

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 510**

51 Int. Cl.:
D21H 21/18 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06709400 .3**
96 Fecha de presentación: **11.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1838923**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de papel y cartón de gran resistencia en seco, y papeles y cartones así obtenidos**

30 Prioridad:
17.01.2005 FR 0550135

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2012

73 Titular/es:
S.P.C.M. SA
ZAC de Milieux
42160 Andrezieux Boutheon, FR

72 Inventor/es:
HUND, René;
JEHN-RENDU, Christian y
MORETTON, Fabrice

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 377 510 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de fabricación de papel y cartón de gran resistencia en seco, y papeles y cartones así obtenidos.

5 La invención se refiere a un papel que presenta una resistencia en seco mejorada y una resistencia en estado húmedo limitada (optimizada) así como su procedimiento de fabricación caracterizado por la utilización conjunta de por lo menos dos polímeros diferentes, uno de ellos llevando cargas catiónicas y el otro si endo globalmente aniónico. Estos polímeros se asocian para ejercer una acción sinérgica sobre la resistencia en seco de este papel.

10 Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento mejorado de fabricación de papel y/o de cartón y análogos, según el cual se utiliza por lo menos dos (co)polímeros para mejorar las características de resistencia en seco en la fabricación de hojas celulósicas, y se caracteriza porque:

- 15 - por lo menos uno de los agentes se obtiene mediante la reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero de acrilamida,
- por lo menos un segundo agente es un (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g.

Según la invención, el producto de degradación de Hofmann es un polímero orgánico caracterizado porque:

- 20 - es un producto en solución, con una concentración superior al 3,5% en peso, de preferencia superior al 4,5%, con más preferencia superior al 10% a partir de un (co)polímero de acrilamida de un peso molecular superior a 5000.
- Presenta una anionicidad residual inferior a 10 moles %, de preferencia inferior a 5 moles %,
 - 25 - se obtiene por reacción de un hidróxido de un metal alcalinotérreo, y un hipohaluro de un metal alcalinotérreo con una relación molar hidroxilo/hipohaluro comprendida entre 2 y 6, de preferencia entre 2 y 5.

30 Este sistema con 2 componentes puede ser empleado con éxito para la fabricación de papeles y cartones de embalaje, de papeles soporte para forro, de todo tipo de papeles, cartones o análogos que requieren una resistencia en seco, mejorada.

Se investigan papeles y cartones que son cada vez más resistentes, principalmente para la industria del embalaje.

35 La resistencia en seco del papel es por definición la resistencia de la hoja normalmente seca. Los valores de la resistencia al estallido y la resistencia a la tracción dan tradicionalmente una medida de la resistencia en seco del papel.

40 Es ya bien conocido el empleo de los polímeros catiónicos solubles en agua para mejorar las características de resistencia del papel. Por su propia naturaleza pueden fijarse directamente sobre la celulosa aniónica a la que confieren una carga catiónica de tal manera que en asociación con polímeros aniónicos exista una fijación de estos últimos sobre las fibras celulósicas, mejorando así la resistencia en seco de la hoja.

45 Los polímeros catiónicos más habitualmente utilizados son compuestos del tipo almidón catiónico, poliamida epiclorhidrina (PAE), poliamida amina epiclorhidrina (PAAE) ó las poli(acrilamidas) catiónicas eventualmente glioxiladas.

50 Los procedimientos descritos en la técnica anterior empleando estos polímeros no son sin embargo completamente satisfactorios, principalmente en lo que concierne a las cantidades de polímeros necesarias y/o a las características de resistencia a la humedad engendradas, arrastrando dificultades de proceso como por ejemplo la trituración en pasta de la hoja en vistas a un reciclaje en seco de los desperdicios. Este último inconveniente se observa en particular cuando se pone en marcha el procedimiento descrito en el documento US 2004/118540.

55 La resistencia al estallido de las hojas celulósicas obtenidas gracias al empleo de agentes de resistencia en seco, debe por otra parte satisfacer un cierto número de exigencias. Principalmente no debe presentar ni ningún inconveniente sobre el plan toxicológico y debe tener una buena compatibilidad con el resto de agentes que intervienen en la fabricación de la hoja.

60 Se ha propuesto ya, principalmente en las peticiones de patentes JP 528-60094 (Hamano) y JP 04-57992 (Mitsui), el asociar los productos de degradación Hofmann con un polímero aniónico, con cuya asociación se pretende lograr un sistema para mejorar la resistencia en seco de la hoja de papel.

65 Sin embargo, la inestabilidad inherente de los polímeros obtenidos por la reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero de acrilamida así como su eficacia moderada cuando se desea mejorar las propiedades mecánicas de la hoja, hace que la persona responsable de fábrica no utilice los productos descritos en estos dos

documentos japoneses.

El documento EP-A-377 313 propone asociar a un polímero aniónico, un producto de degradación de Hofmann fabricado a concentraciones muy débiles, en la práctica del orden del 1% (véase Fabricación del papel - ejemplo 1). En la práctica, el producto de degradación se obtiene a temperaturas elevadas, lo cual hace necesario prepararlo solamente en el momento de la fabricación de la hoja.

