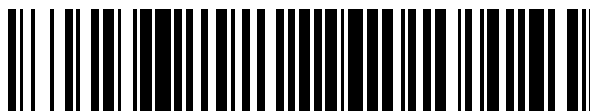


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 239**

51 Int. Cl.:

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 17/17 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10803184 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2513373**

54 Título: **Composición de apresto para papel**

30 Prioridad:

18.12.2009 US 287822 P

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

02.12.2013

73 Titular/es:

**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
500 Hercules Road
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**EHRHARDT, SUSAN, M. y
BOTTORFF, KYLE, J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 432 239 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

Composición de apresto para papel

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a mejoras en el apresto de papel con dispersiones acuosas de dímero de ceteno y la estabilidad de las dispersiones de dímero de ceteno que contienen vinilamina.

Antecedentes de la invención

10 Weisgerber (US 2.961.266) muestra el uso de polivinilamina para mejorar la retención de dímero de ceteno por las fibras de papel, dando lugar a la retención incrementada a un mayor grado de apresto. En su contenido, Weisgerber indicó que la polivinilamina se podría añadir separadamente desde el agente de apresto a la suspensión de pulpa, pero el modo preferido de adición era a la emulsión acuosa de dímero de ceteno justo antes de añadir el dímero de ceteno al sistema de fabricación del papel.

15 Cuando Weisgerber mostró la adición de polivinilamina a la emulsión acuosa de dímero de ceteno justo antes de añadir la emulsión al sistema de fabricación de papel, no le preocupaba la estabilidad a largo plazo de la mezcla. Sin embargo, para emulsiones acuosas de dímero de ceteno que son comercialmente viables, deben ser estables durante periodos prolongados de tiempo. Las emulsiones acuosas de dímero de ceteno deben ser estables tanto física como químicamente. La estabilidad física se refiere a una viscosidad suficientemente estable para que las emulsiones permanezcan bombeables y diluibles hasta ser añadidas al sistema de fabricación de papel. La estabilidad química se refiere a mantener la calidad del dímero de ceteno en la emulsión a un alto nivel hasta que se añada al sistema de fabricación del papel.

20 La estabilidad física de las emulsiones de dímero de ceteno ha sido el tema principal de muchas patentes. Por ejemplo, Edwards, et al. (US 4.861.376) muestra que la combinación de pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular con almidón catiónico, lignosulfonato sódico y sulfato de aluminio aumenta la estabilidad coloidal de las dispersiones de dímero de ceteno en más de cuatro semanas a 32°C. Schmid, et al. (US2008/0041546 A1) también describen composiciones de apresto estables de agentes de apresto reactivos. Las emulsiones de su invención se estabilizan con una mezcla de almidón catiónico con un dispersante aniónico de DS $\geq 0,05$ y un polímero lineal que contiene nitrógeno. Aunque se demuestra la estabilidad física, la estabilidad química no se discute.

30 Las dispersiones estables estabilizadas con almidón de dímero de ceteno son bien conocidas en la industria, véase, por ejemplo, el documento US 4.861.376 de Edwards et al, el documento US 4.964.915 de Blixt, et al. Las mezclas sencillas de estas dispersiones estabilizadas con almidón de dímero de ceteno con polivinilamina comercial dan lugar a productos físicamente inestables que gelifican en pocos minutos. Las mezclas de dispersiones estabilizadas con almidón de dímero de ceteno y polivinilamina, en las que se ha ajustado el pH como se describe en el documento US2008/0041546 A1, son también físicamente inestables, solidificando durante el almacenamiento (véase el Ejemplo 5 del documento US2008/0041546 A1).

Sumario de la invención

35 Se ha encontrado que se pueden preparar dispersiones de dímero de ceteno que contienen polímeros que contienen vinilamina, tal como polivinilamina, que son tanto física como químicamente estables mediante la adición posterior sencilla del polímero que contiene vinilamina a una dispersión de dímero de ceteno con un ajuste de pH apropiado del polímero que contiene vinilamina. Se consiguen mezclas estables usando polímeros que contienen vinilamina, tales como polivinilamina, en los que se ha ajustado el pH por debajo de 3,3. Se ha descubierto también que el envejecimiento de estas composiciones de apresto durante cierto periodo de tiempo antes de la adición al sistema de fabricación de papel puede mejorar la eficiencia del apresto.

45 Se describe una composición de apresto de papel. La composición comprende una dispersión de dímero de ceteno y un polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado que son estables y proporcionan una eficiencia de apresto mejorada en las que el pH del polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado está por debajo de 3,3.

