ser necesario, otros elementos auxiliares conocidos por el especialista a partir de la literatura especializada pueden agregarse a la masa de papel antes de la formación de la hoja. Se trata, por ejemplo, de elementos de fijación, endurecedores y antiespumantes.

Además, la presente invención comprende la utilización del agente de encolado de papel acorde a la invención como agente de encolado masivo para la obtención de papel, cartulina y cartón.

Los siguientes ejemplos explicitan la invención sin limitarla.

Salvo que en el contexto no se indique lo contrario, los porcentajes en los ejemplos son porcentajes en peso. Los valores K se determinaron según Fikentscher Cellulose-Chemie (Química de la celulosa), tomo 13, 58-64 y 71-74 (1932) en una solución al 5 % de de cloruro sódico, a una temperatura de 25 °C y un valor de pH de 7, con una concentración de polímeros de 0,5 % en peso. El diámetro medio de partículas de las partículas dispersión de las dispersiones de polímeros se determinaron tanto por la difracción Fraunhofer con un equipo Coulter del tipo LS 230 con un small volume module como así también a través de una microscopía de electrones. Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro Brookfield a una temperatura de 22 °C.

Ejemplos**Resistencia a la penetración contra una tinta**

La resistencia a la penetración contra una tinta (medida en minutos) es el tiempo que requiere una tinta de prueba según DIN 53 126 requiere para una perforación del 50 % en una hoja de prueba.

Valor de Cobb

- 5 La determinación se llevó a cabo según DIN 53 132 mediante un almacenamiento de las hojas de papel durante un periodo de tiempo de 60 segundos en agua. La absorción de agua se indica en g/m^2 .

Penetración de cantos

- 10 La hoja de papel es revestida a ambos lados con una cinta adhesiva, sin estrías. Luego se cortan tiras con las medidas 25 x 75 mm. Dichas tiras de prueba se sumergen en un baño de peróxido de hidrógeno al 30 % a 70 °C o en un baño al 3 % de ácido láctico, a 25 °C. La penetración en los cantos se determina mediante la pesada por diferencia de las tiras de prueba secas y aquellas sumergidas en el baño.

Polivinilamina 1

- 15 Polímero catiónico obtenido por la hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un valor K de 50 a un grado de hidrólisis de 95 % en mol, es decir, se trataba de un producto de polimerización que contenía aproximadamente 95 % en mol de unidades de vinilamina y, aproximadamente, 5 % en mol de unidades de vinilformamida. El polímero fue regulado con ácido fórmico hasta alcanzar un valor de pH de 3,7.

Polivinilamina 2

- 20 Polímero catiónico obtenido por la hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un valor K de 45 a un grado de hidrólisis de 75 % en mol, es decir, se trataba de un producto de polimerización que contenía aproximadamente 75 % en mol de unidades de vinilamina y, aproximadamente, 25 % en mol de unidades de vinilformamida. El polímero fue regulado con ácido fórmico hasta alcanzar un valor de pH de 3,7.

Ejemplo 1

- 25 Se calentaron 30 partes en peso de una solución al 5 % en peso de un almidón catiónico (almidón catiónico modificado con cloruro de N,N-dimetilaminoetilo, DS 0,1) a 95 °C, se incorporaron mediante agitación 5,7 partes en peso de una solución al 5 % en peso de ácido naftalinsulfónico-condensado de formaldehído-sal de sodio, se mezcló con 19,3 partes en peso de agua y se mezcló posteriormente con 20 partes en peso de una masa fundida de dímeros de alquilceteno $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ con una temperatura de 90 °C. A la emulsión obtenida se le agregaron, a 90 °C, 25 partes en peso de una solución acuosa al 12 % en peso de polivinilamina 1.

- 30 La mezcla fue homogeneizada mediante un homogeneizador de alta presión, a 100 bar y 75 °C en dos pasos, y se refrigeró rápidamente con hielo.

La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 80 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 1,3 μm . Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión presentaba una viscosidad de 120 mPas.