Por estos conocimientos que parecen ocultos, solamente se han puesto en ejecución los procedimientos muy pesados instalando "in situ" en la fábrica de papel, una unidad de fabricación del producto de degradación de Hofmann, o bien en procedimientos que utilizan otra vía de síntesis (a base del tipo (co)polímero de N-vinilformamida seguida de una hidrólisis), por sí mismos relativamente costosos,

Sin embargo, el solicitante ha constatado que la utilización de un producto de degradación de Hofmann con una concentración de producción superior a un 1%, en la práctica superior a un 3,5%, antes de una eventual dilución, permitía de manera sorprendente, mejorar la resistencia en seco.

La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento del tipo en cuestión, a saber un producto de degradación de Hofmann asociado a un polímero aniónico, que mejora significativamente las propiedades de resistencia en seco del papel, proponiendo la asociación con un (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g, un producto de degradación de Hofmann estable y de concentración elevada (> al 3,5% en peso, de preferencia > 4,5%, con mayor preferencia superior al 10%), esto último desarrollando una limitada resistencia húmeda, sin alterar la el rendimiento del sistema de retención.

Otro objetivo y mérito de la invención es el de haber elaborado un procedimiento perfeccionado de fabricación de pasta de papel, según el cual no hay ninguna restricción específica ligada a la preparación, al coste, o a la eficacia de los agentes de resistencia en seco.

La solicitante ha descubierto y puesto a punto un procedimiento mejorado para la fabricación de una hoja de papel y/o de cartón y análogos, según el cual, antes de la formación de dicha hoja, se añade a la suspensión de fibras, por separado o en mezcla, en un orden cualquiera de introducción, en un solo punto o dos puntos de inyección, por lo menos dos agentes de resistencia en seco, respectivamente:

- un primer agente que corresponde a un producto de degradación de Hofmann en solución sobre un (co)polímero (designado en adelante como "(co)polímero base"), el cual comprende por lo menos un monómero no iónico escogido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida, el N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo, el producto de degradación de Hofmann es un polímero orgánico producido a una concentración superior al 3,5% en peso, de preferencia superior al 4,5%, con la mayor preferencia al 10% y ventajosamente obtenido a partir de un (co)polímero de peso molecular superior a 5000,
- y un segundo agente correspondiente a un (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g (llamado también resina aniónica),
- estando los agentes primero y segundo introducidos en la suspensión fibrosa a razón del 0,01 al 2% en peso, cada uno, de materia activa polimérica respecto en o al peso seco de la suspensión fibrosa.

La invención se caracteriza porque el segundo agente se obtiene a partir de:

- un 1 a un 100% molar de por lo menos un monómero que posee una carga aniónica,
- y de 0 a un 99% molar de por lo menos un monómero que posee una carga neutra o catiónica,
- y porque está ramificado.

Para una mayor claridad, en la continuación de la descripción, en los ejemplos y en las reivindicaciones, el producto de degradación de Hofmann recibe el nombre de "primer agente", aunque pueda estar introducido en la suspensión fibrosa después de la resina aniónica que recibe el nombre de "segundo agente" y viceversa.

Según una primera característica, el producto de degradación de Hofmann presenta una anionicidad residual inferior a unos 10 moles %, de preferencia inferior a unos 5 moles %.

Según otra característica, el producto de degradación de Hofmann se obtiene por reacción de un hidróxido de un metal alcalinotérreo y un hipohaluro de un metal alcalinotérreo con una relación molar hidróxido/hipohaluro, comprendida entre 2 y 6, de preferencia entre 2 y 5.

Como se ha subrayado anteriormente, la invención se refiere a un procedimiento perfeccionado que consiste, en el curso de la elaboración misma del papel, en incorporar a la suspensión o a la masa fibrosa o a la pasta de papel, como agentes de resistencia en seco, en mezcla o no, en un orden cualquiera:

- de un 0,01 a un 2% en peso de materia activa polimérica en relación al peso seco de la suspensión fibrosa, de por lo menos un polímero obtenido por la reacción de degradación de Hofmann, sobre el (co)polímero base, teniendo el polímero una concentración superior a un 3,5% en peso, y de un 0,01 a un 2% en peso de materia activa polimérica en relación al peso seco de la suspensión fibrosa, de por lo menos un (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq / gramo.

De manera totalmente sorprendente, la selección de las condiciones de preparación del producto de degradación de Hofmann, a saber:

- concentración de la base, de preferencia superior a un 20% en peso, lo cual permite obtener un producto final de concentración superior a un 3,5% , de preferencia superior a un 4,5%, con más preferencia superior a un 10% ,
- débil temperatura de degradación comprendida entre 0 y 45 °C, de preferencia entre 10 y 20°C, con lo que resulta una anionicidad residual inferior a 10 moles %, de preferencia inferior a 5 moles %.
- relación molar hidróxido/ hipohaluro comprendida entre 2 y 6, de preferencia entre 2 y 5,

permite cuando se efectúa la adición de este producto a la pasta en asociación con un polímero de tipo aniónico, alcanzar un nivel de rendimientos igualado, con una dosificación similar, en la aplicación pelera para la resistencia en seco.

El procedimiento de la invención permite, en particular, obtener una resistencia al estallido y a la tracción muy elevada, y esto sin ningún efecto secundario negativo.

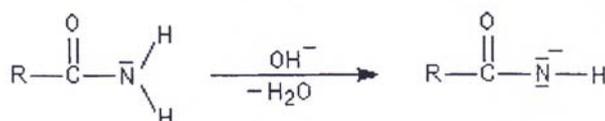
A/ Producto de degradación de Hofmann

Se obtiene mediante la reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base

La degradación de Hofmann

Esta reacción descubierta por Hofmann a finales del siglo XIX, permite pasar de una amida a una amina primaria que tiene un átomo de carbono menos. El mecanismo de la reacción se detalla a continuación:

En presencia de una base (sosa), se arranca un protón de la amida:



El ión amidato formado reacciona a continuación con el hipoclorito para dar una N-cloramida. La base arranca un protón de la cloramida para formar un anión.