Se describe un método para preparar una composición de apresto estable. El método comprende 1) ajustar el pH de un polímero que contiene vinilamina por debajo de 3,3 y 2) mezclar el polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado con una dispersión de dímero de ceteno.

50 Se describe un método de apresto para papel. El método comprende 1) ajustar el pH de un polímero que contiene vinilamina por debajo de 3,3, 2) mezclar el polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado con una dispersión de dímero de ceteno, 3) mantener la mezcla del polímero que contiene vinilamina y la dispersión de dímero de ceteno durante al menos una hora y 4) aplicar la mezcla del polímero que contiene vinilamina y la dispersión de dímero de ceteno a la suspensión de pulpa en un procedimiento de fabricación de papel o aplicada en la prensa de apresto.

En una realización preferida de la invención, la dispersión de dímero de ceteno es una dispersión de dímero de ceteno estabilizada con almidón.

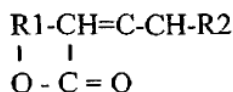
Descripción detallada de la invención

5 Esta invención proporciona composiciones de apresto de papel que comprenden dispersiones de dímero de ceteno y polímero que contiene vinilamina, tal como polivinilamina, que son estables y proporcionan una eficiencia de apresto mejorada. Las composiciones de apresto de papel estables contienen un polímero que contiene vinilamina, un sistema dispersante y un dímero de alquil-ceteno. Estas composiciones de apresto se preparan 1) ajustando el pH del polímero por debajo de 3,3 antes de mezclarlo con la dispersión de dímero de ceteno y luego 2) mezclar el polímero con una dispersión de dímero de ceteno, y 3) opcionalmente envejecer esta mezcla antes de introducirla en el sistema de fabricación de papel para un rendimiento de apresto óptimo. Preferiblemente la dispersión de dímero de ceteno está estabilizada con almidón.

15 Las composiciones de apresto de la presente invención son tanto física como químicamente estables. Para los propósitos de esta patente se dice que una dispersión es físicamente estable si la viscosidad no supera 4g/cm.s durante 4 semanas de almacenamiento a 32°C. Se dice que la dispersión es químicamente estable si la pérdida de calidad no es superior a 10% durante las mismas 4 semanas de almacenamiento a 32°C. La calidad se refiere a la cantidad de dímero de ceteno presente en la formulación de emulsión inicial. El dímero de ceteno puede reaccionar con agua durante un tiempo para formar lo que comúnmente se denomina como la dicetona, que da lugar a una pérdida de calidad. La dicetona no es un agente de apresto efectivo, de manera que resulta deseable mantener esta pérdida a un mínimo.

20 Ejemplos de dicetonas incluyen 16-hentriacontanona, dipentadecil-cetona, palmitona, pentadecil-cetona, 18-pentatriacontanona, di-n-heptadecil-cetona, diheptadecil-cetona, heptadecil-cetona, estearona y sus mezclas.

Se puede usar cualquiera de los dímeros de ceteno conocidos en la técnica en el procedimiento de la presente invención. Los dímeros de ceteno usados como agentes de apresto son dímeros que tienen la fórmula:



25 en la que R1 y R2 son radicales alquilo, que pueden estar saturados o insaturados, que tienen de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente más de 10 átomos de carbono y más preferiblemente de 14 a 16 átomos de carbono. R1 y R2 pueden ser los mismos o diferentes. Estos dímeros de ceteno son bien conocidos, por ejemplo en la Patente de EE.UU. 2.785.067

30 Dímeros de ceteno adecuados incluyen dímeros de decil, dodecil, tetradecil, hexadecil, octadecil, eicosil, docosil, tetracosil-ceteno, así como dímeros de ceteno preparados a partir de ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido miristoleico, ácido isoesteárico y ácido eleosteárico. El dímero de ceteno puede ser una única especie o puede contener una mezcla de especies. Los dímeros de ceteno más preferidos son dímeros de alquil-ceteno preparados a partir de ácidos grasos naturales saturados lineales de C12-C22, ácido oleico, ácido isoesteárico o sus mezclas.

35 Dímeros de ceteno adecuados usados como agentes de apresto son también conocidos como: 4-heptadeciliden-3-hexadecil-2-oxetanona; ácido 2-hexadecil-3-hidroxi-3-eicosenoico, β-lactona (6Cl); dímero de cetilceteno; dímero de hexadecilceteno; dímero de pamtilceteno; 4-heptadeciliden-3-tetradecil-2-oxetanona; 3-hexadecil-4-pentadeciliden-2-oxetanona; 4-pentadeciliden-3-tetradecil-2-oxetanona; dímero de miristilceteno; dímero de tetradecilceteno; 4-(15-metilhexadeciliden)-3-(14-metilpentadecil)-2-oxetanona; dímero de isoestearil-ceteno; 4-(8Z)-8-heptadecen-1-iliden-3-(7Z)-7-hexadecen-1-il-2-oxetanona; 4-(8-heptadeceniliden)-3-(7-hexadecenil)-2-oxetanona; 4-(8Z)-8-heptadeceniliden-3-(7Z)-7-hexadecenil-2-oxetanona (9Cl); dímero de ceteno oleico; y sus mezclas.

