

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 054**

51 Int. Cl.:

D21H 21/18 (2006.01)

D21H 23/04 (2006.01)

D21H 17/42 (2006.01)

D21H 17/44 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2006 E 06709463 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1851380**

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

30 Prioridad:

24.02.2005 FR 0550514

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

26.04.2013

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrezieux Boutheon, FR**

72 Inventor/es:

**HUND, RENÉ;
JEHN-RENDU, CHRISTIAN y
MORETTON, FABRICE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 402 054 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

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

- 5 La invención se refiere a un papel que posee una resistencia en seco mejorada y a un procedimiento de fabricación del mismo caracterizado por la utilización de un sistema de tres componentes, que comprende por lo menos dos polímeros que llevan cargas en su mayor parte catiónicas y por lo menos un polímero que tiene un carácter global aniónico. Estos polímeros se asocian para ejercer una acción sinérgica sobre la resistencia en seco de este papel.
- 10 Con mayor precisión, la invención se refiere a un procedimiento mejorado de fabricación de papel y/o de cartón y de productos similares, según el cual se emplean por lo menos tres (co)polímeros para mejorar las características de resistencia en seco durante la fabricación de hojas celulósicas, en concreto:
- 15 - por lo menos un primer agente corresponde a un (co)polímero que tiene una densidad de carga catiónica superior a 1 meq./g y que posee grupos funcionales amina primaria,
 - por lo menos un segundo agente correspondiente a un (co)polímero orgánico sintético que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g
 - y por lo menos un tercer agente correspondiente a un (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g.
- 20 Según la invención, el (co)polímero que tiene grupos funcionales amina primaria es un polímero orgánico obtenido de forma clásica y bien conocida de los expertos, por ejemplo por una reacción de degradación de Hofmann de un (co)polímero base, o por hidrólisis ácida o básica de un (co)polímero base de polivinilformamida y sus derivados.
- 25 Este sistema de 3 componentes puede utilizarse con éxito para la fabricación de papeles y cartones de embalaje, de papeles soporte de estucado, de todo tipo de papeles, cartones y similares que necesiten una mejor resistencia en seco.
- Hay demanda de papeles y cartones que sean cada vez más resistencia, en especial para la industria del embalaje.
- 30 La resistencia en seco del papel es por definición la resistencia de la hoja seca en estado normal. Los valores de resistencia al reventamiento y a la tracción dan tradicionalmente una medida de la resistencia en seco del papel.
- Es bien sabida la utilización de polímeros catiónicos solubles en agua para mejorar las características de resistencia del papel. Por su naturaleza pueden fijarse directamente sobre la celulosa aniónica y conferirle una carga catiónica, de manera que en asociación con polímeros aniónicos se produzca una fijación de estos últimos sobre las fibras celulósicas, mejorando de este modo la resistencia en seco de la hoja.
- 35 Los polímeros catiónicos empleados de modo más habitual son compuestos de tipo almidón catiónico, poliamida-epiclorhidrina (PAE), poliamida-amina-epiclorhidrina (PAAE) o poliácridamidas catiónicas eventualmente glicoxaladas.
- 40 Sin embargo, los procedimientos descritos en la técnica anterior que utilizan estos polímeros no son totalmente satisfactorios, sobre todo en lo que se refiere a las cantidades requeridas de polímeros y/o a las características de resistencia húmedas generadas, lo cual conlleva dificultades de proceso, por ejemplo la trituración en pasta de hoja con vistas al reciclaje de los recortes secos. Este último inconveniente se observa en especial cuando se lleva a la práctica el procedimiento descrito en el documento US 2004/118540.
- 45 En el documento US 5 584 966 se describe un procedimiento de fabricación de papel, en el que la formación de la hoja se mejora asociado un microgel de polisilicato, un polímero catiónico, un polímero aniónico y eventualmente poliaminas provistas de grupos funcionales amina secundaria. Se observará que esta patente no busca mejorar las propiedades mecánicas de la hoja, sino que se centra en mejorar la formación (calidad visual).
- 50 La resistencia al reventamiento de las hojas celulósicas que se consigue gracias a la utilización de agentes de resistencia en seco tiene que satisfacer además un cierto número de exigencias. Tiene que estar exenta de objeciones en el plan toxicológico y presentar una buena compatibilidad con los demás agentes que intervienen en la fabricación de la hoja.
- 55 Ya se ha propuesto asociar, sobre todo en las solicitudes de patente JP 58-60094 (Hamano), JP 04-57992 (Mitsui), US 2004/118540 (Kimberly Clark), en los sistemas de dos componentes polímeros que posean grupos funcionales de tipo vinilamina con un polímero aniónico, esta asociación pretende proponer un sistema eficaz de resistencia en seco de la hoja de papel.
- 60 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de papel, caracterizado por la utilización de un sistema no de dos componentes, sino de tres componentes, en el que por lo menos dos polímeros llevan cargas mayormente catiónicas y por lo menos un polímero es globalmente aniónico, que mejora de modo sorprendente las propiedades de resistencia en seco del papel y que desde el punto de vista económico es menos caro.
- 65