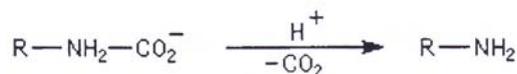
El anión pierde un ión cloruro para formar un nitreno que experimenta una transposición en isocianato:



Por reacción entre el ión hidróxido y el isocianato, se forma un carbamato:



Después de la descarboxilación (eliminación de CO₂) a partir del carbamato se obtiene una amina primaria:



Hay que hacer notar que de manera sistemática, una proporción más o menos grande de amida inicial se hidroliza en ácido carboxílico.

5

El (co)polímero "base"

En la práctica, el polímero base empleado está constituido:

- 10
- por lo menos por un monómero no iónico escogido entre el grupo que comprende la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
 - y eventualmente:
- 15
- Por lo menos por un monómero etilénico catiónico no saturado, escogido de preferencia dentro del grupo formado por los monómeros del tipo dialquilaminoalquil (met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos. Se cita en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
- 20
- y/o por lo menos otro monómero no iónico escogido de preferencia entre el grupo formado por la N-vinilacetamida, la N-vinil formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo.

Opcionalmente, el polímero base puede ser igualmente muy débilmente anfótero (tasa inferior a 5 moles %) y llevar por ejemplo cargas aniónicas llevadas por monómeros de tipo ácido o anhídrido, como por ejemplo, el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropano sulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinil sulfónico y sus sales.

25

Es importante hacer notar que en asociación con estos monómeros, es igualmente posible utilizar monómeros insolubles en el agua como por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos con un grupo hidrófobo. Cuando se utilizan estos monómeros se emplearán en cantidades muy débiles, inferiores a 20 moles %, de preferencia inferiores a 10 moles %, y se escogerán de preferencia entre el grupo formado por los derivados de la acrilamida como la N -alquilacrilamida, por ejemplo la N -terc-butilacrilamida, la octilacrilamida así como las N,N-dialquilacrilamidas como la N,N-dihexilacrilamida los derivados del ácido acrílico así como los alquilacrilatos y los metacrilatos....

35

De manera conocida, el polímero base puede igualmente estar ramificado. Como se sabe, un polímero ramificado es un polímero que presenta sobre la cadena principal, ramas, agrupaciones o ramificaciones, dispuestas globalmente en un plano.

40

Se puede efectuar la ramificación de preferencia durante (o eventualmente después de) la polimerización, en presencia de un agente ramificador y eventualmente de un agente de transferencia. A continuación se encontrará una lista no limitativa de los ramificadores: metileno bisacrilamida (MBA), di-acrilato de etilenglicol, el dimetilacrilato de polietilenglicol la diacrilamida, el ciclanometilacrilato, el viniloxietilacrilato, o el metacrilato, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos del tipo glicidiléter, como por ejemplo el etilenglicol diglicidiléter, o

45

En la práctica, el agente de ramificación es el metileno bis acrilamida (MBA) introducido a razón de cinco a cinco mil (5 a 5000) partes por millón en peso, de preferencia 5 a 1000.

50

A continuación se encontrará una lista no limitativa de los agentes de transferencia: alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, mercaptoetanol, etc.....

La persona responsable de fábrica sabrá escoger la mejor combinación en función de sus propios conocimientos y de la presente descripción, así como de los ejemplos que seguirán a continuación.

55

El (co)polímero que sirve de base a la reacción de degradación de Hofmann no necesita el desarrollo del procedimiento de polimerización particular. Las principales técnicas de polimerización, ya bien conocidas por la persona responsable de fábrica y que pueden ser empleadas son: la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) seguida o no de una etapa de destilación y/o de secado por pulverización, y la polimerización en suspensión o la polimerización en solución, siendo estas dos últimas técnicas

60

las preferidas.

Esta base se caracteriza porque tiene un peso molecular superior a 5000 y sin limitación máxima.

5 Reacción de degradación de Hofmann sobre el polímero base

La reacción de Hofmann necesita la conversión de las funciones amida en la función amina, haciendo intervenir 2 factores principales (expresados en relaciones molares):

- 10 - alfa = (hipohaluro de metal alcalinotérreo / (met) acrilamida)
 -beta = (hidróxido de metal alcalinotérreo / hipohaluro de metal alcalinotérreo)

15 A partir de una solución de polímero base (poliacrilamida) de concentración de preferencia entre 20 y 40 %, se determina la cantidad molar de función (met)acrilamida total. Se escoge entonces el nivel de degradación alfa deseado (que corresponde al grado de función amina deseado), el cual permite determinar la cantidad seca de hipohaluro de metal alcalinotérreo, y a continuación el coeficiente beta, el cual permite determinar la cantidad seca de hidróxido de metal alcalinotérreo.

20 Se prepara entonces una solución de hipohaluro de un metal alcalinotérreo y de hidróxido de metal alcalinotérreo a partir de las relaciones alfa y beta.

25 Con el fin de estabilizar las funciones amina que van a obtenerse, se añade, en el reactor que contiene el polímero base, un (o eventualmente varios) derivado(s) de amonio cuaternario como está descrito en la patente JP 57077398, y es bien conocido por la persona responsable de fábrica, lo cual permite en efecto evitar la reacción entre las funciones amina y las funciones amida residuales.