45 Las dispersiones estabilizadas con almidón de dímeros de ceteno son bien conocidas en la técnica. Dichas dispersiones comprenden un almidón catiónico, un dispersante aniónico y pueden contener alguna cantidad de sulfato de aluminio o una sal de polialuminio. El almidón catiónico es cualquier almidón soluble en agua que lleva suficientes grupos amino catiónicos para hacer que el almidón esté cargado positivamente en la solución. El grado de sustitución es preferiblemente inferior a 0,05 y más preferiblemente inferior a 0,048 y mayor que 0,042. Los almidones preferidos son almidones de maíz céreos catiónicos con grupos amino cuaternarios como la fuente de la carga, tal como StaLok 169 (comercializado por Tate & Lyle). Dispersantes aniónicos adecuados incluyen lignosulfonatos, poli(naftaleno-sulfonatos) y polímeros que contienen estireno-sulfonato. Se prefiere el lignosulfonato sódico. Se pueden encontrar ejemplos de dichas dispersiones en la Patente de EE.UU. N° 4.964.915 de Blixt et al., la Patente de EE.UU. N° 4.861.376 de Edwards, et al., y la Patente de EE.UU. N° 3.223.544 de Savina.

50 El pH de la emulsión de dímero de ceteno estabilizada con almidón usada en la presente invención está preferiblemente por debajo de 5,0, más preferiblemente por debajo de 4,5 y lo más preferido de 4,3 o inferior.

Técnicamente, el término emulsión se refiere a un sistema de dos fases con gotitas líquidas en un medio líquido continuo, y el término dispersión se refiere a un sistema de dos fases con partículas sólidas en un medio líquido continuo. El estado físico del dímero de alquil-ceteno depende de la temperatura del sistema y de los ácidos grasos usados para preparar el dímero de ceteno; el dímero de alquil-ceteno en agentes de apresto comerciales puede ser líquido o sólido. Como consecuencia, los dos términos se usan indistintamente cuando se refieren a agentes de apresto comerciales en la industria y esta patente.

Estas emulsiones pueden incluir otros aditivos comunes para el apresto de emulsiones tales como biocidas, antiespumantes, etc.

El término "polímeros que contienen vinilamina" se entiende que significa homopolímeros de vinilamina (por ejemplo, polivinilamina o polivinilformamida totalmente hidrolizada), copolímeros de vinilamina con otros comonómeros, polivinilformamida parcialmente hidrolizada, copolímeros de vinilformamida parcialmente hidrolizada, terpolímeros de vinilamina, homo y copolímeros de vinilamina fabricados mediante modificación Hofmann de polímeros de acrilamida. Ejemplos de dichos polímeros se pueden encontrar en la patente de EE.UU. Nº 6.159.340 de Niessner, et al.

El polímero que contiene vinilamina usado en los procedimientos de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en homopolímero de vinilamina (es decir, polivinilamina), copolímeros de vinilamina, terpolímeros de vinilamina, homo y copolímeros de vinilamina fabricados mediante la modificación de Hoffman de polímeros de acrilamida o polímeros que contienen vinilamina químicamente modificados después de la polimerización. El polímero que contiene vinilamina usado en los procedimientos de la presente invención es más preferiblemente polivinilamina.

El peso molecular de los polímeros de la presente invención es importante para su uso como un aditivo de la fabricación de papel. Si el peso molecular es demasiado bajo, el polímero puede tener una pobre retención en la fibra de la pulpa. Si el peso molecular es demasiado alto, el polímero tiende a coagular antes de unirse con la fibra, lo que reduce la efectividad de dicho polímero. El peso molecular (Mw) de los polímeros que contienen vinilamina usados para preparar la presente invención está comprendido en el intervalo de 4.000; 10.000; 20.000; 50.000; 75.000; 100.000; 150.000; ó 200.000 a 400.000; 450.000; 500.000; 600.000; 700.000; 800.000; ó 1.000.000; preferiblemente de 4.000 a 1.000.000 Daltons, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000 Daltons, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 800.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 700.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 75.000 a 600.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 500.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 150.000 a 450.000 Daltons, y lo más preferido en el intervalo de 200.000 a 400.000 Daltons.