La empresa solicitante ha encontrado y puesto a punto un procedimiento mejorado de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón y productos similares, según el cual, antes de la formación de dicha hoja se añaden a la suspensión fibrosa, de modo separado o en forma de mezcla, en cualquier orden de introducción, en uno o en varios puntos de inyección, por lo menos tres agentes de resistencia en seco, a saber:

- 5 - un primer agente correspondiente a un (co)polímero que tiene una densidad de carga catiónica superior a 1 meq./g que se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa,
- 10 - un segundo agente correspondiente a un (co)polímero orgánico sintético que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g y se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa, dicho segundo agente contiene del 1 al 100 % molar de por lo menos un monómero que tiene carga catiónica, elegido entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME), y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
- 15 - y un tercer agente correspondiente a un (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g y se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa, dicho tercer agente contiene del 1 al 100 % molar de:
- por lo menos un monómero aniónico que posea un grupo funcional ácido carboxílico, elegido entre el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y sus sales,
 - y/o un monómero aniónico que posea un grupo funcional ácido sulfónico, elegido entre el grupo formado por el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el ácido vinilsulfónico, el ácido metalilsulfónico y sus sales,
 - y/o por lo menos un monómero aniónico que posea un grupo funcional ácido fosfónico,
- 20 caracterizado porque el primer agente posee grupos funcionales amina primaria y
- 25 (i) o bien corresponde a un producto de degradación de Hofmann de un (co)polímero base formado por:
- por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
 - y eventualmente:
 - ◇ por lo menos un monómero etilénico catiónico insaturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilamidoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o los ácidos,
 - ◇ y/o por lo menos un monómero iónico elegido entre el grupo formado por la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo,
 - ◇ y/o por lo menos un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido, elegido por ejemplo entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales,
- 35 (ii) o bien se obtiene por hidrólisis ácida o básica de un copolímero base formado por:
- por lo menos un monómero no iónico, elegido entre el grupo formado por la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona y el acetato de vinilo,
 - y eventualmente:
 - por lo menos un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o ácidos,
 - y/o por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
 - y/o por lo menos un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido, elegido por ejemplo entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales.

Para mayor claridad, en la descripción, en los ejemplos y en las reivindicaciones que siguen, el (co)polímero que tiene una densidad de carga superior a 1 meq./g y que posee grupos funcionales amina primaria, se denominará "primer agente" o "polivinilamina", a pesar de que pueda introducirse en la suspensión fibrosa después del tercer agente, que se llamará "tercer agente" o viceversa. Lo mismo se aplica al segundo agente.

El segundo agente es un (co)polímero orgánico sintético obtenido por un procedimiento de polimerización iniciado por radicales.

Tal como se ha subrayado previamente, la invención se refiere a un procedimiento perfeccionado que consiste en incorporar a la suspensión o a la masa fibrosa o a la pasta de papel como agentes de resistencia en seco, en cualquier orden durante el curso de la transformación:

- 60 - del 0,01 al 2 % en peso de materia activa de polímero, porcentajes referidos al peso seco de la suspensión fibrosa, de por lo menos un (co)polímero que tenga una densidad de carga catiónica superior a 1 meq./g y que tenga grupos funcionales amina primaria,
- del 0,01 al 2 % en peso de materia activa de polímero, porcentajes referidos al peso seco de la suspensión fibrosa, de por lo menos un (co)polímero orgánico sintético que tenga una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g,
- 65 - del 0,01 al 2 % en peso de materia activa de polímero, porcentajes referidos al peso seco de la suspensión fibrosa, de por lo menos un (co)polímero que tenga una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g.

De modo totalmente sorprendente, el procedimiento de la invención permite conseguir un nivel de prestaciones sin igual, con una dosificación similar, en la aplicación papelera para la resistencia en seco.

5 El procedimiento de la invención permite en particular obtener una resistencia muy elevada al reventamiento y a la tracción, sin efectos secundarios negativos.

A. El "primer agente" de resistencia en seco: el (co)polímero que tiene una densidad de carga catiónica superior a 1 meq./g y que tiene grupos funcionales amina primaria.

10 Se trata de un polímero soluble en agua que tiene por lo menos 1 meq./g de grupos funcionales amina primaria.

1. Un método de obtención de este polímero consiste en la reacción de degradación de Hofmann de un (co)polímero base, que los expertos ya conocen (FR 05.50135, JP 58-60094, JP 04-57992).

15 En la práctica, el polímero base empleado está formado por:

- por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
- y eventualmente:

20 • por lo menos un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido con preferencia entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o ácidos. Se citará en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),

25 • y/o por lo menos otro monómero no iónico elegido con preferencia entre el grupo formado por la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo,

• y/o por lo menos un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido elegido por ejemplo entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales.

