

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 909**

51 Int. Cl.:

D21H 17/42 (2006.01)

D21H 17/44 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10703443 .1**

96 Fecha de presentación: **04.02.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2393982**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2011**

54

Título: **Método para producir papel, cartón piedra y cartón con alta resistencia en seco**

30

Prioridad:

05.02.2009 EP 09152163

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

28.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

28.12.2012

73

Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es:

**ESSER, ANTON y
NIEBERLE, JÖRG**

74

Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 393 909 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir papel, cartón piedra y cartón con alta resistencia en seco

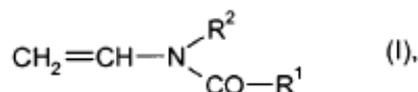
5 La presente invención hace referencia a un método para producir papel, cartón piedra y cartón con alta resistencia en seco adicionando polímeros catiónicos hidrosolubles y polímeros aniónicos a una pulpa de papel, deshidratando la pulpa de papel y secando el producto de papel.

10 Con el fin de elevar la resistencia en seco del papel, es posible aplicar un agente solidificante en seco sobre la superficie de un papel ya seco, o adicionarlo a una pulpa de papel antes de la formación de la hoja. Los agentes solidificantes en seco se aplican, habitualmente, en forma de una solución acuosa al 1 hasta el 10 %. Si se aplica una solución así de un agente solidificante en seco sobre la superficie de un papel, entonces durante el proceso de secamiento subsiguiente deben evaporarse cantidades considerables de agua. Puesto que el paso de secado es muy costoso en energía, y puesto que la capacidad de los dispositivos de secamiento habituales en las máquinas de papel no es tan grande, en la mayoría de los casos, como para que pueda procederse a la velocidad máxima posible de producción de la máquina de papel, la velocidad de producción de la máquina de papel debe reducirse para que el papel tratado con el agente solidificante en seco se seque en suficiente medida.

15 Si, por el contrario, el agente solidificante en seco se añade a una pulpa de papel antes de la formación de la hoja, entonces el papel tratado tiene que secarse solo una vez. De la DE 35 06 832 A1 se conoce un método para producir papel con alta resistencia en seco, en el cual a la pulpa de papel se añade primero un polímero catiónico hidrosoluble, y después un polímero aniónico hidrosoluble. Como polímeros catiónicos hidrosolubles en los ejemplos se describen polietilénimina, polivinilamina, poli(dialildimetil-cloruro de amonio) y productos de condensación de ácido adípico y dietilentriamina, reticulados con epíclorhidrina. Como polímeros aniónicos hidrosolubles se toman en consideración, por ejemplo homo- o copolímeros de ácidos carboxílicos de C₃ a C₅ etilénicamente insaturados. Los copolímeros contienen, por ejemplo, 35 a 99 % en peso de un ácido de C₃ a C₅ etilénicamente insaturado como, por ejemplo, ácido acrílico.

25 De la WO 04/061235 A1 se conoce un método para producir papel, principalmente tisú, con resistencias particularmente altas en húmedo y/o en seco, en el cual a la pulpa de papel primero se agrega un polímero catiónico hidrosoluble que contiene al menos 1,5 meq/g de polímero en funcionalidades amino, y tiene un peso molecular de al menos 10 000 Dalton. Particularmente, se ponen de relieve aquí los homopolímeros parcial o totalmente hidrolizados de la N-vinilformamida. A continuación, se adiciona un polímero aniónico hidrosoluble que contiene grupos aniónicos y/o aldehídicos. Como ventaja de este método se destaca, ante todo, la variabilidad de los sistemas bicomponentes descritos en referencia a las diferentes propiedades de papel, entre estas la resistencia en mojado y en seco.

35 De la WO 06/056381 A1 se conoce un método para producir papel, cartón piedra y cartón con alta resistencia en seco, adicionando por separado un polímero que contiene unidades de vinilamina hidrosolubles, y un compuesto aniónico polimérico hidrosoluble a una pulpa de papel, deshidratando la pulpa de papel y secando los productos de papel, en cuyo caso como compuesto aniónico polimérico se emplea al menos un copolímero hidrosoluble que puede obtenerse mediante copolimerización de al menos una N-vinilcarboxamida de la fórmula



40 en la que R¹, R² = H o significan alquilo de C₁ a C₆, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, de metal alcalino térreo o de amonio, y opcionalmente otros monómeros monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente compuestos que tienen al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula.

45 De la solicitud europea anterior, con el número de registro EP 09 150 237.7, se conoce un método para producir papel con alta resistencia en seco, adicionando por separado un polímero catiónico hidrosoluble y un polímero aniónico a una pulpa de papel, en cuyo caso el polímero aniónico es una dispersión acuosa de un polímero hidrosoluble con un contenido de grupos ácidos de máximo 10 % molar, o una dispersión acuosa ajustada aniónicamente de un polímero no iónico. A continuación, se efectúa la deshidratación de la pulpa de papel y el secado de los productos de papel.

El objeto fundamental de la invención es proporcionar otro método para producir papel con alta resistencia en seco y resistencia en mojado tan baja como sea posible, en cuyo caso la resistencia en seco de los productos de papel se mejora frente al estado de la técnica.

5 El objeto se logra, según la invención, con un método de acuerdo con la reivindicación 1 para producir papel, cartón piedra y cartón con alta resistencia en seco, adicionando un polímero catiónico hidrosoluble y un polímero aniónico a una pulpa de papel, deshidratando la pulpa de papel y secando los productos de papel, en cuyo caso como polímero aniónico se emplea una dispersión acuosa de, al menos, un látex aniónico y al menos un almidón degradado.

10 Mientras que el polímero catiónico se adiciona a la pulpa de papel en forma de soluciones acuosas diluidas con un contenido de polímero de, por ejemplo, 0,1 a 10 % en peso, la adición del polímero aniónico se efectúa siempre como dispersión acuosa. La concentración de polímero de la dispersión acuosa puede variar, en tal caso, dentro de un rango amplio. Las dispersiones acuosas del polímero aniónico se dosifican, preferentemente, en forma diluida, la concentración de polímero de las dispersiones aniónicas es, por ejemplo, de 0,5 a 10 % en peso.

15 Como polímeros catiónicos pueden considerarse todos los polímeros catiónicos hidrosolubles mencionados en el estado de la técnica citado al inicio. En tal caso se trata, por ejemplo, de compuestos que tienen grupos amino o amonio. Los grupos amino pueden ser grupos primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios. Para los polímeros se consideran esencialmente polímeros, compuestos de poliadición o policondensados, en cuyo caso los polímeros pueden presentar una estructura lineal o ramificada hasta estructuras hiper-ramificadas o dendríticas. Además, también son aplicables polímeros injertados. Los polímeros catiónicos también se designan en el presente contexto como hidrosolubles cuando su solubilidad en agua, en condiciones normales (20 °C, 1013 mbar) y pH 7,0 es, por
20 ejemplo, de al menos 10 % en peso.

Las masas moleculares M_m de los polímeros catiónicos son, por ejemplo, de al menos 1.000 g/mol. Se encuentran, por ejemplo, en la mayoría de los casos en el rango de 5.000 a 5 millones de g/mol. Las densidades de carga de los polímeros catiónicos son, por ejemplo, 0,5 a 23 meq/g de polímero, preferentemente 3 a 22 meq/g de polímero, y la mayoría de las veces 6 a 20 meq/g de polímero.

25 Monómeros adecuados para producir polímeros catiónicos son, por ejemplo:

Ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes de C_2 - C_{12} . Estos pueden estar dialquilados o monoalquilados de C_1 - C_8 en el nitrógeno de amina. Como componente ácido de estos ésteres son adecuados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maléico, maleato de monobutilo y mezclas de los
30 mismos. Resulta preferente emplear ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Estos incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de N-metilaminometilo, (met)acrilato de N-metilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo.