El polímero que contiene vinilamina usado en los procedimientos de la presente invención puede ser una polivinilformamida total o parcialmente hidrolizada. El porcentaje de hidrólisis de polivinilformamida, por ejemplo, para generar los polímeros que contienen vinilamina usados para preparar la presente invención está comprendido en el intervalo de 10; 20; 30; 40; ó 50 a 60; 70; 80; 90 ó 100; preferiblemente de 30 a 100%, más preferiblemente de 40 a 100%, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 100%, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 100%, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100%, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 100, lo más preferido en el intervalo de 90 a 100%.

Además de restos de amina primaria, los copolímeros de polivinilformamida parcialmente hidrolizada y vinilamina comprenden típicamente grupos funcionales de amidina aleatoriamente distribuidos. El nivel de funcionalidad de amidina depende de las condiciones de hidrólisis tales como tiempo, temperatura, cantidad cáustica, y otros factores.

Para preparar las composiciones de apresto de esta invención, se debe ajustar en primer lugar el pH del polímero que contiene vinilamina, tal como polivinilamina, a un pH estable por debajo de 3,3. Se prefiere un pH por debajo de 3,0, más preferiblemente por debajo de 2,5 y lo más preferido un pH entre 2,1 y 2,5. El polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado debe ser una solución homogénea transparente. El ajuste de pH se puede hacer usando ácidos minerales u orgánicos. El ácido preferido para este ajuste del pH es el ácido clorhídrico, el cual da lugar a soluciones homogéneas transparentes al pH objeto. El uso de ácido sulfúrico, por ejemplo, da lugar a una solución heterogénea de polivinilamina que no se puede utilizar. Se pueden usar también ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido fórmico). Otros ácidos comercialmente disponibles incluyen ácido metilsulfónico, ácido hidrobromico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

El polímero con el pH ajustado se añade a la dispersión de dímero de alquil-ceteno con una buena agitación a un nivel que consigue el rendimiento de apresto deseado. Se pueden usar niveles de 0,5% a 100% de polímero, basado en el dímero de alquil-ceteno. Se prefieren niveles de 5% a 50% de polímero, basado en el dímero de alquil-ceteno. Niveles más altos de polímero proporcionan niveles más altos de desarrollo de apresto. El pH de emulsión final debe ser inferior a pH 3.

Las composiciones de apresto de esta invención se pueden usar inmediatamente, pero se ha descubierto que para un rendimiento de apresto óptimo las mezclas se pueden conservar o envejecer durante varias horas antes de su

5 uso. El envejecimiento de las composiciones de apresto aumenta de manera significativa la cantidad de apresto desarrollada con una cantidad dada de dímero de alquil-ceteno y polímero, aumentando significativamente la eficiencia del apresto. Se prefiere un tiempo de conservación mínimo, para envejecer la composición, de una hora o tres horas es más preferido. Preferiblemente, el tiempo de conservación es de 3 horas a 8 horas. La composición se puede conservar más de 8 horas. Un tiempo de conservación superior a 8 horas no añade ningún aumento significativo en el rendimiento.

10 Los agentes de apresto preparados mediante esta invención se pueden usar en el apresto interno en el que las dispersiones de apresto se añaden a la suspensión de pulpa en el acabado en húmedo del procedimiento de fabricación de papel, o en el apresto de superficie en el que las dispersiones de apresto se aplican a la prensa de apresto o a la estucadora. Esta invención se puede usar también en una o ambas partes de un sistema de apresto de dos partes. Por ejemplo, una parte se puede mezclar internamente con la pulpa de madera y una segunda parte aplicar en la prensa de apresto, una práctica común en la fabricación de papel.

15 La cantidad de agente de apresto o bien añadida al caldo o aplicada como un apresto superficial es de 0,005 a 5% en peso de agente de apresto reactivo, basado en el contenido seco del caldo, es decir, fibras y carga opcional, y preferiblemente de 0,01 a 1% en peso. La dosis depende principalmente de la calidad de la pulpa o papel que se va a aprestar, del compuesto de apresto usado y del nivel de apresto deseado.