30 Es importante notar que, en asociación con estos monómeros, es posible igualmente utilizar monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que contienen grupos hidrófobos. En el momento de su utilización, estos monómeros se emplearán en cantidades muy bajas, inferiores al 20 % molar, con preferencia inferiores al 10 % molar y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de acrilamida, como son las N-alkilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida y por las N,N-dialquilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida, los derivados de ácido acrílico como son los acrilatos y metacrilatos de alquilo.

35 De manera ya conocida, el polímero base puede ser también ramificado. Como es sabido, el polímero ramificado es un polímero que tiene ramas, grupos o ramificaciones que se derivan de una cadena principal, dichas ramificaciones obedecen globalmente a un plan.

40 La ramificación se podrá efectuar con preferencia durante (o eventualmente después) de la polimerización, en presencia de un agente ramificador y eventualmente de un agente de transferencia. Se encontrará seguidamente un lista no limitante de agentes ramificadores: la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la dialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la ramificación, que los expertos ya conocen.

45 En la práctica, el agente ramificador será la metilenobisacrilamida (MBA), que se introduce en una cantidad comprendida entre cinco y cinco mil (entre 5 y 5000) partes por millón en peso, con preferencia entre 5 y 2000.

50 Se encontrará seguidamente una lista no limitante de agentes de transferencia: el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetanol, etc.

55 Los expertos sabrán elegir la mejor combinación en función de su propio criterio y conocimientos y de la presente descripción, así como de los ejemplos siguientes.

60 El (co)polímero que sirve de base para la reacción de degradación de Hofmann no necesita un desarrollo especial del procedimiento de polimerización. Las principales técnicas de polimerización, que los expertos ya conocen perfectamente, que pueden aplicarse son: la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) y posterior etapa de destinaación o sin ella y/o de secado por atomización, y la polimerización en suspensión o la polimerización en solución, siendo preferidas estas dos últimas técnicas.

65 Esta base se caracteriza por tener un peso molecular superior a 5000 y sin limitación en cuanto a su máximo.

La degradación de Hofmann se realiza vertiendo sobre la base (que tiene con preferencia una concentración en solución acuosa superior al 10 % en peso) una solución alcalina de un hipohalogenuro alcalinotérreo y de hidróxido alcalinotérreo, por pasos o en continuo, absorbiendo las calorías producidas por la mezcla reaccionante y después vertiendo toda la mezcla sobre un ácido para que tenga lugar la descarboxilación.

5 Una vez terminada, el producto de la degradación de Hofmann tiene una concentración superior al 3,5 % y en general superior al 4,5 %.

10 En función de la cantidad añadida de solución alcalina de hipohalogenuro alcalinotérreo y de hidróxido alcalinotérreo es posible generar variaciones en el carácter catiónico, en función de la cantidad de grupos funcionales amina producida en el esqueleto carbonato del polímero.

15 Por lo demás es posible conseguir una concentración de producto de degradación de Hofmann en solución del orden del 10 %, incluso del 15 % o más, aplicando procedimientos de concentración, por ejemplo la ultrafiltración, la diafiltración, sin que tengan efecto negativo en el producto.

2. Otro método de obtención del "primer agente" de resistencia en seco, también conocido por los expertos, consiste en una hidrólisis ácida o básica de un (co)polímero base de polivinilformamida y sus derivados.

20 En la práctica, el polímero base empleado está formado por:
- por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona y otros grupos, por ejemplo el acetato de vinilo,
- y eventualmente:

25 • por lo menos un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido con preferencia entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o ácidos. Se citará en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),

30 • y/o por lo menos otro monómero no iónico elegido con preferencia entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,

• y/o por lo menos un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido elegido por ejemplo entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales.

35 Es importante notar que, en asociación con estos monómeros, es también posible utilizar monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que contienen grupos hidrófobos. En el momento de su utilización, estos monómeros se emplearán en cantidades muy bajas, inferiores al 20 % molar, con preferencia inferiores al 10 % molar y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de acrilamida, como son las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida y por las N,N-dialquilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida, los derivados de ácido acrílico como son los acrilatos y metacrilatos de alquilo.

40 De manera ya conocida, el polímero base puede ser también ramificado. Como es sabido, el polímero ramificado es un polímero que tiene ramas, grupos o ramificaciones que se derivan de una cadena principal, dichas ramificaciones obedecen globalmente a un plan.

45 La ramificación se podrá efectuar con preferencia durante (o eventualmente después) de la polimerización, en presencia de un agente ramificador y eventualmente de un agente de transferencia. Se encontrará seguidamente un lista no limitante de agentes ramificadores: la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la ramificación, que los expertos ya conocen.

50 En la práctica, el agente ramificador será la metilenobisacrilamida (MBA), que se introduce en una cantidad comprendida entre cinco y cinco mil (entre 5 y 5000) partes por millón en peso, con preferencia entre 5 y 2000.

