

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 189**

51 Int. Cl.:

D21H 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2005 E 05811227 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 1819877**

54 Título: **Proceso para preparar papel, cartulina y cartón con alta resistencia en seco**

30 Prioridad:

23.11.2004 DE 102004056551

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

08.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ESSER, ANTON;
HÄHNLE, HANS-JOACHIM;
RÜBENACKER, MARTIN;
SCHALL, NORBERT;
DUPUIS, JACQUES;
NEUTZNER, JOSEF;
NIESSNER, MANFRED y
STURM, BERTHOLD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 189 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar papel, cartulina y cartón con alta resistencia en seco

La invención se refiere a un proceso para producir papel, cartulina y cartón con alta resistencia en seco mediante la adición por separado de un polímero que contiene unidades de vinilamina y de un compuesto aniónico polimérico a una pulpa de papel, la remoción de agua de la pulpa de papel y el secado de los productos de papel.

Para la preparación de papel con alta resistencia en seco se conoce aplicar sobre la superficie del papel ya secado soluciones acuosas diluidas de almidón cocido o de polímeros sintéticos, los cuales actúan respectivamente como agentes de resistencia en seco. Las cantidades de agentes de resistencia en seco son por lo regular de 0,1 a 6 % en peso respecto del papel seco. Puesto que los agentes de resistencia en seco, incluido el almidón, se aplican en una solución acuosa - en términos generales la concentración de polímero y de almidón de la solución acuosa de preparación está entre 1% y 10 % en peso - debe evaporarse una cantidad considerable de agua durante el proceso de secado siguiente. Por lo tanto, la etapa de secado es muy intensa en términos de energía. Pero la capacidad de los equipos para secar en las máquinas para papel en muchos casos no es tan grande como para poder operar la máquina a la velocidad de producción máxima posible. Más bien, la velocidad de producción de la máquina para papel debe reducirse para que el papel se seque en una medida suficiente.

De la patente CA 1 110 019 se conoce un proceso para la preparación de papel con alta resistencia en seco en el que a la pulpa de papel se adiciona un polímero catiónico hidrosoluble, por ejemplo polietilenimina, y después se agrega un polímero aniónico hidrosoluble, por ejemplo una poliacrilamida hidrolizada y se retira el agua sobre la máquina para papel con la formación de una hoja. Los polímeros aniónicos contienen incorporados al polímero hasta 30 % molar de ácido acrílico.

De la DE-A 35 06 832 se conoce un proceso para la preparación de papel con alta resistencia en seco en el que a la pulpa de papel primero se adiciona un polímero catiónico hidrosoluble y después un polímero aniónico hidrosoluble. Como polímeros aniónicos se toman en consideración, por ejemplo, homo- o copolímeros de ácidos carboxílicos de C₃-C₅ etilénicamente insaturados. Los copolímeros contienen incorporados al polímero al menos 35 % en peso de un ácido carboxílico de C₃-C₅ etilénicamente insaturado (por ejemplo ácido acrílico). Como polímeros catiónicos en los ejemplos se describen polietilenimina, polivinilamina, cloruro de polidialildimetilamonio y productos de condensación reticulados con epíclorhidrina de ácido adípico y dietilentriamina. El uso de homo- y co-polímeros parcialmente hidrolizados de la N-vinilformamida también ha sido tomado en consideración. El grado de hidrólisis de los polímeros de la N-vinilformamida es en tal caso de al menos 30 % molar y preferentemente de 50 a 100 % molar.

La JP-A 1999-140787 se refiere a un proceso para la preparación de cartón ondulado en cuyo caso, para mejorar las propiedades de resistencia de un producto de papel, a la pulpa de papel se adicionan 0,05 bis 0,5 % en peso, respecto de la pulpa de papel seca, de una polivinilamina, la cual es accesible mediante hidrólisis de polivinilformamida con un grado de hidrólisis de 25 a 100%, en combinación con una poliacrilamida aniónica, luego se retira el agua de la pulpa de papel y se seca.

De la WO 03/052206 se conoce un producto de papel con propiedades de resistencia mejoradas, el cual puede obtenerse aplicando sobre la superficie de un producto de papel una polivinilamina y un compuesto aniónico polimérico, el cual puede formar un complejo polielectrolítico con la polivinilamina, o un compuesto polimérico con funciones aldehído tales como polisacáridos que contienen grupos aldehído. Se obtiene no solo un mejoramiento de la resistencia del papel en seco y en mojado, sino que también se observa un efecto de adherencia del agente de tratamiento.