Ejemplo 2

- 35 Se repitió el ejemplo 1, sin embargo, a la solución presentada de almidón catiónico se le agregó primero la solución de ácido naftalinsulfónico-condensado de formaldehído-sal de sodio y luego la polivinilamina 1. La mezcla se mezcló con la masa fundida del dímero de alquilceteno.

Luego se emulsionó con un mezclador rápido y se homogeneizó en dos pasos en el homogeneizador de alta presión, como ya se ha descrito.

- 40 La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 100 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 1,5 μm . Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión presentaba una viscosidad de 180 mPas.

Ejemplo comparativo 3

Se repitió el ejemplo 1, sin embargo, a la solución presentada de almidón catiónico se le agregó primero la solución de polivinilamina 1 y luego la de ácido naftalinsulfónico-condensado de formaldehído-sal de sodio. La mezcla se mezcló con la masa fundida del dímero de alquilceteno.

- 5 Luego se emulsionó con un mezclador rápido y se homogeneizó en dos pasos en el homogeneizador de alta presión, como ya se ha descrito.

La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 250 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 2,5 µm. Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión estaba coagulada y sólida.

Ejemplo 4

- 10 Se repitió el ejemplo 1, sin embargo, se utilizaron 22 partes en peso de una solución al 18 % de polivinilamina 2 en lugar de la polivinilamina 1.

La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 150 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 1,4 µm. Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión presentaba una viscosidad de 300 mPas.

Ejemplo comparativo 5

- 15 Se repitió el ejemplo 4, sin embargo, en este caso se agregó la solución de polivinilamina 2 tras la homogeneización y refrigeración.

La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 250 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 2,8 µm. Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión estaba sólida.

Ejemplo comparativo 6

- 20 Se calentaron 50 partes en peso de una solución al 5 % en peso de un almidón catiónico (DS 0,1) a 95 °C, se incorporaron mediante agitación 5,7 partes en peso de una solución al 5 % en peso de ácido naftalinsulfónico-condensado de formaldehído-sal de sodio, se mezcló con 24,3 partes en peso de agua y se mezcló posteriormente con 20 partes en peso de una masa fundida de dímeros de alquilceteno C₁₆-C₁₈ con una temperatura de 90 °C y se emulsionó en un agitador rápido.

- 25 La mezcla fue homogeneizada mediante un homogeneizador de alta presión, a 100 bar y 75 °C en dos pasos, y se refrigeró rápidamente con hielo.

La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 50 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 1,4 µm. Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión presentaba una viscosidad de 130 mPas.

Ejemplo comparativo 7

- 30 Se calentaron 52,3 partes de agua desionizada a 90°C, se incorporaron mediante agitación 5,7 partes en peso de una solución al 5 % en peso de ácido naftalinsulfónico-condensado de formaldehído-sal de sodio, se mezcló posteriormente con 22 partes en peso de una solución al 18 % en peso de polivinilamina 2. A la mezcla a 90°C se le agregaron 20 partes en peso de una masa fundida de dímeros de alquilceteno C₁₆-C₁₈ con una temperatura de 90 °C y se emulsionó en un agitador rápido.

- 35 La mezcla fue homogeneizada mediante un homogeneizador de alta presión, a 100 bar y 75 °C en dos pasos, y se refrigeró rápidamente con hielo.

La dispersión obtenida presentaba una viscosidad de 40 mPas (a 22 °C) y un tamaño medio de partículas de 0,9 µm. Tras 4 semanas de almacenamiento a 40 °C la dispersión presentaba una viscosidad de 900 mPas.

- 40 Los ejemplos de comparación 3 y 5 demuestran que no se obtiene una dispersión estable si el polímero que contiene nitrógeno se dispone previamente (ejemplo de comparación 3) o se agrega después del paso de dispersión (ejemplo de comparación 5). Los ejemplos de comparación 6 y 7 demuestran el incremento de viscosidad de las dispersiones sin polímero que contiene nitrógeno (ejemplo de comparación 6) o sin almidón catiónico (ejemplo de comparación 7) en un almacenamiento de 4 semanas a 40 °C.