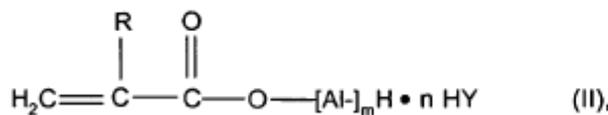
35 También son adecuados los productos de cuaternización de los compuestos anteriores con cloruros de alquilo de C_1 - C_8 , dialquilsulfatos de C_1 - C_8 , epóxidos de C_1 - C_{16} o cloruro de bencilo.

Además, son adecuadas como otros monómeros N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]metacrilamida y mezclas de las mismas.

40 También son adecuados los productos de cuaternización de los compuestos anteriores con cloruro de alquilo de C_1 - C_8 , sulfato de dialquilo de C_1 - C_8 , epóxidos de C_1 - C_{16} o cloruro de bencilo.

Monómeros adecuados son además N-vinilimidazoles, alquilvinilimidazoles, principalmente metilvinilimidazoles como 1-vinil-2-metilimidazol, N-óxido de 3-vinilimidazol, 2- y 4-vinilpiridinas, N-óxidos de 2- y 4-vinilpiridina, así como derivados de betaína y productos de cuaternización de estos monómeros.

45 Otros monómeros adecuados son alilaminas, dialquildialilamoniocloruros, principalmente dimetildialilamoniocloruro y dietildialilamoniocloruro así como los monómeros que contienen unidades de alquilenimina, conocidos de la WO 01/36500 A1 de la fórmula (II)



donde

R representa hidrógeno o alquilo de C₁ a C₄,

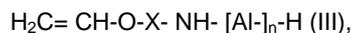
-[Al-]_m significa una cadena lineal o ramificada de oligoalquilenimina con m unidades de alquilenimina,

- 5 m representa un número entero en el rango de 1 a 20, y el número promedio m es de al menos 1,5 en las cadenas de oligoalquilenimina,

Y significa el equivalente del anión de un ácido mineral y

n representa un número de $1 \leq n \leq m$.

- 10 Se prefieren monómeros o mezclas de monómeros en los que, según la fórmula (II) indicada anteriormente, el número promedio m es de al menos 2,1, la mayoría de las veces 2,1 a 8. Pueden obtenerse haciendo reaccionar un ácido carboxílico etilénicamente insaturados con una oligoalquilenimina, preferentemente en forma de una mezcla de oligómeros. El producto obtenido en tal caso puede transferirse, de manera opcional, con un ácido mineral HY a la sal por adición de ácido. Tales monómeros pueden polimerizarse en un medio acuoso en presencia de un iniciador, el cual provoca una polimerización por radicales libres, para producir homo- y copolímeros catiónicos.
- 15 Otros monómeros catiónicos adecuados son conocidos de la solicitud anterior EP 07 117 909.7. En este caso se trata de éteres de aminoalquilvinilo que contienen unidades de alquilenimina de la fórmula (III)



donde

[Al-]_n representa una cadena lineal o ramificada de oligoalquilenimina, con n unidades de alquilenimina,

- 20 n significa un número de al menos 1 y

X representa un grupo alquileo de C₂ a C₆ de cadena recta o ramificada así como

Sales de los monómeros (III) con ácidos minerales o ácidos orgánicos y productos de cuaternización de los monómeros (III) con haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo. Estos compuestos pueden ser accesibles mediante adición de alquileniminas a éteres de amino-alquil(C₂ a C₆)vinilo.

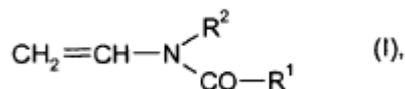
- 25 Los monómeros mencionados antes pueden polimerizarse solos para producir homopolímeros catiónicos hidrosolubles, o bien junto con al menos otro monómero neutral para producir copolímeros catiónicos hidrosolubles, o con al menos un monómero que tenga grupos ácidos para producir copolímeros anfóteros, los cuales, en el caso de un exceso molar de monómeros catiónicos incorporados al copolímero, tienen una carga total catiónica.

- 30 Como monómeros neutrales que se copolimerizan con los monómeros catiónicos mencionados anteriormente para producir polímeros catiónicos, son adecuados, por ejemplo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcanoles de C₁-C₃₀, alcandioles de C₂-C₃₀, amidas de ácidos monocarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos de C₁-C₃₀ saturados, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, monoolefinas de C₂- C₈ y mezclas de los mismos.

- 35 Otros comonómeros adecuados son, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de ter.-butilo, etacrilato de ter.-butilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo y mezclas de los mismos.

- 40 Además, son adecuados acrilamida, acrilamidas sustituidas, metacrilamida, metacrilamidas sustituidas como, por ejemplo, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-

(a) al menos una N-vinilcarboxamida de la fórmula (I)



en la que R¹, R² = H o significan alquilo de C₁ a C₆,

5 (b) al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalino térreo o de amonio, y opcionalmente

(c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente

(d) compuestos que tienen al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula,

10 y a continuación disociación parcial o total de los grupos -CO-R¹ de los monómeros, incorporados al copolímero, de la fórmula (I) con la formación de grupos amino, en cuyo caso el contenido de grupos catiónicos como grupos amino en el copolímero es de, al menos, un 5 % molar sobre el contenido de grupos ácidos del monómero (b) incorporados al polímero. En la hidrólisis de polímeros de N-vinilcarboxamida se generan unidades de amidina en una reacción secundaria, haciendo reaccionar unidades de vinilamina con una unidad adyacente de vinilformamida. En lo sucesivo, la indicación de unidades de vinilamina en los copolímeros anfóteros significa siempre la suma de vinilamina y unidades de amidina.

15 Los compuestos anfóteros que pueden obtenerse de esta manera contienen, por ejemplo,

(a1) unidades opcionalmente no hidrolizadas de la fórmula (I)

(a2) unidades de vinilamina y amidina, en cuyo caso el contenido de grupos amino más grupos amidina en el copolímero se encuentra, al menos, un 5 % molar por encima del contenido de monómeros que contienen grupos ácidos incorporados al polímero,

20 (b) unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, de metal alcalino térreo o de amonio,

(c) 0 a 30 % molar de unidades de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

(d) 0 a 2 % molar de al menos un compuesto que tiene, al menos, dos enlaces dobles etilénicamente insaturado en la molécula.

25 La hidrólisis de los copolímeros puede realizarse en presencia de ácidos o bases, o también de modo enzimático. En la hidrólisis con ácidos los grupos vinilamino que se generan a partir de las unidades de vinilcarboxamida se presentan en forma de sal. La hidrólisis de copolímeros de vinilcarboxamida se describe en detalle en la EP 0 438 744 A1, página 8, línea 20 a página 10, línea 3. Las modalidades hechas allí son válidas de manera correspondiente para producir los polímeros anfóteros con una carga total catiónica, a emplearse según la invención.

30 Estos polímeros tienen, por ejemplo, valores K (determinados según H. Fikentscher en solución acuosa de cloruro de sodio al 5 % a un pH de 7, una concentración de polímero de 0,5 % en peso y una temperatura de 25 °C) en el rango de 20 a 250, preferentemente 50 a 150.

35 La preparación de homo- y copolímeros catiónicos puede efectuarse mediante polimerización en solución, por precipitación, en suspensión o emulsión. Se prefiere la polimerización en solución en medios acuosos. Medios acuosos adecuados son agua y mezclas de agua, y al menos un solvente miscible con agua, por ejemplo un alcohol, como metanol, etanol, n-propanol, etc.