De la WO 04/061235 se conoce un proceso para la preparación de papel, principalmente papel tisú, con resistencia en mojado y/o en seco particularmente altas, en el cual a la pulpa de papel primero se adiciona un polímero catiónico hidrosoluble que contiene al menos 1,5 meq/g de polímero de funcionalidades amino y tiene un peso molecular de al menos 10.000 Dalton. Principalmente se resaltan en tal caso los homopolímeros parcial y 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 proceso se ha destacado ante todo la variabilidad del sistema bicomponente descrito respecto de las diferentes propiedades del papel, entre ellas la resistencia en mojado y en seco.

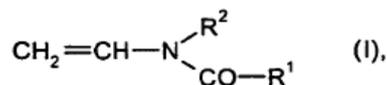
De la EP-A 438 744 se conoce el uso de copolímeros de, por ejemplo, N-vinilformamida y ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico con un valor K de 8 a 50 (determinado según H. Fikentscher en solución acuosa al 1 %, a pH 7 y 25°C) así como de los polímeros que pueden obtenerse de los mismos mediante disociación parcial o total de los grupos formilo de la vinilformamida incorporada al polímero, con formación de unidades de vinilamina, como inhibidores de incrustaciones en sistemas conductores de agua, tales como calderas o tubos.

Además, se conoce que los copolímeros que pueden obtenerse copolimerizando N-vinilcarboxamidas, ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y opcionalmente otros monómeros etilénicamente insaturados e hidrolizando a continuación las unidades de ácido vinilcarboxílico contenidas en los copolímeros en unidades correspondientes de amina o amonio, pueden emplearse en la producción de papel como aditivo a la pulpa de papel para incrementar la velocidad de remoción de agua y la retención así como la resistencia en seco y en mojado del papel, compárese EP-B 672 212.

El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un proceso más para la preparación de papel con alta resistencia en seco y resistencia en mojado tan baja como posible. Sin embargo, en tal caso, el incremento de la resistencia en seco debe mejorarse aún más frente a los procesos conocidos hasta ahora, principalmente en papeles para embalaje (por ejemplo, papel liner). Además, la resistencia en mojado o la proporción de resistencia en mojado a resistencia en seco deben minimizarse más.

El objetivo se logra según la invención con un proceso para la preparación de papel, cartulina y cartón con alta resistencia en seco mediante la adición por separado de un polímero que contiene unidades de vinilamina y de un compuesto polimérico aniónico a una pulpa de papel, la remoción de agua de la pulpa de papel y el secado de los productos de papel, si como compuesto polimérico aniónico se emplea al menos un copolímero que puede obtenerse copolimerizando

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



en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significa alquilo de C_1 a C_6 ,

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

(c) otro monómero monoetilénicamente insaturado, y opcionalmente

(d) Compuestos que tiene al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula.

Como compuesto polimérico aniónico se emplea preferentemente un copolímero que puede obtenerse copolimerizando

(a) N-vinilformamida,

(b) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino o de amonio y opcionalmente

(c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados.

El compuesto polimérico aniónico contiene, por ejemplo

(a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I

(b) 5 a 90 % molar de unidades de un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o de sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio y

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

Estos compuestos pueden modificarse en tal sentido que contengan adicionalmente copolimerizado al menos un compuesto con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula. Si se copolimerizan los monómeros (a) y (b) o (a), (b) y (c) en presencia de un compuesto de este tipo, se obtienen copolímeros ramificados. En tal caso se seleccionan las proporciones de cantidades y las condiciones de reacción de tal manera que aún se obtienen polímeros hidrosolubles. En ciertas circunstancias para esto puede ser necesario emplear reguladores de polimerización. Todos los reguladores conocidos tales como, por ejemplo, los tioles, alcoholes secundarios, sulfitos, fosfitos, hipofosfitos, tioácidos, aldehídos, etc. encuentran aplicación (datos más precisos se encuentran, por ejemplo, en EP-A 438 744, página 5, renglones 7-12). Los copolímeros ramificados contienen copolimerizados, por ejemplo

(a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I

(b) 5 a 90 % molar de unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o de sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio,

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

5 (d) 0 a 2 % molar, preferentemente 0,001 a 1 % molar de al menos un compuesto con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados.

10 Ejemplos de monómeros del grupo (a) son N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilpropionamida. Durante la copolimerización, los monómeros del grupo (a) pueden emplearse solos o en mezcla con los monómeros de los otros grupos.