30 Se enfría entonces el reactor a una temperatura comprendida entre 0 y 45 °C, de preferencia de 10 a 20 °C, todo ello bajo agitación mecánica. Se vierte a continuación la solución de hipohaluro de metal alcalinotérreo e hidróxido de metal alcalinotérreo, por etapas o en continuo, en el reactor, absorbiendo las calorías producidas en la reacción, mediante refrigeración.

35 Una vez se ha vertido la cantidad total de la solución de hipohaluro de metal alcalinotérreo /hidróxido de metal alcalinotérreo, se prepara una solución de ácido en un nuevo reactor que se coloca en agitación. El contenido de la mezcla obtenida se introduce entonces en el reactor que contiene el ácido y a continuación tiene lugar la descarboxilación.

Al final de la reacción tiene lugar un simple ajuste del pH (entre 2 y 7).

40 Una vez terminado, el producto de degradación de Hofmann se encuentra en una concentración superior al 3,5% y generalmente superior al 4,5%.

En función del grado alfa de degradación, es posible generar variaciones de la catiónicidad, ligada a la cantidad de funciones amina producidas sobre el esqueleto carbonado del polímero.

45 Además, es posible lograr una concentración del producto de degradación de Hofmann en solución, superior al 10% a saber, de l 15% y más, empleando procedimientos de concentración como por ejemplo la ultrafiltración, la diafiltración, los cuales se efectúan sin ningún efecto negativo sobre el producto.

50 En la práctica, la cantidad del producto de degradación de Hofmann introducido en la suspensión celulósica, está comprendido entre 100 y 20000 gramos de polímero activo por tonelada de pasta seca, a saber entre un 0,01% y un 2 %.

55 Se ha observado que si la cantidad es inferior a un 0,01%, no se obtiene ninguna mejora significativa de las propiedades mecánicas de la hoja. Además, si esta cantidad excede de un 2%, no existe entonces ningún interés comercial.

60 La inyección o la introducción del agente de resistencia en seco según la inversión, es posible en una pasta espesa, como en una pasta diluida, es decir en las cubas de pasta espesa después de los refinadores hasta el circuito de las aguas blancas.

B/ La resina aniónica: el (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g

En la práctica, la resina aniónica es un polímero orgánico hidrosoluble con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g, caracterizado porque se obtiene a partir de:

- 65 - del 1 al 100 % molar de por lo menos un monómero con una carga aniónica,

- y del 0 al 99% molar de por lo menos un monómero con una carga neutra y/o catiónica.

A continuación se facilita una lista no limitativa de los monómeros que pueden ser utilizados:

- 5 a) los monómeros aniónicos que tienen una función carboxílica (por ejemplo el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus sales....), con una función de ácido sulfónico (por ejemplo ácido 2 acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinil sulfónico, ácido metalil sulfónico y sus sales....),
 b) los monómeros no iónicos: acrilamida, metacrilamida, N,N dimetilacrilamida, N-vinil pirrolidona, N-vinil acetamida, N-vinil formamida, acetato de vinilo, ésteres de acrilato, alcohol alílico.... y/o los monómeros catiónicos: se citan en particular y de manera no limitativa el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salificados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamido propiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamido propiltrimetilamonio (MAPTAC).

15 En asociación con estos monómeros, es igualmente posible emplear monómeros insolubles en agua como por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que contengan un grupo hidrófobo. Cuando se utilizan, estos monómeros se emplean en cantidades muy débiles, inferiores a 20 moles %, de preferencia inferiores a 10 moles %, y se escogen de preferencia entre el grupo que comprende los derivados de la acrilamida como por ejemplo las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-terc-butilacrilamida, la octilacrilamida así como las N,N- dialquilacrilamidas como por ejemplo la N,N- dihexilacrilamida.... los derivados del ácido acrílico como los alquil acrilatos y metacrilatos....

20 La resina aniónica no necesita un desarrollo particular del procedimiento de polimerización. Puede obtenerse mediante cualquiera de las técnicas de polimerización ya bien conocidas por la persona responsable de fábrica: la polimerización en gel, la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) seguida o no de una etapa de destilación y/o de un secado por pulverización, de una polimerización en suspensión, de una polimerización en solución....

25 Según un modo de realización particular y preferido, el (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a un 0,1 meq/g está ramificado. Se obtiene por adición antes, durante y/o después de la polimerización, de un agente ramificador en presencia o no de un agente de transferencia. Cuando el agente ramificador es el glioxal, se añade después de la polimerización.

30 A continuación, se facilita una lista no limitativa de los agentes ramificadores: metileno bisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato de viniloxietilo o metacrilato, la trietilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos del tipo glicidiléter como el etilenglicol diglicidiléter, o compuestos epoxídicos, o cualquier otro medio bien conocido por la persona responsable de fábrica, que permita la ramificación.

A continuación se facilita una lista no limitativa de agentes de transferencia: alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, mercaptoetanol, etc....

40 En la práctica, el segundo agente de resistencia en seco se introduce en la suspensión, de manera completamente preferente, a razón de 100 g/t a 20.000 g/t en peso de materia activa (polímero) en relación al peso seco de la suspensión fibrosa, de preferencia de 500 g/t a 5000 g/t.