55 Se encontrará seguidamente una lista no limitante de agentes de transferencia: el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetanol, etc.

60 El (co)polímero que sirve de base para la reacción de degradación de Hofmann no necesita un desarrollo especial del procedimiento de polimerización. Las principales técnicas de polimerización, que los expertos ya conocen perfectamente, que pueden aplicarse son: la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) y posterior etapa de destinación o sin ella y/o de secado por atomización, y la polimerización en suspensión o la polimerización en solución, siendo preferidas estas dos últimas técnicas.

65 Esta base se caracteriza por tener un peso molecular superior a 5000 y sin limitación en cuanto a su máximo.

En función de la cantidad de ácido o de hidróxido sódico introducida para la hidrólisis, es posible generar distintos caracteres catiónicos, que dependerán de la cantidad de grupos funcionales amina producida en el esqueleto carbonato del polímero.

5 En la práctica, el "primer agente" de resistencia en seco se introduce en calidad de primer componente, segundo o tercer componente del sistema, con preferencia antes que el tercer componente, por uno o por varios puntos de inyección, a la suspensión a razón de 100 g/t a 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa, con preferencia de 500 g/t a 5000 g/t. De igual manera, el "primer agente" de resistencia en seco puede añadirse a la mezcla junto con el "segundo agente" (el (co)polímero orgánico que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g) por uno o por varios puntos de inyección.

La inyección o la introducción del (co)polímero que tiene una densidad de carga catiónica superior a 1 meq./g y que posee grupos funcionales amina primaria según la invención es posible en la pasta espesa, también en la pasta diluida, es decir, en las tinas de pasta espesa después de los refinadores, hasta el circuito de las aguas blancas.

15 B. El "segundo agente" de resistencia en seco: el (co)polímero orgánico sintético que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g

En la práctica, el "segundo agente" es un polímero orgánico sintético soluble en agua, puramente catiónico, o bien anfótero, que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g y un peso molecular por lo menos de 5000, que se obtiene a partir de:

- del 1 al 100 % molar de por lo menos un monómero que tengan carga catiónica,
- y del 0 al 99 % molar de por lo menos un monómero que tenga una carga neutra y/o aniónica.

25 El "segundo agente" puede estar por ejemplo glioxalado o no.

A continuación se presenta una lista no limitante de monómeros que puede utilizarse:

30 a. entre los monómeros catiónicos, los elegidos elegido entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME), y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),

35 b. entre los monómeros neutros, los monómeros no iónicos elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico,

40 c. entre los monómeros aniónicos: se citará en particular y de manera no limitante los monómeros aniónicos que tienen un grupo funcional ácido carboxílico (elegidos entre el grupo formado por: el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y sus sales), que tienen un grupo funcional ácido sulfónico (elegidos entre el grupo formado por: el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS), el ácido vinilsulfónico, el ácido metalilsulfónico y sus sales), que tienen un grupo funcional ácido fosfónico.

45 En asociación con estos monómeros, es posible igualmente utilizar monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que contienen grupos hidrófobos. En el momento de su utilización, estos monómeros se emplearán en cantidades muy bajas, inferiores al 20 % molar, con preferencia inferiores al 10 % molar y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de acrilamida, como son las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida y por las N,N-dialquilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida, los derivados de ácido acrílico como son los acrilatos y metacrilatos de alquilo.

50 El "segundo agente" no necesita el desarrollo de un procedimiento de polimerización particular. Puede obtenerse por cualquier técnica de polimerización, que los expertos conocen bien: polimerización en gel, polimerización por precipitación, polimerización por emulsión (acuosa o inversa) y posterior paso de destilación o sin dicho paso y/o de secado por atomización, polimerización en suspensión, polimerización en solución.

55 Según un modo de ejecución particular y preferido, el "segundo agente" es un (co)polímero sintético que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g y está ramificado. Se obtiene añadiendo un agente ramificador en presencia de un agente de transferencia o sin agente de transferencia antes, durante y/o después de la polimerización. En la práctica, cuando el agente de ramificación es la metilenobisacrilamida (MBA), esta se introduce en una cantidad de cinco a cinco mil (de 5 a 5000) partes por millón en peso, con preferencia de 5 a 2000.

60 En párrafos anteriores se encontrará una lista no limitante de agentes ramificantes: la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la ramificación, que los expertos ya conocen.

Cuando el agente de ramificación es el glioxal, este se añadirá después de la polimerización en una cantidad de por lo menos el 0,5 %, porcentaje referido al (co)polímero a glioxalar.

- 5 En un modo especial de ejecución, el (co)polímero que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g no está glioxalado.

A continuación se encontrará una lista no limitante de agentes de transferencia: el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetanol, etc.

- 10 En la práctica, el "segundo agente" se introduce como primer componente, segundo o tercer componentes del sistema, por uno o por varios puntos de inyección, en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso de la suspensión fibrosa, con preferencia entre 500 g/t y 5000 g/t. De igual modo, el "segundo agente" puede introducirse en la mezcla junto con el "primer agente" por uno o por varios puntos de inyección.