15 Como monómeros del grupo (b) se toman en consideración principalmente ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C así como las sales hidrosolubles de estos ácidos carboxílicos. A este grupo de monómeros pertenecen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido metilonomalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético y ácido crotónico. Como monómeros del grupo (b) son adecuados, además, monómeros que contienen grupos sulfo como ácido vinilosulfónico, ácido acrilamido-2-metil-propansulfónico y ácido estirenosulfónico así como ácido vinilofosfónico. Los monómeros de este grupo pueden emplearse durante la copolimerización solos o en mezcla entre sí, en forma parcial o totalmente neutralizada. Para la neutralización se usa, por ejemplo, bases de metal alcalino o de metal alcalino térreo, amoniaco, aminas y/o alcanolaminas. Ejemplos de estos son sosa cáustica, potasa cáustica, soda, carbonato potásico, hidrocarbonato de sodio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de calcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina. Los monómeros del grupo (b) se emplean en la copolimerización en forma parcialmente neutralizada.

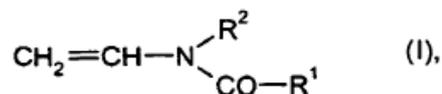
20 Para la modificación, los copolímeros pueden contener en forma copolimerizada opcionalmente monómeros del grupo (c), por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos de C₃ a C₅ etilénicamente insaturados tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo así como ésteres de vinilo como, por ejemplo, acetato de vinilo o propionato de vinilo, u otros monómeros como N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, acrilamida y/o metacrilamida.

25 Una modificación más de los copolimerizados es posible empleando en la copolimerización monómeros (d) que contienen al menos dos enlaces dobles en la molécula, por ejemplo metilenobisacrilamida, glicol diacrilato, glicol dimetacrilato, triacrilato de glicerina, trietilamina, éter trialílico de pentaeritritol, polialquilenglicoles o polioles, tales como pentaeritritol, sorbitol o glucosa, esterificados al menos dos veces con ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Si se emplea al menos un monómero del grupo (d) en la copolimerización, entonces las cantidades aplicadas son de hasta 2 % molar, por ejemplo 0,001 a 1 % molar.

30 La copolimerización de los monómeros se efectúa de manera conocida en presencia de iniciadores de polimerización radicales y opcionalmente en presencia de reguladores de polimerización, compárese EP-B 672 212, página 4, renglones 13 - 37 o EP-A 438 744, página 2, renglón 26 a página 8, renglón 18.

Como compuesto polimérico aniónico también se consideran copolímeros anfóteros que pueden obtenerse copolimerizando

(a) al menos una N-Vinilcarboxamida de la fórmula



40

en la cual R¹, R² = H o significan alquilo de C₁-C₆,

(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 amonio y opcionalmente

(c) otros monómeros monoetilénicamente insaturado, y opcionalmente

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

- 5 y eliminando parcialmente a continuación grupos CO-R^1 de los monómeros, copolimerizados en el copolímero, de la fórmula I con la formación de grupos amino, en cuyo caso el contenido de grupos amino en el copolímero es de al menos 5 % molar por debajo del contenido de grupos ácidos copolimerizados de los monómeros (b). Durante la hidrólisis de polímeros de N-vinilcarboxamida, en una reacción secundaria se generan unidades de amidina, y las unidades de vinilamina reaccionan con una unidad adyacente de vinilformamida. A continuación, la indicación de unidades de vinilamina en los copolímeros anfóteros significa siempre la suma de unidades de vinilamina y amidina.

Los compuestos anfóteros obtenidos de esta manera contienen copolimerizados, por ejemplo

- (a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I
- 10 (b) 5 a 90 % molar de unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o de sus sales de metal alcalino, metal alcalino térreo o amonio,
- (c) 0 a 30 % molar de unidades de al menos otro monómeros monoetilénicamente insaturados,
- (d) 0 a 2 % molar de al menos un compuesto que tiene al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados en la molécula, y
- 15 (e) 0 a 42 % molar de unidades de vinilamina, en cuyo caso el contenido de grupos amino en el copolímero es de al menos 5 % molar por debajo del monómero (b) copolimerizado que contiene grupos ácidos.

- La hidrólisis de los copolímeros aniónicos puede realizarse en presencia de ácidos y bases o también de manera enzimática. En el caso de la hidrólisis con ácidos, los grupos vinilamina que se generan de las unidades de vinilcarboxamida se presentan en forma de sal. La hidrólisis de copolímeros de vinilcarboxamida se describe detalladamente en la EP-A 438 744, página 8, renglón 20 a página 10, renglón 3. Las explicaciones hechas allí son válidas de manera correspondiente para la preparación de los polímeros anfóteros que se emplean de acuerdo con la invención.
- 20

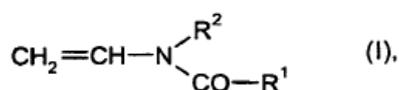
Como compuesto polimérico aniónico se emplea preferentemente un copolímero que contiene copolimerizados

- (a) 50 a 90 % molar de N-vinilformamida,
- 25 (b) 10 a 50 % molar de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino o de amonio y opcionalmente
- (c) 0 a 30 % molar de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