40 Las temperaturas de polimerización se encuentran, preferentemente, en un rango de aproximadamente 30 a 200 °C, de forma particularmente preferente de 40 a 110 °C. La polimerización se efectúa habitualmente a presión atmosférica aunque también puede transcurrir a presión reducida o elevada. Un rango de presión adecuado se encuentra entre 0,1 y 5 bar.

Para producir polímeros catiónicos los monómeros pueden polimerizarse con ayuda de iniciadores que forman radicales.

5 Como iniciadores para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los compuestos peroxoicos y/o azoicos usuales para esto, por ejemplo peroxidisulfatos de metal alcalino y/o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, azo-bis-(2-amidinopropan)dihidrocloruro o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). También son adecuadas mezclas de iniciadores o sistemas iniciadores redox, como por ejemplo, ácido ascórbico / sulfato de hierro (II) / peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de ter.butilo /sulfito de sodio, hidroperóxido de butilo / hidroximetansulfonato de sodio, H₂O₂/ Cu-I o compuestos de hierro (II).

15 Para ajustar el peso molecular la polimerización puede efectuarse en presencia de al menos un regulador. Como reguladores pueden utilizarse los compuestos usuales, conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo compuestos de azufre, por ejemplo mercaptoetanol, 2-etilhexiltioglicolato, ácido tioglicólico, hipofosfito de sodio, ácido fórmico o dodecilmercaptano así como tribromoclorometano u otros compuestos que actúan regulando el peso molecular de los polímeros obtenidos.

También pueden producirse polímeros catiónicos como polivinilaminas y sus copolímeros mediante la degradación de poliacrilamida o polimetacrilamida y sus copolímeros según Hofmann, véase H. Tanaka, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 17,1239-1245 (1979) y El Achari, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, Makromol. Chem., Vol. 194, 1879-1891 (1993).

20 Todos los polímeros catiónicos previamente mencionados pueden modificarse realizando la polimerización de los monómeros catiónicos y, de manera opcional, de las mezclas de monómeros catiónicos y los comonómeros en presencia de, al menos, un agente de reticulación. Por un agente de reticulación se entienden aquellos monómeros que contienen al menos dos enlaces dobles en la molécula, por ejemplo metilénbisacrilamida, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, triacrilato de glicerina, éter trialílico de pentaeritritol, polialquilenglicoles o polioles esterificados al menos dos veces con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como pentaeritritol, sorbitol o glucosa. Si se emplea al menos un agente de reticulación durante la copolimerización, entonces las cantidades aplicadas son, por ejemplo, de hasta 2 % molar, por ejemplo 0,001 a 1 % molar.

30 Además, los polímeros catiónicos pueden modificarse adicionando posteriormente los agentes de reticulación; es decir, adicionando compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a los grupos amino, como por ejemplo

- compuestos de di- y poliglicidilo,
- compuestos de di- y polihalógeno,
- compuestos con dos o más grupos isocianato, derivados de ácido carbónico eventualmente bloqueados,
- Compuestos que tienen dos o más enlaces dobles que son adecuados para una adición según Michael,
- 35 - Di-y polialdehídos,
- ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, sus ésteres y anhídridos.

40 Como compuestos catiónicos se consideran además polímeros que pueden generarse mediante reacciones de poliadición, como principalmente polímeros a base de aziridinas. En tal caso pueden surgir tanto homopolímeros como también polímeros injertados que se generan mediante injerto de aziridinas en otros polímeros. Aquí también puede ser ventajoso adicionar durante o después de la poliadición, agentes de reticulación que tengan al menos dos grupos que puedan reaccionar con las aziridinas o los grupos amino formados, como por ejemplo epiclorhidrina o dihaloalcanos (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 1992, capítulo sobre aziridinas).

45 Polímeros preferentes de este tipo se basan en etilenimina, por ejemplo homopolímeros de etilenimina preparados por polimerización de etilenimina o polímeros injertados con etilenimina tales como poliamidoaminas.

Otros polímeros catiónicos adecuados son productos de reacción dialquilaminas con epiclorhidrina o con epóxidos di- o multifuncionales como, por ejemplo, productos de reacción de dimetilamina con epiclorhidrina.

Como polímeros catiónicos también son adecuados policondensados, por ejemplo homo- o copolímeros de lisina, arginina e histidina. Pueden emplearse como homopolímeros o como copolímeros con otros aminoácidos o lactamas

naturales o sintéticos. Por ejemplo, para la copolimerización son adecuados glicina, alanina, valina, leucina, fenilalanina, triptofano, prolina, asparagina, glutamina, serina, treonina o también caprolactama.

5 Como polímeros catiónicos también pueden emplearse condensados de ácidos carboxílicos difuncionales con aminas multifuncionales, en cuyo caso las aminas multifuncionales tienen al menos dos grupos amino primarios y al menos otro grupo amino menos reactivo, es decir secundario, terciario o cuaternario. Ejemplos son los productos de policondensación de dietilentriamina o trietilentetramina con ácido adípico, malónico, glutárico, oxálico o succínico.

Como polímeros catiónicos también son adecuados los polisacáridos que tienen grupos amino como, por ejemplo, quitosano.

10 Además, todos los polímeros descritos previamente, que tienen grupos amino primarios o secundarios, se modifican por medio de oligoetenilaminas reactivas tal como se describen en la solicitud anterior EP 07 150 232.2. En esta solicitud se describen polímeros injertados cuya base de injerto se selecciona del grupo de polímeros que tienen unidades de vinilamina, poliaminas, poliamidoaminas y polímeros de ácidos etilénicamente insaturados, y los cuales contienen como cadenas laterales exclusivamente cadenas de oligoalquilenimina. La producción de polímeros injertados con cadenas laterales de oligoalquilenimina ocurre injertando al menos una oligoalquilenimina, que
15 contiene un grupo terminal aziridina, sobre una de las bases de injerto mencionadas.

En una forma de realización preferida del método de la invención, como polímero catiónico hidrosoluble se emplea un polímero que tiene unidades de vinilamina.

En el método de la invención también se adicionan, además de los polímeros catiónicos hidrosolubles descritos previamente, polímeros aniónicos a una pulpa de papel.

20 En tal caso el polímero aniónico contiene, según la invención, al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado.

Por el término látex en el contexto de la presente invención se entienden homo- y copolímeros hidrosolubles que se emplean preferentemente en forma de dispersiones o emulsiones.

25 Por el término almidón degradado en el contexto de la presente invención se entienden almidones que tienen un peso molecular promedio M_w de 1 000 a 65 000.

El látex se compone preferentemente de hasta al menos 40 % en peso, preferible de hasta al menos 60 % en peso, particularmente preferible de hasta al menos 80 % en peso de los llamados monómeros principales (a).

30 Los monómeros principales (a) se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_{20} , ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

Pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un residuo alquilo de C_1 - C_{10} , como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

35 Principalmente también son adecuados mezclas de los (met)acrilatos de alquilo.

Carboxilatos de vinilo con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo.

40 Como compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C se consideran viniltolueno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos etilénicamente insaturados son acrilonitrilo y metacrilnitrilo.

Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C pueden mencionarse, por ejemplo, éteres de vinilmetilo o éteres de vinilisobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

45 Como hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles pueden mencionarse etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno.

5 Monómeros (a) preferidos son (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀ y mezclas de los (met)acrilatos de alquilo con compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno (denominados en resumen como látex de poli(acrilato) o hidrocarburos con 2 enlaces dobles, principalmente butadieno, o mezclas de hidrocarburos de este tipo con compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno (también denominados en resumen como látex de polibutadieno).