45 Por razones de comercialización, se estudiará la proposición de que los agentes de resistencia en seco de la invención, se presenten en la forma más concentrada posible, utilizando las técnicas de concentración adaptadas ya bien conocidas por la persona responsable de fábrica. Se tomará nota además, que la adición de estos agentes puede efectuarse por separado, simultáneamente, en mezcla o no, en un orden cualquiera de introducción y en uno o varios puntos de inyección.

50 Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin pretender limitar el alcance de los mismos.

EJEMPLOS

Presentación de agentes de resistencia en seco

55 a/ El producto de degradación de Hofmann

60 El producto se ha obtenido mediante la reacción de degradación de Hofmann de un homopolímero de acrilamida o de un copolímero de acrilamida y del cloruro de dimetildialilamonio (Dadmac), a la temperatura de 10 °C, con ayuda del hipoclorito de sodio, del hidróxido de sodio y del ácido clorhídrico (empleados como reactivos según el procedimiento antes descrito). Los polímeros base han sido polimerizados en solución acuosa con un 25% de concentración.

En los ejemplos que siguen, se utilizan los polímeros siguientes:

Producto de degradación de Hofmann	Composición	Viscosidad de la solución de base (cps)	Peso molecular g/mol	Carga catiónica (meq/g)	Concentración (en % en peso)
C1	AM	50	4000	4,8	9,7
C2	AM	270	25.000	4,8	9,7
C3	AM	1325	50.000	4,8	9,7
C4	AM	8500	200.000	4,8	9,7
C5	AM	50	4000	9,6	4,8
C6	AM	270	25.000	9,6	4,8
C7	AM	1325	50.000	9,6	4,8
C8 beta 2	AM	8500	200.000	9,6	4,8
C9	AM/Dadmac	2500	80.000	8,0	6,3

AM = homopolímero de acrilamida

AM / Dadmac = copolímero de acrilamida / Dadmac (95 / 5 mol %)

5 C1 - C4 : alfa = 0,5 / beta = 2

C5 - C8 : alfa = 1 / beta = 2

C9 : alfa = 0,95/ beta = 2

10 Se observa que existe una correlación directa entre la viscosidad de la solución de la base y el peso molecular del polímero (una viscosidad de 50 cps a 25% (C1) de concentración corresponde a un peso molecular del orden de los 4000 g/mol) cuanto más elevada es la viscosidad de la solución, más elevado es el peso molecular.

b) La resina aniónica: el (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g

15 La resinas aniónicas ensayadas son copolímeros de acrilamida y del ácido acrílico, obtenidas por polimerización en solución al 15%. Ciertos polímeros presentan una estructura lineal y otros la presentan ramificada. Además, hemos obtenido igualmente:

- 20
- un terpolímero, substituyendo una parte del ácido acrílico por el metalil sulfonato de sodio (SMS), con el fin de obtener un producto de la misma densidad de carga pero con el 40% de concentración y con una viscosidad a granel, solamente de 1000 cps,
 - y un polímero inferior anfótero de carga global aniónica.

25 En los ejemplos que siguen, se utilizan los polímeros siguientes:

Resina aniónica	Composición	Relación molar	Anionicidad (meq/g)	Estructura	Viscosidad de la solución del polímero (cps)
A1	AM/AA	70/30	3,85	Lineal	2500
A2	AM/AA	70/30	3,85	Ramificada (MBA)	2500
A3	AM/AA/SMS	66/19/15	3,85	Ramificada (MBA)	1000
A4	AM/AA/ADAME Me Cl	83/107	0,48	Lineal	9000
A5	AM/AA	55/28/17 (glioxal)	3,75	Ramificada (glioxal)	2500

AA = ácido acrílico

ADAME MeCl = acrilato de dimetilaminoetilo clorometilado

30

Procedimiento de ensayo de las propiedades de resistencia en seco

35 Las probetas de papel se obtienen mediante un aparato dinámico automático de preparar probetas. En primer lugar la pasta de papel se prepara desintegrando durante 30 minutos, 90 gramos de fibras kraft vírgenes en 2 litros de agua caliente. La pasta obtenida se diluye a continuación hasta un volumen total de 9 litros. Una vez se ha logrado la consistencia precisa, se separa la cantidad necesaria de esta pasta de manera que se obtenga al final una hoja con un gramaje de 60 g/m².

La pasta se introduce a continuación en la cuba de la probeta dinámica, se diluye hasta una consistencia de 0,32% y se agita moderadamente con un agitador mecánico con el fin de homogeneizar la suspensión fibrosa.

De una manera manual, la pasta es bombeada hasta el nivel de la tobera con el fin de cebar el circuito.

Se colocan un papel secante y la tela de formación en el recipiente de la centrifugadora dinámica para formar la hoja, antes de iniciar la rotación del recipiente a 900 m/minuto y de construir el muro de agua. Los distintos agentes de resistencia en seco se introducen a continuación en la suspensión fibrosa agitada con un tiempo de contacto de 30 segundos para cada polímero. La hoja se forma a continuación (en modo automático) mediante 22 idas y vueltas de la tobera proyectando la pasta en la pared de agua. Una vez que el agua ha drenado y que la secuencia automática ha terminado, se retira la tela de formación con la red de fibras formada, del recipiente de la probeta dinámica, y se coloca sobre una mesa. Un papel secante seco se deposita al lado del colchón de fibras húmedas y se comprime una vez con un rodillo. Se da la vuelta al conjunto y la tela se separa delicadamente del colchón fibroso. Se deposita un segundo papel secante seco y se comprime la hoja (entre los dos papeles secantes) una vez a una presión de 4 bars y a continuación se seca en un secador colgante durante 9 minutos a 107 ° C. A continuación se retiran los dos papeles secantes y la hoja se almacena durante una noche en una cámara con una humedad y temperatura controladas (50% de humedad relativa y 23 °C). Las propiedades de resistencia en seco y húmedo de todas las hojas obtenidas por este procedimiento se evalúan a continuación.