- Las masas molares promedio M_w de los polímeros aniónicos y anfóteros son, por ejemplo, de 30 000 D a 10 millones D, preferentemente 100 000 D a 1 millón D. Estos polímeros tienen, por ejemplo, valores K (determinados de acuerdo con H. Fikentscher en solución acuosa al 5% de cloruro de sodio a pH 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.
- 30

- En el proceso de la invención, a la pulpa de papel primero se adiciona un componente polimérico catiónico, el cual es exclusivamente un polímero que contiene unidades de vinilamina. Para esto son adecuados todos los polímeros que se indican, por ejemplo, en la WO 04/061235, página 12, renglón 28 a página 13, renglón 21, y en la figura 1, citada en el estado de la técnica. La masa molar M_w de los polímeros que contienen unidades de vinilamina es, por ejemplo, de 1000 a 5 millones y casi siempre en el rango de 5 000 a 500 000, preferentemente 40 000 D a 400 000 D.
- 35

El otro grupo de polímeros, a saber los polímeros que contienen unidades de vinilamina, pueden obtenerse, por ejemplo, polimerizando al menos un monómero de la fórmula



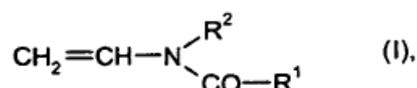
- 40 en la R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

y en seguida eliminando parcial o totalmente los grupos $-\text{CO-R}^1$ de las unidades de los monómeros I copolimerizadas en el polímero, con la formación de grupos amino. Tal como se ha presentado arriba, en una

reacción secundaria pueden formarse unidades de amidina a partir de unidades de vinilamina y de unidades adyacentes de vinilformamida. Para los polímeros catiónicos descritos en la presente la indicación de unidades de vinilamina también comprende la suma de unidades de vinilamina y de amidina en el polímero. Como polímero que contiene unidades de vinilamina se emplea, por ejemplo, un homopolímero de N-vinilformamida hidrolizado en al menos 10 % molar. En el proceso de la invención como componente catiónico se emplea preferiblemente polivinilamina y/o un homopolímero de la N-vinilformamida, hidrolizado en al menos 50 % molar.

En el proceso de la invención, como componente catiónico también pueden usarse copolímeros anfóteros, siempre que tengan al menos 10 % molar más grupos catiónicos que aniónicos. Tales polímeros anfóteros pueden obtenerse, por ejemplo, mediante copolimerización de

(a) al menos una N-vinilcarboxamidas de la fórmula



En la cual R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contienen grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, metal alcalino térreo o amonio y opcionalmente

(c) otros monómeros monoetilénicamente insaturado, y opcionalmente

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

y la eliminación parcial o total de los grupos $-\text{CO}-\text{R}^1$ de las unidades de los monómeros I copolimerizados en el copolímero con la formación de grupos amino, en cuyo caso la fracción de los grupos amino en el copolímero es mayor en al menos 10 % molar que la fracción de las unidades de monómeros insaturados monoetilénicamente que contienen grupos ácidos.

Estos polímeros son accesibles de acuerdo con los mismos procesos que los polímeros anfóteros descritos arriba, los cuales se emplean según la invención como componentes aniónicos, aunque aquí la proporción entre los grupos catiónicos y los iónicos es diferente, de modo que ahora se obtienen polímeros catiónicos. Este grupo de polímeros contiene, por ejemplo, un máximo de 35 % molar, preferentemente un máximo de 10 % molar de al menos un monómero del grupo (b) que contiene grupos ácidos.

Como fibras para la preparación de las pulpas se toman en consideración todas las cualidades habituales para esto, por ejemplo pulpa de madera, celulosa blanqueada y no blanqueada así como pulpa de papel de todas las plantas anuales. A la pulpa de madera pertenecen, por ejemplo, madera picada, pulpa termomecánica (TMP), pulpa quimio-termomecánica (CTMP), madera picada bajo presión, celulosa semiquímica, celulosa de alto rendimiento y pulpa mecánica de refinador (RMP por Refiner Mechanical Pulp). Como celulosa se toman en consideración, por ejemplo, celulosa de sulfato, sulfito y de soda. Preferentemente se usa celulosa no blanqueada que también se denomina celulosa kraft no blanqueada. Plantas anuales adecuadas para la preparación de pulpas de papel son, por ejemplo, arroz, trigo, caña de azúcar y cáñamo (kenaf). Para la preparación de la pulpas se usa en su mayoría papel viejo, el cual se aplica solo o en mezcla con otras fibras o se parte de mezclas de fibras hechas de un material primario y desecho reciclado untado, por ejemplo sulfato de pino blanqueado en mezcla con desecho untado reciclado. El proceso de la invención tiene importancia principalmente para la preparación de papel y cartulina a partir de papel viejo porque incrementa ostensiblemente las propiedades de resistencia de las fibras recicladas.