Además de los monómeros principales (a) el látex puede contener otros monómeros (b), por ejemplo monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀, y monómeros con grupos alcoxilo, tal como pueden obtenerse mediante alcoxilación de monómeros que contienen grupos hidroxilo con alcóxidos, principalmente óxido de etileno u óxido de propileno.

10 Otros monómeros (b) son compuestos que tienen al menos dos enlaces dobles que pueden polimerizarse por radicales libres, preferible 2 a 6, particularmente preferible 2 a 4, muy particularmente preferible 2 a 3 y principalmente 2. Compuestos de este tipo también se denominan como agentes de reticulación.

Los enlaces dobles, al menos dos, polimerizables de los agentes de reticulación (b) pueden seleccionarse en tal caso del grupo que consiste en los grupos (met)acrilo, éter de vinilo, éster de vinilo, éter de alilo y éster de alilo. Ejemplos de agentes de reticulación (b) son 1,2-etandioldi(met)acrilato, 1,3-propandioldi(met)acrilato, 1,2-propandioldi(met)acrilato, 1,4-butandioldi(met)acrilato, 1,6-hexandioldi(met)acrilato, neopentilglicol-di(met)acrilato, trimetilolpropantrioldi(met)acrilato, pentaeritritoltetra(met)acrilato, 1,4-butandioldiviniléter, 1,6-hexandioldiviniléter, 1,4-ciclohexandioldiviniléter, divinilbenceno, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de metalilo, metacrilato de metalilo, éster de but-3-en-2-ilo de ácido (met)acrílico, éster de but-2-en-1-ilo de ácido (met)acrílico, éster de 3-metil-but-2-en-1-ilo de ácido (met)acrílico, éster de ácido (met)acrílico con geraniol, citronelol, alcohol cinámico, éter mono- o dialílico de glicerina, éter mono- o dialílico de trimetilolpropano, éter monoalílico de etilenglicol, éter monoalílico de dietilenglicol, éter monoalílico de propilenglicol, éter monoalílico de dipropilenglicol, éter monoalílico de 1,3-propandioldi, éter monoalílico de 1,4-butandioldi así como además éster dialílico de ácido itacónico. Se prefieren acrilato de alilo, divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butandioldi y diacrilato de 1,6-hexandioldi.

25 Además, el látex aniónico puede contener otros monómeros (c), por ejemplo monómeros con grupos de ácido carboxílico, sus sales o anhídridos. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico o ácido fumárico y ácido aconítico. El contenido de ácidos etilénicamente insaturados en el látex es en general menor a 10 % en peso. La fracción de estos monómeros (c) es, por ejemplo, de al menos 1 % en peso, preferible de al menos 2 % en peso y particularmente preferible de al menos 3 % en peso. Los grupos ácidos del látex pueden opcionalmente neutralizarse, al menos parcialmente, antes de la aplicación posterior. Preferentemente se neutraliza al menos el 30 % molar, particularmente preferible 50 -100 % molar de los grupos ácidos. Como base son adecuadas las bases volátiles como amoniaco o bases no volátiles como hidróxidos de metal alcalino, principalmente hidróxido de sodio.

35 En una primera forma de realización de la presente invención, el látex aniónico que se compone de los monómeros arriba mencionados tiene una temperatura de transición vítrea (medida por medio de DSC) de -50 a +50 °C, preferible de -50 a +10 °C, particularmente preferible de -40 a +5 °C y muy particularmente preferible de -30 a 0 °C.

La temperatura de transición vítrea T_g es conocida en términos generales por el experto técnico. Por medio de la misma se da a entender el valor límite de la temperatura vítrea a la cual tiende ésta con un peso molecular creciente, de acuerdo con G. Kanig (Colloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polimere, volumen 190, página 1, ecuación 1). La temperatura de transición vítrea se averigua según el método DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de punto medio (midpoint), DIN 53765).

45 Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Fis. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie (Enciclopedia Ullmann de a química industrial), vol. 19, página 18, 4. edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos a lo sumo débilmente reticulados es válido en una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

En cuyo caso x¹, x², ..., xⁿ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros compuestos respectivamente solo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se listan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992. Otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son, por ejemplo, J.

Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York, 1966, 2nd Ed., J. Wiley, New York, 1975, y 3rd Ed., J. Wiley, New York, 1989.

El experto en la materia conoce, con ayuda de la bibliografía mencionada previamente, cómo se obtiene látex aniónico con la temperatura de transición vítrea correspondiente seleccionando los monómeros.

5 El látex aniónico de esta primera forma de realización, empleados de modo preferido, son, por ejemplo, dispersiones acuosas de

(1) estireno y/o acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

(2) acrilatos y/o metacrilatos de alcoholes de C₁ a C₁₀, y opcionalmente

(3) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico y/o ácido itaconico.

10 Particularmente se prefieren dispersiones acuosas de látex aniónico a partir de

(1) estireno y/o acrilonitrilo,

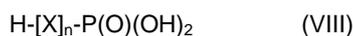
(2) acrilatos de alcoholes de C₁ a C₄, y opcionalmente

(3) ácido acrílico.

15 Por ejemplo, el látex de poliacrilato particularmente preferidos contienen 2 - 20 % en peso de estireno, 2-20 % en peso de acrilonitrilo, 60 - 95 % en peso de acrilatos de alquilo de C₁-C₄, preferible acrilatos de C₄ como acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y/o acrilato de ter.-butilo y 0-5 % en peso de ácido acrílico.

20 En una segunda forma de realización de la presente invención el látex aniónico contiene incorporado al polímero, además de los monómeros arriba mencionados, al menos un monómero que contiene grupos de ácido fosfónico y/o fosfórico, en cuyo caso puede tratarse de monómeros con un grupo ácido libre así como también sus sales, ésteres y/o anhídridos.

25 Se prefieren monómeros que contienen grupos de ácido fosfónico y/o fosfórico que pueden obtenerse esterificando ácidos carboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con ácidos fosfónicos y/o fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados. Particularmente se prefieren monómeros que contienen grupos de ácido fosfórico opcionalmente monoalcoxilados que pueden obtenerse esterificando ácidos carboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula general (VIII)



donde

X significa una unidad de óxido de alquileo de C₂-C₆ de cadena recta o ramificada y

n significa un número entero de 0 a 20.

30 Se prefieren ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (VIII) en los que X es una unidad de óxido de alquileo de C₂-C₃ de cadena recta o ramificada, y n es un número entero entre 5 y 15. De manera particularmente preferida X es una unidad de óxido de etileno o de óxido de propileno, principalmente preferible una unidad de óxido de propileno.

35 Obviamente también pueden emplearse mezclas cualesquiera de diferentes ácidos fosfónicos, opcionalmente monoalcoxilados y ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula (VIII) para esterificarse con un ácido carboxílico de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado. Se prefieren mezclas de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (VIII) que contienen la misma unidad de óxido de alquileo, preferible óxido de propileno, aunque tienen un grado de alcoxilación diferente, preferible un grado de propoxilación. Mezclas particularmente preferidas de ácidos fosfóricos monoalcoxiladas contienen 5-15 unidades de óxido de propileno, es decir que n es un número entero entre 5 y 15.

40 Para producir monómeros que contienen grupos de ácido fosfónico y/o ácido fosfórico se esterifican ácidos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C con los ácidos fosfónicos y/o fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados que se mencionaron arriba, preferiblemente con los ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula general (VIII). Ácidos carboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados de este

tipo son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico. Se prefiere usar ácido acrílico y ácido metacrílico.

- 5 Obviamente también pueden emplearse mezclas de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados de C₃-C₈ para esterificar con ácidos fosfónicos y/o fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados, preferiblemente con ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula (VIII). Sin embargo se prefiere usar solo un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, por ejemplo ácido acrílico o ácido metacrílico.