El estallido se mide con un medidor de estallidos Messmer Buchel M 405 (la media de 14 mediciones).

La tracción en seco y/o la energía de tracción absorbida (TEA), se miden en el sentido de la máquina con un aparato de tracción Testometric AX (la media de 5 muestras).

La tracción húmeda se mide en el sentido de la máquina con un aparato de tracción Testometric AX después de que la muestra se haya sumergido durante 20 segundos en una célula de Finch llena con agua desionizada (la media de 5 muestras).

En todos los ejemplos que siguen, y salvo indicación en contra, las hojas de papel se obtienen según el procedimiento anteriormente indicado, introduciendo en primer lugar el agente de resistencia en seco catiónico (el producto de degradación de Hofmann) a una dosificación de 2 kg/T (polímero seco / fibra seca), con lo cual la resina aniónica tiene una dosificación de 3 kg/T (polímero seco / fibra seca).

Los ensayos se realizan con una pasta con un pH neutro.

Tabla 1: Efecto de la naturaleza del producto de degradación de Hofmann

El contra ejemplo (CE1) es una polivinilamina (cationicidad 9,6 meq/g) del tipo Catiofast™ PR 8106 obtenida por hidrólisis básica de un homopolímero de vinilformamida (solución acuosa con una concentración del 25%).

Número de hoja	Producto de degradación de Hofmann	Resina aniónica	Índice de estallido	TEA en seco (J/m ²)	Tracción húmeda (m)
<i>Testigo</i>	---	---	1, 788	36,50	50
1	C8 beta 2	A2	2, 506	76,25	278
2	C9	A2	2, 435	74,62	241
3	CE1	A2	2, 498	75,03	418
4	C8 beta 2	---	2, 101	59,84	243

En comparación con el ejemplo 4, el ejemplo 2 demuestra el efecto sinérgico que resulta de la asociación de los 2 agentes de resistencia en seco.

Además, a la vista de los resultados se deduce claramente y de manera sorprendente que la utilización como primer agente de la resistencia en seco de una polivinilamina de la misma cationicidad pero obtenida por una vía de preparación diferente (hidrólisis básica de un homopolímero de la vinilformamida), tiene un efecto negativo muy importante sobre la resistencia húmeda, contrariamente al producto de degradación de Hofmann de la invención.

Por otra parte, la utilización como base de un copolímero acrilamida/Dadmac, en lugar de un homopolímero de acrilamida, aporta después de la degradación de Hofmann un nivel de resistencia en seco satisfactorio a la vez que tiene un efecto limitado sobre la tracción húmeda.

Tabla 2: Efecto del peso molecular del (co)polímero base (antes de la degradación de Hofmann)

Número de hoja	Producto de degradación de Hofmann	Resina aniónica	Tracción en seco (km)	Índice de estallido
<i>Testigo</i>		---	4,045	1, 998
5	C1	A2	3,495	1, 716

6	C2	A2	4,146	2,100
7	C3	A2	4,343	2,297
8	C4	A2	4,453	2,331
9	C5	A2	3,790	1,750
10	C6	A2	4,547	2,443
11	C7	A2	4,613	2,501
1	C8 beta 2	A2	4,816	2,506

Estos resultados demuestran claramente que, a carga catiónica constante, las propiedades de la resistencia en seco aumentan cuando el peso molecular de la base de poliacrilamida, aumenta (hojas 5-8, 9-11 & 1).

- 5 Se constata además, que un aumento de la cationicidad puede contrarrestar el efecto negativo de un peso molecular débil de 1000, pero esto justamente tiene un límite inferior del mismo (C1, PM = 4000), en donde este efecto ya no tiene eficacia.

Tabla 3: Efecto del valor del coeficiente beta (β) sobre los agentes de retención

- 10 Con el fin de evaluar el efecto del factor beta (relación molar: hidróxido del metal alcalinotérreo/hipohaluro del metal alcalinotérreo), se han realizado ensayos, haciendo variar este factor de 2 a 7 (C8 beta 2 a C 8 beta 7) , y manteniendo la relación alfa a un valor de 1.

Beta	Cationicidad (meq/g)	Concentración %
2	9,6	4,8
4	10,2	3,9
5	11,2	3,5
7	11,7	2,9

- 15 La tabla anterior muestra que es posible aumentar el rendimiento de la conversión de las funciones amida en funciones amina, aumentando la relación beta. Cuanto más elevado es β, más elevada es la densidad de carga catiónica alcanzada para la polivinilamina.

- 20 Con el fin de determinar el efecto del coeficiente β sobre el procedimiento global de fabricación de la hoja de papel, hemos llevado a cabo un estudio con un agente de retención estándar de alto peso molecular del tipo (co)polímero acrilamido-adamo cloro-metilado, referencia FO 4190 PG2.