El valor de pH de la suspensión de pulpa 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 tal como ácido sulfúrico o sulfato de aluminio.

El polímero que contiene unidades de vinilamina, es decir los componentes catiónicos de los polímeros a dosificarse a la pulpa de papel, se adiciona en el proceso de la invención para producir un material de alta consistencia o preferentemente un material de baja consistencia. El sitio de adición se encuentra preferentemente antes de los tamices, aunque también puede encontrarse entre una etapa de corte y un tamizaje o después. El componente aniónico se adiciona la mayoría de las veces solo después de la adición del componente catiónico a la pulpa de papel, pero también puede dosificarse a la pulpa de papel simultáneamente, aunque por separado del componente catiónico. Además, también es posible primero adicionar el componente aniónico y a continuación el componente catiónico. El polímero que contiene unidades de vinilamina y el compuesto polimérico aniónico se emplean, por

ejemplo, respectivamente en una cantidad de 0,1 a 2,0 % en peso, preferentemente 0,3 a 1 % en peso, respecto de la pulpa de papel seca. La proporción entre el polímero que contiene unidades de vinilamina y el compuesto polimérico aniónico es, por ejemplo, de 5 : 1 a 1 : 5 y se encuentra preferentemente en el rango de 2 : 1 a 1 : 2.

5 De acuerdo con el proceso de la invención se obtienen productos de papel que frente al proceso del estado de la técnica tienen un nivel superior de resistencia en seco y simultáneamente una baja resistencia en mojado.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso, los porcentajes se refieren al peso del material. El valor K de los polímeros se determinó según Fikentscher, Cellulose-Chemie (Química de la celulosa), volumen 13, 58 - 64 y 71 -74 (1932) a una temperatura de 20°C en soluciones de cloruro de sodio acuosas al 5 % en peso a un valor de pH de 7 y una concentración polimérica de 0,5 %. En tal caso $K = k \cdot 1000$.

10 Para los ensayos individuales, se produjeron hojas en ensayos de laboratorio en un formador de hojas de laboratorio Rapid-Köthen. La longitud de ruptura en seco se determinó según DIN 53 112, hoja 1 y la longitud de ruptura en mojado según DIN 53 112, hoja 2. La determinación del valor CMT se efectuó según DIN 53 143, la presión de reventado en seco se determinó según DIN 53 141.

Ejemplos

15 A partir de 100% de papel viejo mezclado se produjo una suspensión acuosa de pulpa al 0,5%. El valor de pH de la suspensión fue de 7,1, el grado de molienda de la pulpa fue de 50° Schopper-Riegler (°SR). La suspensión de pulpa se dividió entonces en 36 partes iguales y se procesó en hojas de una masa superficial de 120 g/m² en los ejemplos comparativos 1 a 26 y en los ejemplos 27 a 36 en las siguientes condiciones.

Ejemplo comparativo 1

20 A partir de la suspensión de pulpa descrita con anterioridad se formó una hoja sin más adiciones.

Ejemplos comparativos 2 - 6 según DE-A 35 06 832

25 A otras muestras de la suspensión de pulpa descrita con anterioridad primero se adicionó, respecto de la fibra seca, las cantidades de una polivinilamina (PVAm 1) indicadas en la tabla 1, con un valor K de 110 (preparada mediante hidrólisis de polivinilformamida, grado de hidrólisis 95%) y después de un tiempo de residencia de 5 minutos, se adicionaron las cantidades de un copolímero de 60% de ácido acrílico y 40% de acrilonitrilo (copolímero 1), asimismo indicadas en la tabla 1. El copolímero se presentó en forma de la sal de sodio y tuvo un valor K de 130. Después de un tiempo de exposición de 1 minuto, se retiró el agua de la pulpa de papel tratada respectivamente de esta manera con la formación de una hoja.

Tabla 1

Ejemplo comparativo	PVAm 1 [%]	Copolímero 1 [%]
1	0	0
2	0,25	0,25
3	0,5	0,5
4	0,5	1
5	1	0,5
6	1	1

30

Ejemplos comparativos 7-11 según DE-A 35 06 832

35 A otras muestras de la suspensión de pulpa descrita arriba, respecto del material fibroso seco, las cantidades indicadas en la tabla 2 de una polietilenimina, la cual en una solución acuosa al 10% tenía una viscosidad de 30 mPas. Después de un tiempo de exposición de 5 minutos se adicionaron, respecto del material fibroso, las cantidades asimismo indicadas en la tabla 2 de un copolímero de 50% de ácido acrílico y 50% de acrilonitrilo (copolímero 2). El copolímero se presentó en forma de la sal de sodio y tenía un valor K de 120. Después de un tiempo de exposición de 1 minuto se retiró el agua de la pulpa de papel tratada de esta manera, con la formación de la hoja.