C. El "tercer agente" de resistencia en seco: el (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g

- 20 En la práctica, el "tercer agente" es un polímero orgánico soluble en agua, puramente aniónico o bien anfótero, que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g y un peso molecular por lo menos de 5000, que se obtiene a partir de:
- un monómero del 1 al 100 % molar que tiene carga aniónica,
- y un monómero del 0 al 99 % molar que tiene una carga neutra y/o catiónica.

- 25 El "tercer agente" puede estar por ejemplo glioxalado o no.

Se encontrará a continuación una lista no limitante de monómeros que pueden utilizarse:

- 30 a) entre los monómeros aniónicos, los monómeros aniónicos que poseen un grupo funcional ácido carboxílico, elegidos entre el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y sus sales; los que poseen un grupo funcional ácido sulfónico, elegidos entre el grupo formado por el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el ácido vinilsulfónico, el ácido metililsulfónico y sus sales; los que tienen un grupo funcional ácido fosfónico;
- 35 b) entre los monómeros que tienen una carga neutra, los monómeros no iónicos elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinilacetamida, la N-vinilformamida, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico;
- 40 c) entre los monómeros catiónicos, los monómeros catiónicos elegidos entre el grupo formado por el dimetilaminoetilo (ADAME), y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),

- 45 En asociación con estos monómeros, es posible igualmente utilizar monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que contienen grupos hidrófobos. En el momento de su utilización, estos monómeros se emplearán en cantidades muy bajas, inferiores al 20 % molar, con preferencia inferiores al 10 % molar y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de acrilamida, como son las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida y por las N,N-dialquilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida, los derivados de ácido acrílico como son los acrilatos y metacrilatos de alquilo.

- 50 El "tercer agente" no necesita el desarrollo de un procedimiento de polimerización particular. Puede obtenerse por cualquier técnica de polimerización, que los expertos conocen bien: polimerización en gel, polimerización por precipitación, polimerización por emulsión (acuosa o inversa) y posterior paso de destilación o sin dicho paso y/o de secado por atomización, polimerización en suspensión, polimerización en solución.

- 55 Según un modo particular y preferido de ejecución, el "tercer agente" de resistencia en seco es un (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g y está ramificado. Se obtiene añadiendo un agente ramificador en presencia o ausencia de un agente de transferencia, antes, durante y/o después de la polimerización. En la práctica, cuando el agente ramificador es la metilenobisacrilamida (MBA), esta se introducirá en una cantidad comprendida entre cinco y cinco mil (entre 5 y 5000) partes por millón en peso, con preferencia entre 5 y 2000.

- 60 Cuando el agente ramificador es el glioxal, este se añadirá después de la polimerización en una cantidad por lo menos del 0,5 %, porcentaje referido al (co)polímero a glioxalar.

- 65 Se encontrará seguidamente una lista no limitante de agentes ramificantes: la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por

ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la ramificación, que los expertos ya conocen.

5 A continuación se encontrará una lista no limitante de agentes de transferencia: el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetanol, etc.

10 En la práctica, el "tercer agente" se introduce como primer componente, segundo o tercer componentes del sistema, con preferencia después del "primer agente" de resistencia en seco, por uno o por varios puntos de inyección, en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso de la suspensión fibrosa, con preferencia entre 500 g/t y 5000 g/t.

Por razones de comercialización se intentará proponer agentes de resistencia en seco de la invención en su forma más concentrada posible, aplicando técnicas de concentración adaptadas, que los expertos conocen bien.

15 La invención tiene finalmente como objeto una hoja de papel o de cartón susceptible de obtener por el procedimiento descrito previamente. Esta hoja se distingue de otras hojas de la técnica anterior por sus características excepcionales de resistencia en seco.

20 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, pero no limitan su alcance.

Ejemplos

Presentación de agentes de resistencia en seco

25 a) El "primer agente" de resistencia en seco: la polivinilamina

Se obtienen los polímeros P1 y P2.

30 P1: el polímero se ha obtenido por una reacción de degradación de Hofmann de un homopolímero de acrilamida polimerizado en solución acuosa en una concentración del 25 % y que tiene una viscosidad de 850 cps (peso molecular medio aproximado de 200 000). La degradación de Hofmann se realiza a una temperatura de 10°C con hipoclorito sódico, hidróxido sódico y ácido clorhídrico.

El producto tiene una concentración final del 7 % y una carga catiónica de 6,2 meq./g.

35 P2: el polímero se ha obtenido por hidrólisis básica de un homopolímero de vinilformamida polimerizada en solución acuosa en una concentración del 25 % y que tiene una viscosidad de 36000 cps (peso molecular aproximada de 300 000). La hidrólisis se realiza con hidróxido sódico a 80°C durante 5 h.