20 Se pueden usar compuestos químicos convencionalmente añadidos al caldo en la producción de papel o cartón, tales como ayudantes de tratamiento (por ejemplo, ayudantes de retención, ayudantes de drenaje, aditivos para el control de contaminantes, etc.) u otros aditivos funcionales (por ejemplo, aditivos de resistencia en húmedo o en seco, colorantes, agentes abrillantadores ópticos, etc.), en combinación con los agentes de apresto de esta invención.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan con el propósito de ilustrar la presente invención. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

25 En los siguientes ejemplos, se hicieron evaluaciones de apresto usando una máquina de fabricación de papel a escala piloto diseñada para simular un Fourdrinier comercial, que incluye preparación del caldo, el refinado y almacenamiento. El caldo es alimentado por gravedad desde la tina de la máquina a un depósito de caldo de nivel constante. Desde allí, el caldo es bombeado a una serie de mezcladores en línea en los que se añaden aditivos de acabado en húmedo, y luego a la bomba de ventilador primaria. El caldo se diluye con agua en la bomba de ventilador hasta un contenido de sólidos de 0,2%. Se podrían hacer adiciones de compuestos químicos adicionales al caldo que entra o que sale de la bomba de ventilador. El caldo se bombeó desde la bomba de ventilador primaria a una bomba de ventilador secundaria, en la que se podrían hacer adiciones de compuestos químicos a la entrada del caldo, luego a un esparcidor de flujo y a la rebanadora, en la que se depositó en el alambre de la Fourdrinier de 30,5 cm de ancho. Inmediatamente después de su deposición sobre el alambre, la lámina se deshidrató en vacío mediante tres cajas de vacío; la consistencia de la capa base era normalmente de 14 a 15%.

30 La lámina húmeda se trasladó desde la capa base a un fieltro de recogida húmedo accionado por un motor. En este punto, el agua se retiró de la lámina y del filtro mediante cajas uhle de vacío accionadas desde una bomba de vacío. La lámina se deshidrató adicionalmente en una prensa recubierta con un único filtro y salió de la sección de prensado con un contenido de sólidos de 38 – 40%.

40 Se hicieron evaluaciones en una materia prima de cartón corrugado reciclado simulada, usando una mezcla de medio reciclado (80%) y papel de periódico viejo (20%) con un refino estándar canadiense de 350 cc con 2,75% de lignosulfonato sódico añadido para simular desechos aniónicos. La dureza y alcalinidad eran 126 ppm y 200 ppm, respectivamente. Los niveles de adición para todos los aditivos se dan en porcentaje en peso basado en el peso seco de la fibra. Se añadió 0,3 % de almidón de maíz hendido catiónico (Sta-Lok 300, Tate & Lyle) al caldo espeso antes de la adición del agente de apresto. No se usaron otros aditivos de acabado en húmedo. La temperatura del caldo se mantuvo a 55°C. El pH de la caja principal se controló a un valor de 7,5 con sosa cáustica.

45 Se conformó una lámina de 171 g/m² y se secó sobre siete latas secadoras hasta una humedad del 7% (temperaturas de la superficie de las latas secadoras a 90°C) y se pasó a través una única línea de contacto de una pila de calandrado de 6 rodillos y 5 líneas de contacto. Se midieron HST y apresto Cobb en cartón envejecido de forma natural en un ambiente CT (50% HR, 25°C) durante un mínimo de 7 días.

50 Emulsión AKD: Agente de apresto Hercon® 100, una emulsión estabilizada con almidón catiónico de dímero de alquil-ceteno (Hercules Incorporated, Wilmington DE). La especificación de pH para este producto es 2,1 – 4,2.

55 Polivinilamina 1: polímero catiónico que se obtuvo mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un grado de hidrólisis nominalmente de 100%. El polímero contiene funcionalidad de vinilamina, amidina y vinilformamida. Disponible de Hercules Incorporated como Hercobond® 6363 (Hercules Incorporated, Wilmington DE).

Polivinilamina 2: polímero catiónico que se obtuvo mediante hidrólisis de poli-N-vinilformamida con un grado de hidrólisis nominalmente de 50%. El polímero contiene funcionalidad de amidina, vinilamina y vinilformamida. Disponible de Hercules Incorporated como Hercobond® 6350 (Hercules Incorporated, Wilmington DE).

Ejemplo 1: El ajuste del pH del polímero a un pH bajo proporciona mezclas estables.

5 Ajuste de pH de resina de polivinilamina:

Se añadió lentamente HCl al 35% a la Polivinilamina 1 con una buena agitación. El pH se controló como la cantidad de HCl añadida. La cantidad de HCl se ajustó como la necesaria para conseguir el PH deseado. Se volvió a comprobar el pH después de varias horas para asegurarse de que el pH era estable. Se ajustó añadiendo ácido adicional o más polímero, si era necesario, para conseguir el pH propuesto.

10 Preparación de la mezcla:

Se añadió lentamente la polivinilamina con el pH ajustado a la emulsión de AKD estabilizada con almidón, mientras se agitaba. Se añadió una cantidad de polivinilamina con el pH ajustado suficiente para proporcionar 12,5% de polímero basado en dímero de alquil-ceteno.