Tabla 2

No.	Polietilenimina [%]	Copolímero 2 [%]
7	0,25	0,25
8	0,5	0,5
9	0,5	1
10	1	0,5
11	1	1

Ejemplos comparativos 12-16 según WO 04/061235

- 5 A otras muestras de la suspensión de pulpa arriba descrita se adicionaron, respecto del material fibroso, las cantidades indicadas en la tabla 3 de una polivinilamina (PVAm 2) con un valor K de 90 (Catiofast® PR 8106 de BASF, producida mediante hidrólisis de polivinilformamida, grado de hidrólisis 90%). Después de un tiempo de residencia de 5 minutos se adicionaron las cantidades indicadas en la tabla 3 de una poliacrilamida catiónica glioxilada (copolímero catiónico 1, vendido por la Bayer AG bajo la denominación Parez® 631 NC) a la suspensión de pulpa de papel. Después de un tiempo de exposición de 1 minuto se retiró el agua de la pulpa de papel tratada respectivamente de esta manera con la formación de una hoja.

Tabla 3

No.	PVAm 2 [%]	Copolímero catiónico 1 [%]
12	0,25	0,25
13	0,5	0,5
14	0,5	1
15	1	0,5
16	1	1

Ejemplo comparativos 17-21 según WO 04/061235

- 15 A otras muestras de la suspensión de pulpa descrita arriba se adicionaron respectivamente con base en el material fibroso las cantidades indicadas en la tabla 4 de una polivinilamina (PVAm 2) con un valor K de 90 (producida mediante hidrólisis de polivinilformamida, grado de hidrólisis 90%). Después de un tiempo de residencia de 5 minutos se adicionaron respectivamente las cantidades indicadas en la tabla 4 de un copolímero de 80% de ácido acrílico y 20% de acrilamida (copolímero 4). El copolímero se presentaba en forma de la sal de sodio y tenía un valor K de 120. Después de un tiempo de exposición de 1 minuto se retiró el agua de la pulpa de papel tratada respectivamente de esta manera con la formación de una hoja.

Tabla 4

No.	PVAm [%]	Copolímero 4 [%]
17	0,25	0,25
18	0,5	0,5
19	0,5	1
20	1	0,5
21	1	1

Ejemplo comparativos 22 -26 según WO 04/061235

- 25 A otras muestras de la suspensión de pulpa descrita arriba, respecto del material fibroso seco, respectivamente se adicionaron las cantidades indicadas en la tabla 5 de una polivinilamina (PVAm 2) con un valor K de 90 (Catiofast® PR 8106, producida mediante hidrólisis de polivinilformamida, grado de hidrólisis 90%). Después de un tiempo de residencia de 5 minutos se adicionaron luego respectivamente las cantidades indicadas en la tabla 5 de un copolímero aniónico glioxilado de ácido acrílico y acrilamida (copolímero 3, que puede obtenerse bajo la denominación Parez® de Bayer AG). Después de un tiempo de exposición de 1 minuto también se retiró el agua de la pulpa de papel tratada respectivamente de esta manera con la formación de una hoja.

Tabla 5

No.	PVAm 2 [%]	Copolímero 3 [%]
22	0,25	0,25
23	0,5	0,5
24	0,5	1

(continuación)

No.	PVAm 2 [%]	Copolímero 3 [%]
25	1	0,5
26	1	1

Ejemplos 1-5 según la invención

- 5 A otras muestras de la suspensión de pulpa descrita arriba se adicionaron las cantidades se adicionaron, respecto del material fibroso seco, respectivamente las cantidades indicadas en la tabla 6 de una polivinilamina PVAm 3) con un valor K de 90 (producida mediante hidrólisis de polivinilformamida, Grado de hidrólisis 50%). Después de un tiempo de residencia de 5 minutos se adicionaron luego las cantidades, asimismo indicadas en la tabla 6, de un copolímero de 30% de ácido acrílico y 70% de vinilformamida (copolímero 4). El copolímero se presentó en forma de la sal de sodio y tenía un valor K de 90. Después de un tiempo de exposición de 1 minuto se retiró el agua de la pulpa de papel tratada respectivamente de esta manera con la formación de una hoja. Los resultados de ensayo se recopilan en la tabla 8.