Ejemplos de las técnicas de aplicación

Ejemplo de aplicación 1

5 A una pasta de papel con una densidad de 8 g/l, de una mezcla completamente blanqueada de 70 % de celulosa al sulfato de pino y 30 % de abedul con un grado de refino de 35 ° (método Schopper-Riegler) se agregó, siempre en relación con la mezcla de fibras de celulosa seca, la cantidad indicada en la tabla 1 de las dispersiones anteriores, 20 % en peso de carbonato de calcio, 0,6 % en peso de un almidón de maíz catiónico y 0,04 % en peso de una poliacrilamida catiónica (Polymín® KE2020) como agente de retención. El valor de pH de las mezclas se reguló en 7. Las mezclas se procesaron posteriormente en un formador de hojas tipo Rapid-Köthen hasta obtener una hora con un gramaje de 80 g/m². La hoja luego fue colocada en un cilindro de secado, calentado con vapor a una temperatura de 90 °C hasta alcanzar una proporción de agua de 7 %. Directamente tras el secado se determinó el valor de Cobb de las hojas. Las hojas se almacenaron durante 24 horas a 25 °C y una humedad del aire relativa de 50 %. Las mediciones luego se repitieron. Los resultados obtenidos están indicados en la tabla 1.

Tabla 1

Dispersión	[% en peso] de alquildicetenos en relación a la masa de papel seca	Cobb 60 en g/m ² inmediato	Cobb 60 en g/m ² tras 24 h	resistencia a la penetración contra una tinta tras 24 h en min
Ejemplo 1	0,9	32	24	50
Ejemplo 2	0,9	34	23	55
Ejemplo de comparación 3	0,9	42	25	55
Ejemplo 4	0,9	30	22	60
Ejemplo de comparación 5	0,9	36	24	45
Ejemplo de comparación 6	0,9	55	25	42
Ejemplo de comparación 7	0,9	35	25	49

Ejemplo de aplicación 2

15 A una pasta de papel con una densidad de 8 g/l, de 100 % de papel de desecho se agregó, siempre en relación con la mezcla de fibras de celulosa seca, la cantidad indicada en la tabla 2 de las dispersiones anteriores, 0,6 % en peso de un almidón de maíz catiónico y 0,04 % en peso de una poliacrilamida catiónica (Polymín® KE2020) como agente de retención. El valor de pH de las mezclas se reguló en 7. Las mezclas se procesaron posteriormente en un formador de hojas tipo Rapid-Köthen hasta obtener una hora con un gramaje de 100 g/m². La hoja luego fue colocada en un cilindro de secado, calentado con vapor a una temperatura de 90 °C hasta alcanzar una proporción de agua de 7 %. Las hojas se almacenaron durante 24 horas a 25 °C y una humedad del aire relativa de 50 %. Las mediciones luego se repitieron. Los resultados obtenidos están indicados en la tabla 2.

Tabla 2

Dispersión	[% en peso] de alquildicetenos en relación a la masa de papel seca	Cobb 60 en g/m ² tras 24 h	Resistencia a la penetración contra una tinta tras 24 h en min
Ejemplo 1	1,3	29	55
Ejemplo 2	1,3	30	52
Ejemplo de	1,3	36	45

comparación 3			
Ejemplo 4	1,3	30	53
Ejemplo de comparación 5	1,3	35	40
Ejemplo de comparación 6	1,3	42	33
Ejemplo de comparación 7	1,3	29	47