- 25 Una pasta de papel compuesta de una mezcla del 70% de kraft blanqueado de frondosas, 20% de pasta mecánica cruda y 10% de kraft blanqueado de coníferas, refinada a un grado Canadian Standard Freeness de 400 ml. Se añade un 20% de carbonato de calcio a la suspensión fibrosa al 1,5%, a continuación se diluye el conjunto a una concentración del 0,5% para el ensayo, y seguidamente se preparan 500 g en un vaso de precipitados (a saber, 2,5 g en seco) para el estudio.

- 30 El aparato de ensayo de la retención es un Britt-Jar dinámico, ya bien conocido por la persona responsable de fábrica, y que permite simular los efectos del cizallamiento y el tiempo de contacto del polímero de retención en contacto con la pasta de papel. Al principio del ensayo se añaden al medio bajo agitación, los diferentes aditivos que intervienen en la fabricación del papel siguiendo una secuencia preestablecida. En el caso del ejemplo, está previsto un tiempo de contacto de 1 minuto entre los productos de la invención y la pasta, y a continuación, de 20 segundos entre el FO 4190 PG 2, antes de recuperar 100 ml de las llamadas aguas blancas que fluyen bajo el tamiz del aparato.

- 35 Estas aguas se filtran a continuación, se pesa la cantidad recogida y a continuación se incinera con el fin de determinar la FPR y la FPAR. Los factores analizados son la retención en el primer paso (% de FPR) y la retención en carga mineral (% de FPAR).

- 40 $FPR (\%) = (2,5 - (\text{masa seca de materia por } 100 \text{ ml}) * 5) / 2,5$
 $FPAR (\%) = (0,416 - (\text{masa de cenizas por } 100 \text{ ml}) * 5) / 0,416$

La dosificación del agente de retención FO 4190 PG 2 es del 0,03% en relación al papel seco, a saber 300 g / tonelada de papel producido.

- 45 La dosificación de los productos de degradación de Hofmann es del 0,5% respecto al papel seco, a saber 5000 g / tonelada de papel producido, y del 1% con respecto al papel seco, a saber 10.000 g / tonelada de papel producido, de agente secundario aniónico.

Número de hoja	Producto de degradación de Hofmann	Resina aniónica	FO 4190 PG 2	FPR (%)	FPAR (%)
<i>Testigo</i>	---	---	0,03%	78	42
12	C8 beta 2	A2	0,03 %	80	60
13	C8 beta 4	A2	0,03 %	80,5	62
14	C8 beta 5	A2	0,03 %	79,2	54
15	C8 beta 7	A2	0,03 %	77	35

Se puede constatar que, a pesar de una cationicidad más fuerte, un aumento del coeficiente beta produce una desactivación del polímero de retención y con ello una caída en la retención de las cargas.

5 **Tabla 4; Efecto del coeficiente β sobre las propiedades físicas del papel**

Sobre una misma base de un homopolímero de acrilamida, se efectúan las reacciones de degradación de Hofmann con 2 valores diferentes de β ($\beta = 2$ y $\beta = 7$).

Número de hoja	Producto de degradación de Hofmann	Resina aniónica	Tracción en seco (km)	Índice de estallido	Tracción húmeda (m)
<i>Testigo</i>			4,279	1,998	51
1	C8 beta 2	A2	4,816	2,506	278
16	C8 beta 7	A2	5,031	2,508	350

10 Se constata que las propiedades de resistencia en seco, y también en húmedo, aumentan cuando el valor de β aumenta.

Tabla 5: Efecto del tipo de polímero aniónico empleado como resina aniónica

Número de hoja	Productos de degradación de Hofmann	Resina aniónica	Índice de estallido	TEA en seco (J/m ²)	Tracción húmeda (m)
<i>Testigo</i>			1,788	36,50	50
17	C8 beta 2	A1	2,402	65,10	271
1	C8 beta 2	A2	2,506	76,25	278
18	C8 beta 2	A3	2,424	68,20	273
19	C8 beta 2	A4	2,445	70,61	273

15 Se muestra claramente que la resistencia en seco ha aumentado al utilizar como resina aniónica un polímero ramificado (A3 y sobre todo A2) más que lineal (A1). Hay que hacer notar igualmente que un polímero anfótero (A4) permite alcanzar el mismo nivel de rendimiento que un polímero puramente aniónico. Por otra parte, se constata que el tipo de polímero aniónico no tiene efecto sobre la resistencia en húmedo.

20 **Tabla 6: Efecto de la concentración sobre la degradación**

En los ensayos siguientes hemos querido comparar, con valores del coeficiente alfa y beta idénticos, el efecto de la concentración en polímero, sobre la reacción de degradación de Hofmann, igualmente indirectamente expresada por la concentración final del 1^{er} agente de resistencia en seco.

30 Los productos de degradación de Hofmann C8 alfa 1 beta 2 y C8 alfa 1 beta 5, según la presente invención, producidos en concentraciones respectivas en materia activa del 4,9 y a partir de un polímero base a la concentración del 25%, se comparan con dos polímeros que presentan una concentración final de fabricación en materia activa del 2 y 3%:

- CE2: homopolímero de acrilamida idéntico al utilizado para C8 pero diluido a la concentración del 3% antes de la reacción de degradación de Hofmann (concentración final de fabricación al 2%).
- CE3: homopolímero de acrilamida idéntico al utilizado para C8 pero diluido a la concentración del 8% antes de la reacción de degradación de Hofmann (concentración final de fabricación al 3%).