Tabla 6

Ejemplo No.	Ensayo No.	PVAm 3 [%]	Copolímero 4 [%]
1	27	0,25	0,25
2	28	0,5	0,5
3	29	0,5	1
4	30	1	0,5
5	31	1	1

15 **Ejemplos 6-10 según la invención**

- 20 A otras muestras de la suspensión de pulpa descrita arriba se adicionaron, respecto del material fibroso seco, las cantidades respectivas indicadas en la tabla 7, de una polivinilamina (PVAm 4) con un valor K de 90 (polivinilformamida hidrolizada en 30%). Después de un tiempo de residencia de 5 minutos luego se adicionaron respectivamente las cantidades indicadas en la tabla 7 de un copolímero de 30% de ácido acrílico y 70% de vinilformamida (copolímero 4). El copolímero se presentó en forma de la sal de sodio y tenía un valor K de 90. Después de un tiempo de exposición de 1 minuto se retiró el agua de la pulpa de papel tratada respectivamente de esta manera con la formación de una hoja. Los resultados de ensayo se recopilan en la tabla 8.

Tabla 7

Ejemplo No.	Ensayo No.	PVAm 4[%]	Copolímero 4 [%]
6	32	0,25	0,25
7	33	0,5	0,5
8	34	0,5	1
9	35	1	0,5
10	36	1	1

- 25 Las hojas de papel producidas respectivamente en los ejemplos comparativos 1-26 y en los ejemplos 1 a 10 se ensayaron en longitud de ruptura en seco y mojado, valor CMT y presión de reventado en seco según los métodos indicados arriba. Los resultados de los ensayos que se efectuaron en las hojas formadas respectivamente, se indican en la tabla 8 bajo las pruebas Nos. 1 a 36. Los ensayos Nos. 27 - 36 son ejemplos de acuerdo con la invención.

- 30 Las abreviaturas usadas en la tabla 8 tienen el siguiente significado:

X: cantidad empleada de componente catiónico

Y: cantidad empleada de componente aniónico

TRL: longitud de ruptura en seco

NRL: longitud de ruptura en mojado

- 35 Rel. NRL: longitud relativa de ruptura en mojado

Tabla 8

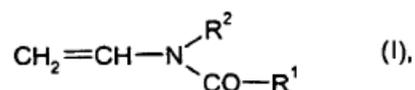
Ensayo No.	X [%]	Y [%]	Presión de reventado [kPa]	TRL [m]	NRL [m]	CMT30 [N]	Rel.NRL [%]
1	0	0	339	3971	156	152	3,93
2	0,25	0,25	394	4587	617	184	13,45
3	0,5	0,5	423	4712	656	194	13,92
4	0,5	1	409	4918	678	204	13,76
5	1	0,5	431	5134	729	189	14,20
6	1	1	451	5094	712	208	13,97
7	0,25	0,25	379	4601	691	181	15,02
8	0,5	0,5	412	4799	734	201	15,29
9	0,5	1	429	4894	746	187	15,24
10	1	0,5	434	4765	775	209	16,26
11	1	1	445	4943	821	202	16,61
12	0,25	0,25	365	4425	728	147	16,45
13	0,5	0,5	403	4877	838	171	17,18
14	0,5	1	414	4933	856	186	17,35
15	1	0,5	407	4861	876	181	18,02
16	1	1	421	4929	899	189	18,24
17	0,25	0,25	387	4416	692	161	15,67
18	0,5	0,5	411	4779	789	187	16,51
19	0,5	1	405	4634	767	179	16,55
20	1	0,5	413	4729	802	183	16,96
21	1	1	402	4743	812	192	17,12
22	0,25	0,25	371	4367	699	151	16,01
23	0,5	0,5	405	4823	782	168	16,23
24	0,5	1	416	4934	828	173	16,78
25	1	0,5	407	4912	803	176	16,34
26	1	1	422	5013	845	183	16,85
27	0,25	0,25	406	4626	547	172	11,83
28	0,5	0,5	488	5443	625	229	11,48
29	0,5	1	474	5278	600	226	11,36
30	1	0,5	471	5223	624	216	11,96
31	1	1	496	5511	638	232	11,57
32	0,25	0,25	399	4589	435	179	9,49
33	0,5	0,5	444	5321	515	224	9,68
34	0,5	1	459	5181	484	222	9,34
35	1	0,5	467	5229	525	217	10,04
36	1	1	483	5412	531	233	9,82

5 Tal como puede verse de la tabla 8, con la combinación de la invención, ensayos Nos. 27 -36 frente a los ejemplos comparativos, ensayos números 1 a 26, se logra el nivel más alto de resistencia en seco al mismo tiempo que la más baja resistencia en mojado. También es de resaltar el nivel significativamente más bajo de la solidificación en mojado al usar una polivinilamina con un grado de hidrólisis relativamente más bajo, en calidad de componente catiónico (compárense ejemplos 6 a 10).