El látex aniónico preferiblemente empleados de esta segunda forma de realización son, por ejemplo, dispersiones acuosas de

- 10 (1) estireno y/o acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
 (2) acrilatos y/o metacrilatos de alcoholes de C₁ a C₁₀, y opcionalmente
 (3) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o ácido itacónico, y
 (4) (met)acrilatos de ácidos fosfóricos opcionalmente monoalquiloxilados de la fórmula (VIII), donde X y n tienen el significado previamente mencionado.

15 Particularmente se prefieren dispersiones acuosas de látex aniónico de

- (1) estireno y/o acrilonitrilo,
 (2) acrilatos de alcoholes de C₁ a C₄, y opcionalmente
 (3) ácido acrílico, y
 (4) (met)acrilatos de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (VIII), donde X es una unidad de óxido de propileno, y n es un número entero entre 5 y 15.

20 Por ejemplo, el látex de poliacrilato particularmente preferidos de este tipo contienen 2 - 25 % en peso de estireno, 2-25 % en peso de acrilonitrilo, 50 - 95 % en peso de acrilatos de alquilo de C₁-C₄, preferible acrilatos de C₄ como acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y/o acrilato de ter.-butilo, 0 - 5 % en peso de ácido acrílico y 0,1-5 % en peso de (met)acrilato de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (VIII), donde X es una unidad de óxido de propileno, y n es un número entero entre 5 y 15.

25 Usualmente la temperatura de transición vítrea (medida mediante DSC) del látex aniónico de la segunda forma de realización se encuentra en el rango de -40 a +50 °C. Se prefiere látex aniónico con una temperatura de transición vítrea de -20 a +20 °C y particularmente preferible de -10 a +10 °C en los lodos acuosos de material de carga en forma de partículas finas, de acuerdo con la invención.

30 La preparación del látex aniónico se efectúa de manera independiente de las dos formas de realización mencionadas antes, por lo regular mediante polimerización en emulsión; por lo tanto, se trata por lo regular de un polímero en emulsión. La preparación de dispersiones acuosas de polímero según el método de la polimerización en emulsión por radicales libres se conoce per se (compárese Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), tomo XIV, Sustancias macromoleculares, loc. cit., página 133 y siguientes).

35 En la polimerización en emulsión para producir látex se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección o estabilizantes como compuestos tensioactivos en la interfaz. La sustancia tensioactiva se usa habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, principalmente de 0,2 a 3 % en peso respecto de los monómeros a polimerizarse.

40 Emulsionantes habituales son, por ejemplo, sales de amonio o de metal alcalino de sulfatos de alcohol graso superiores, como n-laurilsulfato de Na, fosfatos de alcohol graso, alquifenoles etoxilados de C₈ a C₁₀ con un grado de etoxilación de 3 a 30 así como alcoholes grasos etoxilados de C₈ a C₂₅ con un grado de etoxilación de 5 a 50. También son concebibles mezclas de emulsionantes no iónicos y iónicos. Además, son adecuados los alquifenoles y/o alcoholes grasos etoxilados y/o propoxilados que contienen fosfato o sulfato. Otros emulsionantes adecuados se listan en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV, Sustancias macromoleculares, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 209.

45

Iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión para producir látex son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de ter-butilo. También son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción – oxidación (Red-Ox).

- 5 La cantidad de los iniciadores es en general de 0,1 a 10 % en peso, preferible de 0,5 a 5 % en peso, respecto de los monómeros a polimerizarse. También pueden usarse varios, diferentes iniciadores en la polimerización en emulsión.

En la polimerización en emulsión pueden emplearse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 3 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros a polimerizarse, por medio de los cuales se reduce la masa molecular. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol como ter.-butilmercaptano, éster etilacrílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o ter.-dodecilmercaptano o reguladores sin grupo tiol, principalmente por ejemplo terpinoles.

10

La polimerización en emulsión para preparar látex se efectúa por lo regular a 30 a 130 °C, preferentemente a 50 a 100 °C. El medio de polimerización puede componerse tanto solo de agua como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol. Preferentemente se usa solo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto en procesos por lotes como también en forma de un proceso de alimentación, incluidos procedimiento por etapas o gradientes. Se prefiere el proceso de alimentación en el que se carga una parte de la mezcla de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se suministra a la zona de polimerización el resto de la mezcla de polimerización, continuamente, por pasos o con superposición de un gradiente de concentración mientras se mantiene la polimerización, usualmente mediante varias vías de alimentación separadas espacialmente, una o más de las cuales contienen los monómeros en una forma pura o emulsionada. Para ajustar mejor el tamaño de partícula, en la polimerización también puede cargarse previamente un semilla de polímero.

15

20

La manera en la que se adiciona al recipiente de polimerización el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres es conocida al especialista promedio. Puede cargarse al recipiente de polimerización, tanto totalmente como también emplearse de manera continua o por etapas a medida que se consume en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador y también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se carga una parte y el resto se suministra a la zona de polimerización a medida que se consume.

25

Para los monómeros residuales usualmente, después del final de la propia polimerización en emulsión, es decir después de una conversión de los monómeros de al menos 95 %, usualmente también se adiciona iniciador.

30

En el caso del proceso por alimentación, los componentes individuales pueden suministrarse al reactor desde arriba, desde el costado o desde abajo a través del fondo del reactor.

A continuación a la copolimerización, los grupos ácidos contenidos en el látex pueden además neutralizarse al menos parcialmente. Esto puede efectuarse, por ejemplo, con óxidos, hidróxidos, carbonatos o hidrocarbonatos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, preferible con hidróxidos con los cuales puede estar asociado uno o varios contra-iones cualesquiera, por ejemplo Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} o Ba^{2+} . Además, para la neutralización son adecuados amoníaco o aminas. Se prefieren soluciones acuosas de hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

35

En la polimerización en emulsión por lo regular se obtienen dispersiones acuosas con contenidos de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferible de 40 a 75 % en peso.

40

La granulometría del látex se encuentra preferentemente en el rango de 10 a 1000 nm, particularmente preferible en el rango de 50 a 300 nm (medida con un Malvern® Autosizer 2 C).

Los polímeros aniónicos que pueden emplearse según la invención contienen al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado. Tal como se describió previamente, los almidones degradados tienen un peso molecular promedio M_w de 1 000 a 65 000 g/mol. Los pesos moleculares promedio M_w de los almidones degradados pueden averiguarse fácilmente mediante métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel usando un detector de dispersión de luz en ángulos múltiples.

45

Con el fin de obtener un almidón de este tipo, es posible partir de todas las variedades de almidón, por ejemplo de almidón nativo, aniónico, catiónico o anfótero. El almidón puede originarse, por ejemplo, de patatas, maíz, trigo, arroz, yuca (tapioca) o sorgo o pueden ser almidones cerosos que tienen un contenido de amilopectina de > 80, preferentemente > 95 % en peso, tales como almidón ceroso de maíz o almidón ceroso de patata. Los almidones pueden modificarse de modo aniónico y/o catiónico, esterificarse, eterificarse y/o reticularse. Se prefieren almidones catiónicos.

50

Si el peso molecular M_w de los almidones no está ya en el rango de 1 000 a 65 000 g/mol, éstos se someten a una degradación del peso molecular. Esta degradación del peso molecular puede llevarse a cabo por oxidación, de modo térmico, acidolítico o enzimático. Se prefiere un procedimiento en el que un almidón se degrada de modo enzimático y/o por oxidación. La masa molecular del almidón degradado se encuentra preferiblemente en el rango de 2 500 a 35 000 g/mol.