El producto tiene una concentración final del 14,5 % y una carga catiónica de 6,2 meq./g.

40 b) El "segundo agente" de resistencia en seco: la resina catiónica

Se toman como ejemplos 2 tipos de polímeros:

45 C1: se trata de un copolímero de acrilamida/ADAME clorometilado (65/35 % molar), ramificado con MBA, polimerizado en solución acuosa en una concentración del 15 % y que tiene una viscosidad de 3000 cps.

C2: se trata de un copolímero de acrilamida/DADMAC (95/5 % molar) glioxalado. La base (antes de la glioxalación) se polimeriza en solución acuosa en una concentración del 40 % y tiene una viscosidad de 3000 cps. El producto después de la glioxalación (30 % en peso de glioxal) tiene una viscosidad de 20 cps y una concentración del 7,5 %.

50 c) El "tercer agente" de resistencia en seco: la resina aniónica

Las resinas aniónicas ensayadas son copolímeros de acrilamida y sales de ácido acrílico, obtenidas por polimerización en solución al 15 %. Ciertos polímeros tienen una estructura lineal, otros la tienen ramificada. Además, hemos obtenido también un polímero lineal anfótero de carga aniónica global (A3).

55 En los ejemplos que siguen se han utilizado los polímeros siguientes:

resina aniónica	composición	proporción molar	carácter aniónico (meq./g)	estructura	viscosidad de la solución de polímero (cps)
A1	AM/AA	70/30	3,85	lineal	2500
A2	AM/AA	70/30	3,85	ramificada (MBA)	2500
A3	AM/AA/ADAME MeCl	83/10/7	0,48	lineal	9000
A4	AM/AA	52/28/17 (glioxal)	3,75	ramificada (glioxal)	2500

AA = acrilato sódico
 AM = acrilamida
 ADAME MeCl = acrilato de dimetilaminoetilo clorometilado

5 Procedimiento de ensayo de las propiedades de resistencia en seco

Las probetas de papel se preparan con una Formette Dynamique automática. En primer lugar se prepara la pasta de papel desintegrando durante 30 minutos 90 gramos de fibras kraft vírgenes en 2 litros de agua caliente. A continuación se diluye la pasta resultante hasta un volumen total de 9 litros. Una vez se ha medido con precisión su consistencia, se saca la cantidad necesaria de esta pasta con el fin de obtener finalmente una hoja que tiene un gramaje de 60 g/m².

Seguidamente se introduce la pasta en la tina de la Formette Dynamique, se diluye hasta una consistencia del 0,32 % y se agita de forma moderada con un agitador mecánico, con el fin de homogeneizar la suspensión de fibras.

15 En el modo manual se bombea la pasta hasta el nivel de la tobera con el fin de cebar el circuito.

Se colocan un papel secante y la tela de formación en el recipiente de la centrifuga de la Formette Dynamique antes de iniciar la rotación de dicho recipiente a 900 m/min y de construir el muro de agua. Entonces se introducen en la suspensión fibrosa agitada los diferentes agentes de resistencia en seco, con un tiempo de contacto de 30 segundos para cada polímero. La hoja se fabrica (en modo automático) por 22 vaivenes de la tobera que proyecta la pasta contra el muro de agua. Una vez se ha drenado el agua y se ha terminado la secuencia automática, se retira la tela de formación con la red de fibras formada del recipiente de la Formette Dynamique y se coloca sobre una tabla. Se coloca un papel secante seco por el lado del colchón de fibras húmedas y se comprime una vez con un rodillo. Se da la vuelta al conjunto y se separa cuidadosamente la tela del colchón fibroso. Se coloca un segundo papel secante y se presiona la hoja (entre dos papeles secantes) una vez con una prensa que entrega 4 bares, después se seca sobre un secador plano a 107°C durante 9 min. Seguidamente se retiran los dos papeles secantes y se guarda la hoja en un recinto que tiene humedad y temperatura controladas (50 % de humedad relativa y 23°C) durante una noche. A continuación se evalúan las propiedades de resistencia en seco de todas las hojas obtenidas por este procedimiento.

El reventamiento se mide con un eclatómetro (aparato para medir el reventamiento) Messmer Buchel M 405 (promedio de 14 mediciones).

35 La tracción en seco y/o la energía de tracción absorbida (TEA) se miden en el sentido de la máquina en un aparato de tracción (dinamómetro) Testometric AX (promedio de 5 probetas).

La tracción en húmedo se mide en el sentido de la máquina con un aparato de tracción Testometric AX después de haber impregnado la probeta durante 20 segundos en una celdilla de Finch llena de agua desionizada (promedio de 5 probetas).

En todos los ejemplos que siguen, salvo indicación en sentido contrario, las hojas de papel se realizan según el procedimiento descrito previamente efectuando las adiciones en el orden de introducción que se recoge en las tablas.

45 Los ensayos se realizan con una pasta de pH neutro. Los ensayos anotados con la indicación (inv) corresponden a la presente invención.