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la preparación de papel, cartulina y cartón con alta resistencia en seco mediante adición por separado de un polímero que contiene unidades de vinilamina y de un compuesto polimérico aniónico a una pulpa de papel, remoción de agua de la pulpa de papel y secado de los productos de papel, **caracterizado porque** como compuesto polimérico aniónico se emplea al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

(a) al menos una N-vinilcarboxamidas de la fórmula



en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

10 (b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio y opcionalmente

(c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente

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

15 2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

(a) N-vinilformamida,

(b) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de álcali o amonio y opcionalmente

(c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados.

20 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico contiene copolimerizados

(a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I

(b) 5 a 90 % molar de unidades de un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado con 3 a 8 átomos de C en la molécula y/o sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio y

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

25 4. Proceso según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico contiene copolimerizados

(a) 10 a 95 % molar de unidades de la fórmula I

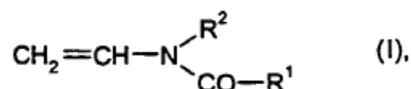
(b) 5 a 90 % molar de unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio,

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

(d) 0 a 2 % molar, preferentemente 0,001 a 1 % molar de al menos un compuesto con al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados.

5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico puede obtenerse mediante copolimerización de

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



en la cual $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(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, alcalino térreo o amonio y opcionalmente

5 (c) otros monómeros monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente

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

Y en seguida una disociación parcial de los grupos $-\text{CO}-\text{R}^1$ de los monómeros, copolimerizados en el copolímero, de la fórmula I con la formación de grupos amino, en cuyo caso el contenido de los grupos amino en el copolímero es de al menos 5 % molar por debajo del contenido de monómeros (b) que contienen grupos ácidos copolimerizados.

10 **6.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico contiene copolimerizados

(a) 10 a 95 % molar Unidades de la fórmula I

(b) 5 a 90 % molar de unidades de un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio,

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

(d) 0 a 2 % molar de unidades de al menos un compuesto que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, y

(e) 0 a 42 % molar de unidades de vinilamina, en cuyo caso el contenido de grupos amino en el copolímero es de al menos 5 % molar por debajo del contenido de monómeros (b) que contienen grupos ácidos copolimerizados.

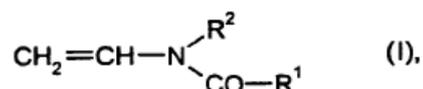
20 **7.** Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto polimérico aniónico contiene copolimerizados

(a) 50 a 90 % molar de N-vinilformamida,

(b) 10 a 50 % molar de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o amonio, y opcionalmente

25 (c) 0 a 30 % molar de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como polímero que contiene unidades de vinilamina se emplea al menos un compuesto que puede obtenerse polimerizando al menos un monómeros de la fórmula



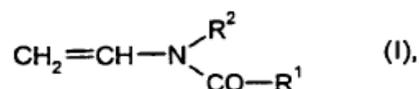
30 en la que $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

y disociando a continuación parcial o totalmente los grupos $-\text{CO}-\text{R}^1$ de las unidades de los monómeros I copolimerizados en el polímero con la formación de grupos amino.

9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como polímero que contiene unidades de vinilamina se emplea un homopolímero de N-vinilformamida hidrolizado en al menos 10 % molar.

10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** como polímero que contiene unidades de vinilamina se emplea un copolímero que puede obtenerse copolimerizando

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



5 en la cual R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ o significan alquilo de C_1 a C_6 ,

(b) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos y/o sus sales de metal alcalino, alcalino térreo o 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 disociando parcial o totalmente los grupos $-\text{CO}-\text{R}^1$ de las unidades de los monómeros I copolimerizadas en el polímero con la formación de grupos amino, en cuyo caso la fracción de los grupos amino en el copolímero es al menos un 10 % molar más grande que la fracción de las unidades de monómeros (b) que contienen grupos ácidos.

15 11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** como polímero que contiene unidades de vinilamina se emplea polivinilamina y/o homopolímero de la N-vinilformamida hidrolizada en al menos 50 % molar.

12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el polímero que contiene unidades de vinilamina y el compuesto polimérico aniónico se emplean respectivamente en una cantidad de 0,1 a 2,0 % en peso, respecto de la pulpa de papel seca.

20 13. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la proporción entre el polímero que contiene unidades de vinilamina y el compuesto polimérico aniónico es de 5 : 1 hasta 1 : 5.

14. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la proporción entre el polímero que contiene unidades de vinilamina y el compuesto polimérico aniónico es de 2 : 1 a 1 : 2.