Particularmente se prefiere el uso de almidones aniónicos o catiónicos. Tales almidones son conocidos. Los almidones aniónicos son accesibles, por ejemplo, mediante oxidación de almidones nativos. Los almidones catiónicos se preparan, por ejemplo, mediante reacción de almidones nativos con al menos un agente de cuaternización como el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. Los almidones cationizados contienen grupos de amonio cuaternarios.

La fracción de los grupos catiónicos o aniónicos en almidón sustituido se indica con ayuda del grado de sustitución (DS). Este es, por ejemplo, de 0,005 a 1,0; preferentemente de 0,01 a 0,4.

Puede usarse un único almidón degradado o también mezclas de dos o más almidones degradados.

En una forma particularmente preferida se emplean maltodextrinas como almidón degradado. En el contexto de la presente invención, las maltodextrinas son carbohidratos hidrosolubles obtenidos por degradación enzimática de almidón, los cuales se componen de unidades de glucosa y poseen un equivalente de dextrina.

Los polímeros aniónicos pueden prepararse de diferente manera a partir de al menos un látex aniónico y de al menos un almidón degradado. Por ejemplo, el látex aniónico primero se produce de los monómeros previamente mencionados mediante polimerización en emulsión. A continuación se adiciona el almidón degradado y se mezclan los componentes entre sí. La adición del almidón degradado se efectúa usualmente a temperatura ambiente. También es posible que el almidón degradado se adicione a los monómeros mencionados previamente y la polimerización en emulsión tenga lugar en presencia del almidón.

Como material fibroso para producir las pulpas se toman en consideración todas las calidades habituales para esto, por ejemplo pulpa de madera, pulpa de celulosa blanqueada y no blanqueada, así como pulpa de papel de todas las plantas anuales. La pulpa de madera incluye, por ejemplo, madera molida, pulpa termomecánica (TMP), pulpa químio-termomecánica (CTMP), madera molida a presión, pulpa semiquímica, pulpa química de alto rendimiento y Refiner Mechanical Pulp (RMP) o pulpa mecánica refinada. Como pulpa de celulosa se toman en consideración, por ejemplo, pulpas de sulfato, sulfito o de soda. Preferentemente se usa pulpa de celulosas no blanqueada que también se denomina pulpa kraft no blanqueada. Plantas anuales adecuadas para producir pulpas de papel son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y kenaf. Para producir pulpas se usa casi siempre papel viejo que se usa, o bien solo, o bien en mezcla con otras pulpas fibrosas o mezclas de fibras que comprenden una pulpa primaria y desecho cubierto reciclado, por ejemplo sulfato de pino blanqueado en mezcla con desecho cubierto reciclado.

El método de la invención tiene como función la producción de papel y cartón piedra a partir de papel viejo de interés industrial porque incrementa ostensiblemente las propiedades de resistencia de las fibras recicladas y tiene particular importancia para el mejoramiento de las propiedades de resistencia de papeles gráficos y de papeles para empacar. Los papeles que pueden obtenerse según los métodos de la invención tienen sorprendentemente una resistencia en seco más alta que los papeles que pueden producirse según el métodos de la solicitud europea anterior que tiene el número de registro 09 150 237.7. Simultáneamente, según el método de la invención se incrementa ostensiblemente la retención de los materiales finos y de carga del material usado para la producción sin que se perjudiquen las propiedades de resistencia del papel.

El valor del pH de la suspensión de material se encuentra, por ejemplo, en el rango de 4,5 a 8, la mayoría de las veces en 6 a 7,5. Para ajustar el valor de pH puede usarse, por ejemplo, un ácido como ácido sulfúrico o sulfato de aluminio.

En el método de la invención preferentemente a la pulpa de papel primero se dosifica el polímero catiónico. La adición del polímero catiónico puede efectuarse en tal caso a la pulpa densa (concentración de fibra > 15 g/l, por ejemplo en el rango de 25 a 40 g/l hasta 60 g/l) o preferentemente a una pulpa diluida (concentración de fibra < 15 g/l, por ejemplo en el rango de 5 a 12 g/l). El punto de adición se encuentra antes de los tamices aunque también puede encontrarse entre una etapa de corte y un selector o después de los mismos.. El polímero aniónico se adiciona preferentemente solo después de la adición del polímero catiónico a la pulpa de papel, pero también puede dosificarse a la pulpa de papel simultáneamente aunque por separado del polímero catiónico. Además, también es posible adicionar primero el polímero aniónico y después el catiónico.

El polímero catiónico se emplea, por ejemplo, en una cantidad de 0,03 a 2,0 % en peso, preferentemente 0,1 a 0,5 % en peso, respecto de la pulpa de papel seca. El polímero aniónico hidrosoluble se emplea, por ejemplo, en una

cantidad de 0,5 a 10 % en peso, preferentemente 1 a 6 % en peso, principalmente de 2,5 a 5,5 % en peso, respecto de la pulpa de papel seca.

La proporción de peso entre el polímero catiónico hidrosoluble y el polímero aniónico hidrosoluble con respecto al contenido de sólidos es de, por ejemplo, 1 : 5 a 1 : 20 y se encuentra preferentemente en el rango de 1 : 10 a 1 : 15 y particularmente preferible en el rango de 1 : 10 a 1 : 12.

En el método de la invención, los químicos de proceso usados habitualmente en la producción de papel pueden emplearse en las cantidades usuales, por ejemplo agentes de retención, agentes de deshidratación, otros solidificantes en seco como, por ejemplo, almidón, pigmentos, materiales de carga, abrillantadores ópticos, antiespumantes, biocidas y colorantes de papel.

La invención se explica en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos

Los datos de porcentaje en los ejemplos significan porcentaje en peso, siempre que del contexto no se infiera algo diferente.

El valor K de los polímeros se determinó según Fikentscher, Cellulose-Chemie (Química de la celulosa), volúmenes 13, 58 - 64 y 71 - 74 (1932) a una temperatura de 20 °C en soluciones de cloruro de sodio del 5 % en peso a un pH de 7 y una concentración de polímero de 0,5 %. En tal caso, $K = k \cdot 1000$.

Polímero catiónico A

Este polímero se produjo mediante hidrólisis de una poli-N-vinilformamida con ácido clorhídrico. El grado de hidrólisis del polímero fue de 50 % molar, es decir que el polímero contenía 50 % molar de unidades de N-vinilformamida y 50 % molar de unidades de vinilamina en forma salina. El valor K de los polímeros catiónicos hidrosolubles fue de 90.

Polímero catiónico B

Preparación como se describió para el polímero catiónico A aunque con la excepción que el grado de hidrólisis del polímero fue de 30 % molar. El polímero catiónico hidrosoluble B contenía 70 % molar de unidades de N-vinilformamida y 30 % molar de unidades de vinilamina en forma salina. El valor K del polímero catiónico hidrosoluble fue de 90.