Tabla 1. Efecto debido a la adición del "primer agente" de resistencia en seco: la polivinilamina

número de hojas	1er producto	2º producto	3er producto	índice de reventamiento	tracción en seco (km)	TEA en seco (j/m ²)	tracción húmeda (m)
referencia	-	-	-	1,436	3,760	40,24	40
1	C1	A2	-	1,975	4,437	53,51	146
2 (inv)	C1	P1	A2	2,130	4,646	60,01	215
3 (inv)	C1/P1 (mezcla)		A2	2,003	4,530	61,86	225
4	C2	A2	-	1,875	3,973	49,61	286
5 (inv)	C2	P1	A2	2,330	4,620	66,63	591
6 (inv)	C2	P2	A2	2,361	4,591	68,16	493

Dosificación en las hojas 1 y 4: 1er producto = 0,55 %; 2º producto = 0,30 %
 dosificación en las hojas 2, 3, 5, 6: 1er producto = 0,30 %; 2º producto = 0,25 %; 3er producto = 0,30 %

55 En la tabla anterior se demuestra el efecto sorprendente resultante de la utilización de una polivinilamina ("primer agente" de resistencia en seco) asociada con un sistema clásico de dos componentes. Se constata además que una

ES 2 402 054 T3

polivinilamina obtenida por una degradación de Hofmann o por la hidrólisis de la polivinilformamida permite conseguir un nivel idéntico de resistencia en seco.

- 5 Nota: se observa que el polímero C2 tiene un efecto negativo importante en la resistencia húmeda, que conlleva dificultades de proceso, por ejemplo durante la trituración en pasta de la hoja con vista a un reciclaje de los recortes secos (costeros).

Tabla 2. Efecto sinérgico debido al sistema de tres componentes

número de hojas	1er producto	2º producto	3er producto	índice de reventamiento	de tracción en seco (km)	TEA en seco (j/m ²)
referencia	-	-	-	1,436	3,760	40,24
7	C2	-	-	1,800	3,901	42,05
8	P1	-	-	1,470	3,822	41,36
9	C2	P1	-	1,996	3,950	53,03
4	C2	A2	-	1,875	3,973	49,61
1	C1	A2	-	1,975	4,437	53,51
5 (inv)	C2	P1	A2	2,330	4,620	66,63
2 (inv)	C1	P1	A2	2,130	4,646	60,01

- 10 Dosificación en las hojas 7 y 8: 1er producto = 0,55 %;
 dosificación en las hojas 9, 4 y 1: 1er producto = 0,55 %; 2º producto = 0,30 %
 dosificación en las hojas 5 y 2: 1er producto = 0,30 %; 2º producto = 0,25 %; 3er producto = 0,30 %
- 15 Estos resultados ponen claramente de manifiesto que solamente el efecto sinérgico de los 3 agentes de resistencia en seco de la invención permite conseguir los niveles de prestaciones sin igual, que no pueden obtenerse con los sistemas clásicos de 1 ó de 2 componentes.

Tabla 3. Efecto de la dosificación

número de hojas	1er producto	2º producto	3er producto	índice de reventamiento	de tracción en seco (km)	TEA en seco (j/m ²)
referencia	-	-	-	1,436	3,760	40,24
2 (inv)	0,3	0,25	0,3	2,130	4,646	60,01
10 (inv)	0,3	0,17	0,2	2,025	4,486	58,74
11 (inv)	0,3	0,1	0,15	1,997	4,466	56,84
5 (inv)	0,3	0,25	0,3	2,330	4,620	66,63
12 (inv)	0,3	0,17	0,2	2,316	4,585	63,45
13 (inv)	0,3	0,1	0,15	2,327	4,528	62,35
14	0,25	0,3	-	1,908	4,403	55,43

- 25 hojas 2, 10 y 11: 1er producto = C1; 2º producto = P1; 3er producto = A2
 hojas 5, 12 y 13: 1er producto = C2; 2º producto = P1; 3er producto = A2
 hoja 14: 1er producto = P1; 2º producto = A2 (sistema de 2 componentes)
- 30 En la tabla anterior se pone de manifiesto que el sinérgismo entre los 3 productos se despliega incluso cuando las dosificaciones son bajas.
- Las hojas 5 y 13 ponen de manifiesto que la disminución de la dosificación total del 0,85 % al 0,55 % no implica una disminución importante de las prestaciones.
- 35 De igual manera, en las hojas 13 y 14 se pone de manifiesto que para una dosificación total idéntica la combinación de los 3 agentes de la invención permite alcanzar niveles de resistencia en seco claramente superiores a la combinación de polivinilamina + polímero aniónico que, con todo, ya era muy eficaz (véase FR 05.50135).