Ejemplo de aplicación 3

5 A una pasta de papel con una densidad de 8 g/l, de una mezcla completamente blanqueada de 70 % de celulosa al sulfato de pino y 30 % de abedul con un grado de refino de 35° (método Schopper-Riegler) se agregó, siempre en
relación con la mezcla de fibras de celulosa seca, la cantidad indicada en la tabla 3 de las dispersiones anteriores,
20 % en peso de carbonato de calcio, 0,75 % en peso de un almidón de maíz catiónico y 0,04 % en peso de una
poliacrilamida catiónica (Polymín® KE2020) como agente de retención. El valor de pH de las mezclas se reguló en
7. Las mezclas se procesaron posteriormente en un formador de hojas tipo Rapid-Köthen hasta obtener una hora
10 con un gramaje de 150 g/m². La hoja luego fue colocada en un cilindro de secado, calentado con vapor a una
temperatura de 90 °C hasta alcanzar una proporción de agua de 7 %. Posteriormente, la hoja fue revestida a ambos
lados con una cinta adhesiva, sin estrías. Luego se cortaron tiras con las medidas 25 x 75 mm. Las tiras de prueba
se sumergieron en un baño de peróxido de hidrógeno al 30 % a 70 °C. La penetración de los cantos se determinó
por pesada por diferencia. Los resultados obtenidos están indicados en la tabla 3.

Tabla 3

Dispersión	[% en peso] de alquildicetenos en relación a la masa de papel seca	Penetración de los cantos de peróxido en kg/m ²
Ejemplo 1	2,0	1,25
Ejemplo 2	2,0	1,30
Ejemplo de comparación 3	2,0	1,70
Ejemplo 4	2,0	1,25
Ejemplo de comparación 5	2,0	1,51
Ejemplo de comparación 6	2,0	2,71
Ejemplo de comparación 7	2,0	1,75

REIVINDICACIONES

1. Agente para el encolado de papel, que comprende
 - a) una dispersión acuosa estable de un agente de encolado reactivo,
 - b) 5 a 100 % en peso, en relación al agente de encolado reactivo, de un polímero que contiene nitrógeno, esencialmente lineal, con, al menos 3 mmol/g de átomos de nitrógeno básico,
 - 5 c) 1 a 50 % en peso, en relación al agente de encolado reactivo, de un almidón catiónico con un grado de sustitución de, al menos, 0,05.
2. Agente de encolado de papel acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** los átomos de nitrógeno básicos en el polímero que contiene nitrógeno están protonizados en, al menos, 90 % en mol.
- 10 3. Agente de encolado de papel acorde a la reivindicación 2, **caracterizado porque** los átomos de nitrógeno básicos están protonizados a través de la conversión con un ácido carboxílico.
4. Agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero que contiene nitrógeno es un polímero de vinilamina.
5. Agente de encolado de papel acorde a la reivindicación 4, **caracterizado porque** el polímero de vinilamina es un homopolímero o copolímero de N-vinilformamida, cuyas unidades de N-vinilformamida están hidrolizadas en un 25 a 15 100 % en mol.
6. Agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** comprende, además, un agente de dispersión aniónico.
7. Agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el agente de encolado reactivo está seleccionado entre
 - 20 (i) dímeros de alquilceteno C₁₂ a C₂₂,
 - (ii) anhídridos de ácido alquilsuccínico C₅ a C₂₂ o alquensuccínico C₅ a C₂₂ y
 - (iii) isocianatos de alquilo C₁₂ a C₃₆ y/o isocianatos orgánicos.
8. Agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** comprende 1 a 50 % en peso de un agente de encolado reactivo.
- 25 9. Procedimiento para la obtención de un agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 6 a 8, en el cual
 - a) se dispone una solución acuosa del almidón catiónico y del agente de dispersión aniónico,
 - b) el agente de encolado reactivo y el polímero que contiene nitrógeno son agregados en cualquier orden y
 - c) la mezcla obtenida se somete a un paso de dispersión.
- 30 10. Procedimiento para la obtención de papel, cartulina o cartón, en donde a una suspensión acuosa de fibras de celulosa se agrega un agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8 y se deshidrata la pasta de papel.
11. Utilización del agente de encolado de papel acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8 como agente de encolado masivo para la obtención de papel, cartulina, cartón y cartón líquido.