Polímero aniónico 1

En un recipiente de fondo plano de 4 L equipado con agitador de ancla se cargaron 411,6 g de agua desmineralizada, 14,6 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólido 33 %, granulometría promedio 29 nm) y 1,4 g de una solución al 45 % en peso de sal sódica de ácido dodecilfenoxibencenosulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) así como 15,4 g de una solución al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite regulado que se encuentra en el exterior, el recipiente de reacción se calentó a 93 °C mientras se revolvía su contenido. Después de alcanzar la temperatura se dosificó una emulsión de monómeros previamente preparada compuesta de 534,4 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una solución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una solución al 45 % en peso sal sódica de ácido dodecilfenoxibencenosulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, 35 g de ácido acrílico, 168 g de estireno, 829 g de acrilato de n-butilo y 168 g de acrilonitrilo de manera uniforme durante 2 horas y 45 minutos. De modo paralelo a esto se dosificaron 49,7 g de una solución al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio. La mezcla se revolvió manteniendo constante la temperatura por otros 45 minutos. A continuación se adicionaron 93,6 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, y el contenido de reacción se enfrió a 60 °C. A continuación se dosificaron por dos vías paralelas de alimentación a) 24 g de una solución al 10 % en peso de hidroperóxido de tert-butilo y b) 33 g de una solución al 13 % en peso que contiene el producto de adición de 2,67 g de disulfuro de sodio y 1,62 g de acetona durante 30 minutos. El contenido de la reacción se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 51 % en peso. El polímero presentó una temperatura de transición vítrea de +5°C medida mediante DSC.

Adicionando 810 g de agua desmineralizada se disminuyó el contenido de sólidos a 30 % en peso. A continuación se adicionaron mezclando 404 g de una solución al 30 % en peso de una maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015).

La mezcla obtenida presentó un contenido de sólidos de 30 % en peso y un pH de 6,5.

Polímero aniónico 2

El polímero 2 se preparó de manera análoga al polímero 1 aunque en la mezcla se usó una solución de una maltodextrina diluida al 30 % en peso (empresa Cerestar, almidón 019 S1).

5 Polímero aniónico 3

En un recipiente de 4 L equipado con un agitador de ancla se cargaron 411,6 g de agua desmineralizada, 14,6 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, granulometría promedio 29 nm) y 1,4 g de una solución al 45 % en peso de sal sódica de ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) así como 15,4 g de una solución al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite regulado que se encuentra externamente se calentó el recipiente de reacción a 93 °C mientras se revolvía su contenido. Después de alcanzar la temperatura se dosificó una emulsión de monómeros preparada previamente compuesta de 534,4 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una solución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una solución al 45 % en peso sal sódica de ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, 36 g de ácido acrílico, 60 g de estireno, 1044 g de acrilato de n-butilo y 60 g de acrilonitrilo de modo uniforme durante 2 horas. De modo paralelo a esto se dosificaron durante 2,5 horas 49,8 g de una solución al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio. La mezcla se revolvió manteniendo constante la temperatura por otros 45 minutos. A continuación se adicionaron 93,6 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, y el contenido de reacción se enfrió a 60 °C. A continuación se dosificaron por dos vías de alimentación paralelas a) 24 g de una solución al 10 % en peso de hidroperóxido de tert-butilo y b) 33 g de una solución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona durante 30 minutos. El contenido del reactor se enfrió a la temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 50 % en peso. El polímero tenía una temperatura de transición vítrea de -25°C medida mediante DSC.

Adicionando 810 g de agua desmineralizada el contenido de sólidos se disminuyó a 30 % en peso. A continuación se adicionaron mezclando 404 g de una solución al 30 % en peso de una maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015).

La mezcla obtenida tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso y un pH de 6,4.

Polímero aniónico 4

En un recipiente de 4 L equipado con un agitador de ancla se cargaron 340,8 g de agua desmineralizada, 14,6 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos de 33 %, granulometría promedio de 29 nm) y 1,4 g de una solución al 45 % en peso de sal sódica de ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) así como 15,4 g de una solución al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite regulado, que se encuentra externamente se calentó a 93 °C el recipiente de reacción mientras se revolvía el contenido. Después de alcanzar la temperatura se dosificó una emulsión de monómeros preparada previamente compuesta de 483,6 g de agua desmineralizada, 22,4 g de una solución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 8 g de una solución al 45 % en peso de sal sódica de ácido dodecilfenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 12 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, 12 g de un acrilato con un oligoóxido de propileno (Sipomer® PAM 200: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-(CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O)}_{8-10}\text{-P(O)(OH)}_2$, Rhodia) esterificado con ácido fosfórico ubicado en el extremo, 24 g de ácido acrílico, 168 g de estireno, 828 g de acrilato de n-butilo y 168 g de acrilonitrilo de manera uniforme durante 2 horas y 45 minutos. De modo paralelo a esto se dosificaron 87 g de una solución al 4 % en peso de peroxidisulfato de sodio. La mezcla se revolvió manteniendo constante la temperatura por otros 45 minutos. A continuación se adicionaron 62,4 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, y el contenido del reactor se enfrió al 60 °C. A continuación se suministraron por dos vías paralelas de alimentación a) 80 g de una solución al 3 % en peso de hidroperóxido de tert-butilo y b) 53,4 g de agua desmineralizada con 33 g de una solución al 13 % en peso contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona durante 30 minutos. El contenido del reactor se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 50 % en peso. El polímero tenía una temperatura de transición vítrea de +4°C medida mediante DSC.

Adicionando 810 g de agua desmineralizada se redujo el contenido de sólidos a 30 % en peso. A continuación se adicionaron mezclando 404 g de una solución al 30 % en peso de una maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015).

La mezcla obtenida tenía un contenido de sólidos de 30 % en peso, un pH de 6,5 y una granulometría medida mediante dispersión de luz dinámica (Malvern HPPS) de 137 nm.

Polímero aniónico 5

En un recipiente de 4 L equipado con un agitador de ancla se cargaron 1064,6 g de agua desmineralizada, 7,2 g de una semilla de poliestireno (contenido de sólidos 33 %, granulometría promedio de 29 nm), 0,6 g de una solución al 45 % en peso de sal sódica de ácido dodecifenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals) y 240,0 g de maltodextrina (empresa Cargill, MD® 09015) así como 7,8 g de una solución al 7 % en peso de peroxidisulfato de sodio. Mediante un baño de aceite regulado, que se encuentra externamente, se calentó el recipiente de reacción a 93 °C, mientras se revolvió. Después de alcanzar la temperatura se dosificó una emulsión de monómeros preparada previamente que se componía de 267,2 g de agua desmineralizada, 11,2 g de una solución al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio (Disponil® SDS 15, Cognis), 4 g de una solución al 45 % en peso de sal sódica de ácido dodecifenoxibencenodisulfónico (Dowfax® 2A1, Dow Chemicals), 6 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, 18 g de ácido acrílico, 84 g de estireno, 414 g de acrilato de n-butilo y 84 g de acrilonitrilo de manera uniforme durante 2 horas. De modo paralelo a esto, durante 2,5 horas se dosificaron 34,8 g de una solución al 2,5 % en peso de peroxidisulfato de sodio. La mezcla se revolvió por otros 45 minutos manteniendo la temperatura constante. A continuación se adicionaron 46,8 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de sodio, y el contenido de reactor se enfrió a 60 °C. A continuación a través de dos líneas de alimentación paralelas se proporcionaron a) 30 g de una solución al 2 % en peso de hidroperóxido de ter-butilo y b) 55,6 g de agua desmineralizada con 16,4 g de una solución al 13 % en peso que contenía el producto de adición de 2,67 g de disulfito de sodio y 1,62 g de acetona durante 30 minutos. El contenido del reactor se enfrió a temperatura ambiente.

Se obtuvo una dispersión de polímero prácticamente libre de coágulos con un contenido de sólidos de 29,3 % en peso, un valor de pH de 6,1. El polímero tenía una temperatura de transición vítrea de +5°C medida por medio de DSC. La granulometría medida mediante dispersión de luz dinámica (Malvern HPPS) fue de 149 nm.