Tabla 4. Efecto del tipo de polímero aniónico utilizado como resina aniónica

número de hojas	1er producto	2º producto	3er producto	índice de reventamiento	de tracción en seco (km)	TEA en seco (j/m ²)
referencia	-	-	-	1,436	3,760	40,24
15 (inv)	C2	P1	A1	2,247	4,592	65,87
5 (inv)	C2	P1	A2	2,330	4,620	66,63
16 (inv)	C2	P1	A3	2,203	4,498	63,12
17 (inv)	C2	P1	A4	2,191	4,486	63,09

Se pone claramente de manifiesto que la resistencia en seco aumenta más empleando como resina aniónica un polímero ramificado (A2) que empleando un polímero lineal (A1). Se observa igualmente que un polímero anfótero (A3) o un polímero aniónico glioxalado (A4) permiten conseguir el mismo nivel muy satisfactorio de prestaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón o de productos similares, según el cual antes de la formación de dicha hoja se añaden a la suspensión fibrosa, por separado o mezclados, en cualquier orden de introducción, por uno o por varios puntos de inyección, por lo menos tres agentes de resistencia en seco, a saber:
- un primer agente correspondiente a un (co)polímero que tiene una densidad de carga catiónica superior a 1 meq./g que se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa,
 - un segundo agente correspondiente a un (co)polímero orgánico sintético que tiene una densidad de carga catiónica superior a 0,1 meq./g y se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa, dicho segundo agente contiene del 1 al 100 % molar de por lo menos un monómero que tiene carga catiónica, elegido entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME), y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
 - y un tercer agente correspondiente a un (co)polímero que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g y se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 100 g/t y 20000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidades referidas al peso seco de la suspensión fibrosa, dicho tercer agente contiene del 1 al 100 % molar de:
 - por lo menos un monómero aniónico que posea un grupo funcional ácido carboxílico, elegido entre el grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y sus sales,
 - y/o un monómero aniónico que posea un grupo funcional ácido sulfónico, elegido entre el grupo formado por el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el ácido vinilsulfónico, el ácido metalilsulfónico y sus sales,
 - y/o por lo menos un monómero aniónico que posea un grupo funcional ácido fosfónico, caracterizado porque el primer agente posee grupos funcionales amina primaria y o bien corresponde a un producto de degradación de Hofmann de un (co)polímero base formado por:
 - por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
 - y eventualmente:
 - ◊ por lo menos un monómero etilénico catiónico insaturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o los ácidos,
 - ◊ y/o por lo menos un monómero iónico elegido entre el grupo formado por la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo,
 - ◊ y/o por lo menos un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido, elegido por ejemplo entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales,
 - o bien se obtiene por hidrólisis ácida o básica de un copolímero base formado por:
 - por lo menos un monómero no iónico, elegido entre el grupo formado por la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona y el acetato de vinilo,
 - y eventualmente:
 - por lo menos un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o ácidos,
 - y/o por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo,
 - y/o por lo menos un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido, elegido por ejemplo entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalilsulfónico, el ácido vinilsulfónico y sus sales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de la degradación de Hofmann está presente en una concentración superior al 3,5 % y con ventaja superior al 4,5 %.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el (co)polímero base está ramificado.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer agente de resistencia en seco se introduce en la suspensión en una cantidad comprendida entre 500 g/t y 5000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso seco de la suspensión fibrosa.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo agente contiene por lo menos del 0 al 99 % molar de por lo menos un monómero que tiene una carga neutra y/o aniónica.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el segundo agente se ramifica en presencia de un agente ramificador.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente ramificador es el glicolal.

8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el segundo no está glioxalado.
9. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque:
- 5 - los monómeros que tienen carga neutra son monómeros no iónicos elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico,
- 10 - los monómeros aniónicos son los que tienen un grupo funcional ácido carboxílico (elegidos entre el grupo formado por: el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico y sus sales), los que tienen un grupo funcional ácido sulfónico (elegidos entre el grupo formado por: el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS), el ácido vinilsulfónico, el ácido metalilsulfónico y sus sales), los que tienen un grupo funcional ácido fosfónico.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo agente de resistencia en seco se introduce en la suspensión en una cantidad de 500 g/t a 5000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso seco de la suspensión fibrosa.
- 15
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tercer agente contiene del 0 al 99 % molar de por lo menos un monómero que tiene carga neutra y/o catiónica.
- 20
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el tercer agente se ramifica en presencia de un agente ramificador.
- 25
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente ramificador es el glioxal.
14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque:
- los monómeros que tienen una carga neutra son los monómeros no iónicos elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinil-acetamida, la N-vinil-formamida, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico,
- 30 - los monómeros catiónicos se eligen entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME), y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).
- 35
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tercer agente se introduce en la suspensión en una cantidad de 500 g/t a 5000 g/t en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso seco de la suspensión fibrosa.
- 40
16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer agente, el segundo agente y el tercer agente se introducen en la suspensión fibrosa en una cantidad del 0,01 al 2 % en peso de materia activa (polímero), cantidad referida al peso seco de la suspensión fibrosa.