Número de hoja	Producto de degradación de Hofmann	Concentración del producto de degradación de Hofmann	Resina aniónica	Índice de estallido	TEA en seco (J/m ²)	Tracción en húmedo (m)
<i>Testigo</i>				1,788	36,50	50
1	C8 beta 2	4,8	A2	2,506	76,25	278
20	C8 beta 5	3,5	A2	2,509	76,15	288

ES 2 377 510 T3

21	CE2	2	A2	2,273	68,7	274
22	CE3	3	A2	2,251	68,81	286
23	C8 beta 2	12	A2	2,507	76,17	279

5 Se puede observar que la reacción de degradación de Hofmann, cuando se efectúa sobre un polímero a una concentración más alta (lo cual se traduce en una concentración final en materia activa elevada, superior o igual al 3,5%), permite obtener rendimientos significativamente superiores a los descritos sobre un polímero de una concentración más baja, inferior o igual al 3%.

La hoja 23 está obtenida con ayuda de un producto de degradación de Hofmann C8 beta 2 concentrado por un procedimiento de ultrafiltración.

10 Se constata además, que cuando se concentra el producto de degradación de Hofmann por un procedimiento de ultrafiltración, no existe ningún impacto negativo sobre la actividad del polímero.

Tabla 7: Ensayos complementarios

Número de hoja	Productos de degradación de Hofmann	Resina aniónica	Índice de estallido	TEA en seco (J/m ²)
<i>Testigo</i>	---	---	1,788	36,50
1	C8 beta 2	A2	2,506	76,25
24	C8 beta 2 / A2 utilizados en mezcla		2,315	65,2
25	A2	C8 beta 2	2,205	59,81
26	C8 beta 2	A5	2,218	63,43

15 * para la hoja 25, a la inversa de los ejemplos 1 y 26, la resina aniónica se introduce en primer lugar, antes del producto de degradación de Hofmann.

20 A la vista de los resultados anteriores, parece que el orden de introducción (24 y 25/1) no tiene más que un impacto moderado sobre las mediciones de resistencia en seco. Los mejores resultados se obtienen de todas formas cuando la adición se efectúa en el mismo orden de empleo utilizado para la preparación de la hoja 1.

Se constata además, que la resina aniónica glioxalada, da resultados inferiores a las resinas aniónicas ramificadas en curso de polimerización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón y análogos, según el cual, antes de la formación de dicha hoja, se añade a la suspensión fibrosa, se paradamente o en mezcla, en un orden cualquiera de introducción, en uno o varios puntos de inyección, por lo menos dos agentes de resistencia en seco respectivamente:
- un primer agente correspondiente a un producto de degradación de Hofmann en solución con un (co)polímero (al que se llamará "(co)polímero base" a partir de ahora en la descripción), el cual comprende por lo menos un monómero no iónico escogido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida, la N,N dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo, estando producido el producto de degradación de Hofmann a una concentración superior al 3,5% en peso, de preferencia superior al 4,5%,
 - y un segundo agente correspondiente a un (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g,
 - los primero y segundo agentes estando introducidos en la suspensión fibrosa a razón de 0,01 a un 2% cada uno en peso de materia activa polímera, con respecto al peso seco de la suspensión fibrosa, caracterizado porque, el segundo agente se obtiene a partir de:
 - 1 a 100 % molar de por lo menos un monómero que posee una carga aniónica,
 - y de 0 a 99% molar de por lo menos un monómero que posee una carga neutra o catiónica, y porque está ramificado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, el producto de degradación de Hofmann presenta una anionicidad inferior a 10 moles %, de preferencia inferior a 5 moles %.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, el polímero sobre el cual se efectúa la reacción de Hofmann tiene un peso molecular superior a 5000.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, el producto de degradación de Hofmann se obtiene por reacción de un hidróxido de un metal alcalinotérreo y de un hipohaluro de un metal alcalinotérreo con una relación molar hidróxido/hipohaluro comprendida entre 2 y 6, de preferencia entre 2 y 5.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, el primer agente corresponde a un producto de la degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base constituido:
- por lo menos por un monómero no iónico escogido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida, la N,N dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo, y
 - por lo menos por un monómero etilénico catiónico no saturado escogido entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil (met)acrilamida, dialil amina, metil dialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos y/o por lo menos un monómero no iónico escogido entre el grupo formado por la N-vinil acetamida, la N-vinil formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, cuando el polímero sobre el cual se efectúa la reacción de Hofmann es un copolímero, el copolímero contiene monómeros con cargas aniónicas con una tasa inferior a 5 moles %.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, los monómeros que poseen una carga aniónica son monómeros aniónicos que tienen una función carboxílica escogidos entre el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus sales... y/o, poseen una función ácido sulfónico escogidos entre el grupo formado por el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), el ácido vinil sulfónico, el ácido metil sulfónico y sus sales... y/o monómeros no iónicos escogidos entre el grupo formado por: la acrilamida, la metacrilamida, la N,N dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinilacetamida, la N-vinilformamida, el acetato de vinilo, los ésteres de acrilatos, el alcohol alílico... y/o monómeros catiónicos escogidos entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salificados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamido propiltrimetil amonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamido propiltrimetil amonio (MAPTAC).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, el segundo agente se ramifica en el curso de la polimerización.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, el producto de degradación de Hofmann se introduce antes del (co)polímero con una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq/g.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, el producto de degradación de Hofmann se obtiene por la reacción de degradación de Hofmann sobre un (co)polímero base de concentración superior al 20% en peso.