15 Se determinó la estabilidad física y química de estas mezclas según se prepararon y después del envejecimiento durante 2 y 4 semanas en un horno a 32°C. Se usó la viscosidad como una medida de la estabilidad física. La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield a 60 rpm, usando el huso apropiado. La estabilidad química se determinó usando un método de IR para determinar el nivel de dímero de ceteno en las emulsiones.

Tabla 1. Impacto del pH del polímero sobre la estabilidad física o química de la composición de apresto, usando ácido clorhídrico para el ajuste del pH.

pH de PVam ajustado	Estabilidad física			Estabilidad química			Ensayo % de pérdida
	Viscosidad Brookfield, 60 rpm			Ensayo de dímero			
	según se prepara (g/cm·s)	2 semanas a 32°C (g/cm·s)	4 semanas a 32°C (g/cm·s)	según se prepara % en peso	2 semanas a 32°C % en peso	4 semanas a 32°C % en peso	
2,1	0,96	1,3	1,18	10,4	10	9,6	8 %
2,5	0,76	1,08	0,96	10,2	9,6	9,4	8 %
2,9	1,24	1,69	1,69	10,4	10,0	9,5	9 %
3,3	2,6	4,48	4,48	10,6	9,8	9,4	11 %
3,7	3,75	5,22	5,22	10,7	9,80	9,6	10 %
5,0	3,12	gelificado	gelificado	10,9	8,80	--	19%
Sin ajustar	gelificado	..	--	--	--	--	--

20 Claramente, a pH 3,3 y superior las emulsiones que contenían resina de PVAm (“polivinilamina”) mejoraron en viscosidad y estabilidad física perdida. A pH 5 la estabilidad química era pobre. Se prefiere que la PVm se ajuste por debajo de 3,0 antes de combinarla con el dímero de ceteno.

Ejemplo 2: Se pueden usar también ácidos orgánicos para el ajuste del pH.

25 El ajuste del pH de la resina y la preparación de las mezclas fue la misma que para el Ejemplo 1, sustituyendo el ácido fórmico por ácido clorhídrico.

Tabla 2: Impacto del pH del polímero sobre la estabilidad física y química de la composición de apresto, usando ácido fórmico para el ajuste de pH.

pH de PVam ajustado	Estabilidad física			Estabilidad química			Ensayo % de pérdida
	Viscosidad Brookfield, 60 rpm			Ensayo de dímero			
	según se prepara (g/cm·s)	2 semanas a 32°C (g/cm·s)	4 semanas a 32°C (g/cm·s)	según se prepara % en peso	2 semanas a 32°C % en peso	4 semanas a 32°C % en peso	
3,8	1,48	3,47	semigelificado	10,1	9,5	9,0	11 %
2,1	0,76	0,84	0,85	10,6	9,8	9,6	9 %

Como con el ácido clorhídrico, el ajuste de pH a un valor de pH bajo proporcionó estabilidad física.

Se hizo un esfuerzo para ajustar el pH de la resina de PVAm con ácido sulfúrico, pero la resina se transformó en una masa inutilizable, heterogénea, y viscosa por debajo de un pH de aproximadamente 5.

Ejemplo 3: El rendimiento de apresto para la composición de apresto de esta invención es muy superior al de las mezclas preparadas mezclando la resina con el agente de apresto en el punto de adición.

- 5 Se ajustó el pH a 2,1 de una composición de apresto preparada como se describe en el Ejemplo 1 usando polivinilamina 1. Esta composición de apresto se evaluó en una máquina de fabricación de papel piloto como se describió anteriormente después de un envejecimiento de 1 hora, 5 horas y 24 horas. Se comparó el agente de apresto Hercon 100 sin polímero, y con polímero añadido en el punto de adición (T'd at addn pt) en la misma relación de dímero de alquil-ceteno usado en las composiciones de apresto (12,5% basado en el dímero). El apresto se midió usando el Ensayo de Apresto Hércules (Tappi método T 530) y el ensayo Cobb (método Tappi T 441). En el Ensayo de Apresto Hércules los números más altos (tiempos de penetración más largos) indican un rendimiento del apresto mejorado. En el Ensayo Cobb los números más bajos (menos absorción de agua) indican un rendimiento del apresto mejorado. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

15 Tabla 3: El envejecimiento de las composiciones de apresto de esta invención mejora significativamente la eficiencia del apresto.