Preparación de una suspensión de pulpa de papel

De 100% de papel viejo mezclado se preparó una suspensión acuosa de pulpa al 0,5 %. El valor pH de la suspensión fue de 7,1, el grado de molienda del de la pulpa es de 50° según Schopper-Riegler (°SR). La suspensión de pulpa se dividió en ocho partes iguales y se procesó en hojas de una masa superficial de 120 g/qm en los ejemplos 1 a 6 así como en los ejemplos de comparación 1 y 2 en las condiciones indicadas respectivamente en los ejemplos y ejemplos de comparación, en un formador de hojas Rapid-Köthen según ISO 5269/2.

Ejemplo 1

La temperatura de la suspensión de pulpa de papel se encontraba en aproximadamente 20 °C. A la suspensión de pulpa se adicionaron 0,25 % de polímero A (polímero sólido, respecto del material fibroso seco). Después de un tiempo de acción de 5 minutos la dispersión de los polímeros aniónicos 1 se diluyó en un factor de 10. A continuación, a la suspensión de material fibroso se dosificó la dispersión diluida revolviendo suavemente. La cantidad empleada del polímero aniónico 1 fue de 5 % (polímero sólido, respecto del material fibroso seco). Después de un tiempo de acción de 1 minuto se formaron hojas que a continuación se secaron 7 minutos a 90 °C.

Ejemplo 2

La temperatura de la suspensión de pulpa de papel se encontraba en cerca de 20 °C. A la suspensión de pulpa se adicionaron 0,25 % de polímero B (polímero sólido, respecto del material fibroso seco). Después de un tiempo de acción de 5 minutos la dispersión del polímero aniónico 1 se diluyó en un factor de 10. A continuación a la suspensión de material fibroso se dosificó la dispersión diluida revolviendo suavemente. La cantidad empleada del polímero aniónico 1 fue de 5 % (polímero sólido, respecto del material fibroso seco). Después de un tiempo de acción de 1 minuto se formaron hojas que se secaron a continuación por 7 minutos a 90 °C.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 se realizó de manera análoga al ejemplo 2, aunque se empleó el polímero aniónico 2.

Ejemplo 4

El ejemplo 4 se realizó de modo análogo al ejemplo 2, aunque se empleó el polímero aniónico 3.

Ejemplo 5

El ejemplo 5 se realizó de manera análoga al ejemplo 2, aunque se empleó el polímero aniónico 4.

Ejemplo 6

El ejemplo 6 se realizó de manera análoga al ejemplo 2 aunque se empleó el polímero aniónico 5.

Ejemplo comparativo 1 (comparación frente a una solicitud europea anterior con el número de registro 09 150 237.7)

5 La pulpa de papel se calentó a una temperatura de 50 °C. A la suspensión calentada de esta manera se adicionaron 0,25 % del polímero B (polímero sólido respecto del material fibroso seco). Después de un tiempo de acción de 5 minutos se diluyó en un factor de 10 la dispersión de una resina aniónica de acrilato (contenido de sólidos de 50 %) que puede obtenerse mediante la polimerización en suspensión de 68 % molar de acrilato de n-butilo, 14 % molar de estireno, 14 % molar de acrilonitrilo y 4 % molar de ácido acrílico. La granulometría promedio de las partículas poliméricas dispersadas fue de 192 nm. A continuación, a la suspensión de material fibroso calentada a 50 °C se dosificó la dispersión diluida revolviendo suavemente. La cantidad empleada de resina de acrilato fue de 5 % (polímero sólido, respecto del material fibroso seco). Después de un tiempo de acción de 1 minuto se formaron hoja 10 que se secaron a continuación por 7 minutos a 90 °C .

Ejemplo comparativo 2

15 De la suspensión de pulpa descrita arriba, que tenía una temperatura de 20 °C, se formó una hoja sin más adiciones.

Ensayo de las hojas de papel

20 Después de un tiempo de almacenamiento de las hojas producidas según los ejemplos 1 a 6 y ejemplos de comparación 1 y 2 en un ambiente aclimatado de modo constante a 23 °C y 50 % de humedad del aire durante 12 horas se determinó respectivamente la longitud de ruptura en seco de las hojas según DIN 54540. La determinación del valor CMT de las hojas climatizadas se efectuó según DIN 53143, la presión con que se revientan las hojas en seco se determinó según DIN 53141. Los resultados se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Longitud de ruptura en seco [m]	Presión de reventado [kPa]	CMT30 [N]	Contenido de material de carga [%]
1	5632	586	291	11,7
2	5455	558	276	11,3
3	5491	545	269	10,7
4	5521	534	265	10,1
5	5412	565	271	11,1
6	5491	542	266	10,4
Ejemplo comparativo 1	4987	506	244	7,8
Ejemplo comparativo 2	3376	288	146	6,1

25 Los ejemplos y los ejemplos de comparación muestran que las hojas en los ejemplos de comparación presentan propiedades de resistencia peores a pesar del bajo contenido de material de carga.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir papel, cartón piedra y cartón con alta resistencia en seco mediante la adición de un polímero catiónico hidrosoluble de un polímero aniónico a una pulpa de papel, la deshidratación de la pulpa de papel y el secado de los productos de papel, caracterizado porque como polímero aniónico se emplea una dispersión acuosa de al menos un látex aniónico y al menos un almidón degradado que tiene un peso molecular promedio M_w de 1 000 a 65 000 g/mol.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la masa molecular M_w de los polímeros catiónicos se encuentra en el rango de 5.000 a 5 millones g/mol.
- 10 3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las densidades de carga de los polímeros catiónicos en el rango de 0,5 a 23 meq/g de polímero.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como polímero catiónico hidrosoluble se emplea un polímero que tiene unidades de vinilamina.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el látex aniónico se compone de
- a) estireno y/o acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- 15 b) acrilatos y/o metacrilatos de alcoholes de C_1 a C_{10} , y opcionalmente
- c) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico y/o ácido itacónico.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el látex aniónico se compone de 2-20 % en peso de estireno, 2-20 % en peso de acrilonitrilo, 60 - 95 % en peso de acrilatos de alquilo de C_1 - C_4 y 0-5 % en peso de ácido acrílico.
- 20 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el látex aniónico contiene al menos un monómero que contiene incorporados al polímero grupos de ácido fosfónico y/o ácido fosfórico.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque se usan monómeros que contienen grupos de ácido fosfórico, los cuales pueden obtenerse mediante esterificación de ácidos carboxílicos de C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados con ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula general (VIII)
- 25
$$H-[X]_n-P(O)(OH)_2 \quad (VIII)$$
- donde
- X significa una unidad de óxido de alquileo de C_2 - C_8 de cadena recta o ramificada y
- n significa un número entero de 0 a 20.
- 30 9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque se usan ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (VIII), en los cuales X es una unidad de óxido de alquileo de C_2 - C_3 de cadena recta o ramificada, y n es un número entero entre 5 y 15.
10. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque los ácidos carboxílicos de C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido mesacónico y/o ácido itacónico.
- 35 11. Método según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el látex aniónico se compone de
- (1) estireno y/o acrilonitrilo o metacrilonitrilo,
- (2) acrilatos y/o metacrilatos de alcoholes de C_1 a C_{10} , y opcionalmente
- (3) ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o ácido itacónico, y
- 40 (4) (met)acrilatos de ácidos fosfóricos opcionalmente monoalcoxilados de la fórmula (VIII), donde X y n tienen el significado previamente mencionado.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el látex aniónico se compone de 2 - 25 % en peso de estireno, 2-25 % en peso de acrilonitrilo, 50 - 95 % en peso de acrilatos de alquilo de C₁-C₄, 0-5 % en peso de ácido acrílico y 0,1 - 5 % en peso de (met)acrilato de ácidos fosfóricos monoalcoxilados de la fórmula (VIII), donde X significa una unidad de óxido de propileno, y n es un número entero entre 5 y 15.

5 13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque el almidón degradado es una maltodextrina.