		HST	20% de TINTA FA	ENSAYO COBB	AGUA
		5 Reps	80% REFL.	2Reps	2 MIN DE REMOJO
	Dímero	Segundos		g/m ²	
	% de adición	Media	Desviación Estándar	Media	Desviación Estándar
Sin PVAm	0,100	3		321	3,54
Sin PVAm	0,200	12		161	7,07
Sin PVAm	0,300	39	1,48	66	2,83
PVAm T'd at addn pt	0,05	2		332	3,54
PVAm T'd at addn pt	0,150	22	1,41	74	1,41
PVAm T'd at addn pt	0,250	165	8,00	35	0,71
Ejemplo 1: envejecido 1 hora	0,050	4		288	4,95
Ejemplo 1: envejecido 1 hora	0,150	60	2,77	34	0,00
Ejemplo 1: envejecido 1 hora	0,250	276	14,30	31	0,00
Ejemplo 1: envejecido 5 horas	0,050	5		269	9,90
Ejemplo 1: envejecido 5 horas	0,150	83	0,58	35	2,12
Ejemplo 1: envejecido 5 horas	0,250	379	19,60	30	0,00
Ejemplo 1: envejecido 24 horas	0,050	5		273	3,54
Ejemplo 1: envejecido 24 horas	0,150	84	2,30	33	0,00
Ejemplo 1: envejecido 24 horas	0,250	383	13,15	30	0,71

Este ejemplo demuestra el rendimiento del apresto mejorado de las composiciones de apresto de esta invención. Como muestra Weisgerber, la adición de PVAm a una emulsión de AKD mejora el rendimiento del apresto; comparar 'Sin PVAm' con 'PVAm T'd at addn pt'. Sin embargo, con las composiciones de apresto envejecidas de esta invención, es posible desarrollar un nivel incluso mayor de apresto con las mismas cantidades de dímero de alquil-ceteno y polímero; comparar 'PVAm T'd at addn pt' con cualquiera de los conjuntos de datos del 'Ejemplo 1'.

Ejemplo 4: Se preparó una composición de apresto usando la polivinilamina 2, como se describe en el Ejemplo 1, ajustando el pH de la polivinilamina a 2,1. Este producto, denominado Ejemplo 4, se comparó con el Ejemplo 1 en

una máquina de fabricación de papel piloto como se describió anteriormente, después de que la composición de apresto hubo envejecido durante varios días. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Se puede usar también polivinilamina con un grado más bajo de hidrólisis en las composiciones de apresto de esta invención.

		HST		ENSAYO COBB	
		5 Reps		2 Reps	
		20% de tinta FA /80% Refl		2 min/AGUA	
Dímero		segundos		g/m ²	
	% de adición	Media	Desviación Estándar	Media	Desviación Estándar
Sin PVAm	0,1	5	0,00	257,0	5,66
Sin PVAm	0,2	15	0,84	129,5	0,71
Sin PVAm	0,3	49	3,29	61,5	2,12
Ejemplo 4	0,05	5	0,00	198,0	8,49
Ejemplo 4	0,15	74	4,51	37,0	2,83
Ejemplo 4	0,25	345	11,90	29,0	1,41
Ejemplo 1	0,05	6	0,00	137,5	2,121
Ejemplo 1	0,15	118	6,89	30,0	0,00
Ejemplo 1	0,25	390	34,15	26,5	0,71

- 5 Ambas polivinilaminas dieron lugar a una mejora sustancial en el apresto, como se refleja tanto en los números de apresto HST más altos como en los números Cobb más bajos.

Ejemplo 5. Relaciones variables de dímero de ceteno a polivinilamina.

- 10 Se prepararon composiciones de apresto como en el Ejemplo 1 variando la relación de polivinilamina a dímero. En todos los casos se usó polivinilamina 1 con el pH ajustado a 2,1 con ácido clorhídrico. Estas composiciones de apresto se evaluaron en la máquina de fabricación de papel piloto descrita anteriormente. Los resultados de los ensayos de apresto en el cartón preparado se enumeran en la Tabla 5.

Tabla 5. El aumento de la cantidad de resina de polivinilamina mejora el rendimiento del apresto

		HST		ENSAYO COBB	
		20% tinta FA		2 min de remojo	
		80% Reflectancia		agua	
% PVAm		Segundos		g/m ²	
Basado en el dímero	% dímero	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
0	0,100	8	1	236	4,95
	0,200	39	2	79	3,54
	0,300	133	3	41	0,71
5	0,050	10	1	158	39,60
	0,150	128	6	33	1,41
	0,250	831	10	32	1,41
10	0,050	7	0	240	2,12

		HST		ENSAYO COBB	
		20% tinta FA		2 min de remojo	
		80% Reflectancia		agua	
% PVAm		Segundos		g/m ²	
Basado en el dímero	% dímero	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
	0,150	152	5	35	2,12
	0,250	966	45	27	0,00
19	0,050	7	0	220	2,83
	0,150	172	4	34	1,41
	0,250	1608	147	31	2,83

Como se demuestra con estos datos, el aumento de la cantidad de polivinilamina en la mezcla mejora el rendimiento del apresto, pero se observan aumentos significativos a niveles bastante bajos de polímero.

Ejemplo 6

5 Se preparó una composición de apresto como se describe en el Ejemplo 1 usando polivinilamina 1 con el pH ajustado a 2,1. Esta composición de apresto se evaluó en una máquina de fabricación de papel comercial después del envejecimiento durante 1 semana. Se comparó con el agente de apresto Hercon 118, el cual es una emulsión transformada de dímero de alquil-ceteno (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Se midió el apresto usando el ensayo Cobb. Los resultados se presentan en la Tabla 6. La composición de apresto de esta invención era capaz de cumplir los objetivos de apresto en un nivel de adición 24% inferior que el del producto de incumbencia.

10 Tabla 6. Las evaluaciones comerciales demuestran mejoras en la eficiencia

	Ritmo de adición AKD, %	Cobb de 2 min, valor medio de g/m ²	Cobb de 30 min, valor medio de g/m ²	% de mejora
Calidad: revestimiento superior blanco 42#				
Herco n 118	0,175	43	107	
Ejemplo 16	0,133	46	113	24,1

Este ejemplo muestra que la cantidad de apresto usada para el material de la invención es aproximadamente un 24% inferior que el material comercial manteniendo mientras el nivel normal para los resultados de Cobb.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de apresto para papel que comprende:
- a) una dispersión de dímero de ceteno, y
 - b) polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado,
- 5 en el que el pH del polímero que contiene la vinilamina con el pH ajustado es inferior a 3,3, y en el que la composición de apresto para papel es estable y proporciona una eficiencia de apresto mejorada.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que el pH del polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado es inferior a 3,0, o inferior a 2,5 o entre 2,1 y 2,5.
- 10 3.- La composición de la reivindicación 1, en la que la dispersión de dímero de ceteno es una dispersión estabilizada con almidón de dímero de ceteno.
- 4.- La composición de la reivindicación 1, en la que el ácido usado para ajustar el pH del polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado comprende ácido clorhídrico.
- 5.- Un método para preparar una composición de apresto estable que comprende:
- 1) ajustar el pH de un polímero que contiene vinilamina por debajo de 3,3 y
- 15 2) mezclar el polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado con una dispersión de dímero de ceteno.
- 6.- El método de la reivindicación 5, en el que la mezcla de polímero que contiene vinilamina y dímero de ceteno es envejecida durante al menos una hora antes de su uso, o durante al menos tres horas antes de su uso.
- 7.- El método de la reivindicación 5, en el que el pH del polímero que contiene vinilamina se ajusta por debajo de 3,0, o por debajo de 2,5, o entre 2,1 y 2,5.
- 20 8.- El método de la reivindicación 5, en el que el dímero de ceteno es un dímero de alquil-ceteno en el que dicho dímero de alquil-ceteno se prepara a partir del grupo que consiste en ácidos grasos naturales saturados lineales de C12-C22, ácido oleico, ácido isoesteárico, o sus mezclas.
- 9.- El método de la reivindicación 5, en el que el polímero que contiene vinilamina comprende polivinilformamida total o parcialmente hidrolizada.
- 25 10.- El método de la reivindicación 9, en el que la polivinilformamida total o parcialmente hidrolizada está de 80 a 100% hidrolizada.
- 11.- El método de la reivindicación 9, en el que la polivinilformamida total o parcialmente hidrolizada está de 90 a 100% hidrolizada.
- 12.- El método de la reivindicación 5, en el que el polímero que contiene vinilamina comprende polivinilamina.
- 30 13.- El método de la reivindicación 5, en el que la dispersión de dímero de ceteno está estabilizada con almidón.
14. Un método de apresto de papel que comprende:
- 1) ajustar el pH de un polímero que contiene vinilamina por debajo de 3,3,
 - 2) mezclar el polímero que contiene vinilamina con el pH ajustado con una dispersión de dímero de ceteno,
 - 3) conservar la mezcla del polímero que contiene vinilamina y la dispersión de dímero de ceteno durante al menos una hora,
- 35 4) aplicar la mezcla del polímero que contiene vinilamina y la dispersión de dímero de ceteno a la suspensión de pulpa o en la prensa de apresto.
15. El método de la reivindicación 14, en el que el pH del polímero que contiene vinilamina se ajusta por debajo de 2,5.