

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 790**

51 Int. Cl.:

D21H 21/18 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

D21H 17/38 (2006.01)

D21H 17/07 (2006.01)

D21H 17/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2006 E 06841293 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1966442**

54 Título: **Sistema de resistencia en seco para la producción de papel y cartón**

30 Prioridad:

22.12.2005 EP 05112788

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:

**COWMAN, JOHN STUART;
FOX, ADRIAN;
DEKOCK, PAUL y
MOTTRAM, ANDREW**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 467 790 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

Sistema de resistencia en seco para la producción de papel y cartón.

La invención inmediata se refiere a polímeros reticulados, basada en la química de las poliamidas, y su uso en la industria del papel y cartón para mejorar la resistencia en seco.

- 5 Se recicla una gran cantidad de papel y cartón de desecho, proporcionando una fuente de materia prima de fibra celulósica para papel. El papel de desecho, que se ha tratado previamente con una resina de resistencia en húmedo, es difícil de descomponer en el procedimiento de reducción a pulpa y no es, por lo tanto, una materia prima viable para fabricación de papel. Por otra parte, la calidad de la fibra en papel de desecho se deteriora, debido a reciclado aumentado, y la resistencia en seco de una lámina de papel se resiente inevitablemente como
10 consecuencia. Ahora hay un deseo de elevar los estándares, asociados a la resistencia en seco, más próximos a los valores conseguidos con fibra virgen. La mayor parte de la fabricación de papel se realiza ahora en condiciones de pH neutro, cuantificadas por valores entre 6,0 y 8,0 y las nuevas tecnologías deben actuar de manera eficaz en estas condiciones.

Técnica anterior

- 15 Los aditivos de resistencia en seco han estado disponibles en la industria del papel durante muchos años. Los polímeros naturales tales como almidón, en su forma natural o modificada de manera química, se han empleado relativamente con éxito debido a su sobreabundancia y bajo coste. Ha habido una tentación de añadir cantidades excesivamente altas de almidón debido a que aunque el coste es bajo, la realización de la resistencia del almidón, por kilogramo seco por tonelada de fibra celulósica, está entre 5 y 10 veces menor que la de un polímero de
20 resistencia en seco, sintético. El almidón, incluso en su forma catiónica, presenta una baja afinidad para fibras de papel y quedan grandes cantidades de material solubilizado en los circuitos de agua de la máquina de papel, donde actúan como nutrientes para las bacterias e interfieren con la afinidad de otros aditivos de fabricación de papel.

- Una de las primeras tecnologías sintéticas para mejorar la resistencia en seco de papel estuvo basada en copolímeros de acrilamida. Hoy en día se usan mucho versiones aniónicas de esta química, normalmente
25 combinadas con un activador catiónico, para ayudar a la adsorción en las fibras de papel. El requisito de dos productos químicos, uno de los cuales puede no contribuir a la resistencia, tiene un coste con frecuencia prohibitivo.

- La tecnología de la poliacrilamida se fomentó por adición de reactividad del aldehído. Se introdujeron poliacrilamidas glioxiladas para mejorar la resistencia por el uso de grupos aldehído reactivos, latentes, que experimentan
30 reticulación interpolímeros durante el secado de la lámina de papel a 80-100°C. La reactividad del glioxal es difícil de controlar y los polímeros continúan aumentando la viscosidad durante el almacenaje, reduciendo la vida útil. La reacción del aldehído es específica del pH y la realización se resiente por encima de pH 6,5. Si la reactividad de estos polímeros es demasiado eficaz, la resistencia en húmedo del papel tratado es demasiado fuerte e interfiere con el procedimiento de reducción de nuevo a pulpa.

- Se han usado con éxito polímeros de poliamidoamina, hechos reaccionar además con epíclorhidrina, en la industria
35 del papel durante muchos años como resinas de resistencia en húmedo. Estos aditivos son muy reactivos, especialmente a valores de pH mayores que 6,0 y temperaturas mayores que 80°C. La reticulación entre cadenas poliméricas tiene lugar en la lámina de papel tratada, disminuyendo la solubilidad de la resina y evitando que el agua rompa la unión hidrógeno interfibras. Es evidente que esta química también proporciona un alto nivel de resistencia en seco pero este hecho es con frecuencia irrelevante si el papel, en forma de desecho pre o post-consumidor, no se puede reducir de nuevo a pulpa.
40

La patente de EE.UU. 6.056.967 y una de sus solicitudes de prioridad, la patente alemana DE 196 21 300 A1, describen polímeros de poliamida obtenidos a partir de productos de reacción de: alquilenodiaminas, polialquilenopoliaminas, poliamidoaminas injertadas con etilenoimina y mezclas de las mismas con agentes reticulantes que tienen al menos dos grupos funcionales.

45 Sumario de la invención

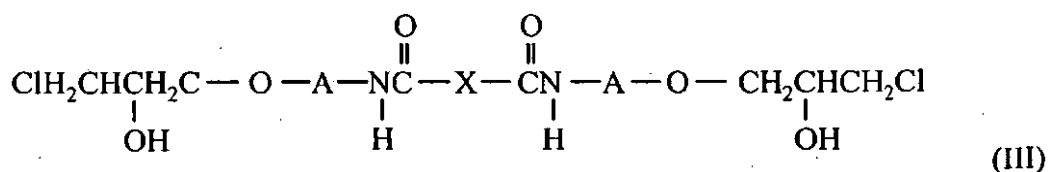
Ahora se ha descubierto que algunas poliamidas reticuladas presentan excelentes propiedades como un sistema de resistencia en seco para la producción de papel y cartón.

- La reacción de una di- o tri-amina primaria con un ácido di- o tricarboxílico proporciona una poliamida con una estructura tri-dimensional, que se hace reaccionar además después, para aumentar su peso molecular, con un
50 compuesto reticulante di- o tri-funcional. El volumen aumentado de la estructura polimérica tri-dimensional es más eficaz para formar puentes en el hueco entre fibras celulósicas, que permite que un número mayor de enlaces de hidrógeno contribuya a la unión interfibras. La reacción del polímero de poliamida con el reticulante está cuidadosamente controlada para eliminar cualquier grupo reactivo libre en el producto final, debido a que se sabe que dicha reactividad contribuye a la resistencia en húmedo, que en muchos casos es indeseable. Las disoluciones
55 poliméricas de poliamida reticuladas, que son predominantemente catiónicas o aniónicas, dependiendo de su

construcción diseñada, se pueden aplicar a una suspensión acuosa de fibras celulósicas, pulverizadas sobre una banda húmeda fibrosa o añadidas a una lámina parcialmente seca en una prensa de encolado o prensa de películas. Las variantes poliméricas catiónicas son autoretenidas y su adsorción sobre fibras celulósicas es independiente del pH. Esta nueva tecnología también proporciona mejoras sinérgicas en la resistencia en seco, cuando se aplican combinaciones de variantes poliméricas catiónicas y aniónicas.

La presente invención procura emplear todas las ventajas de la química de las poliamidas, sin la indeseable reactividad, asociada a resinas de resistencia en húmedo. Los polímeros tri-dimensionales presentan una larga vida útil, un contenido activo del 20%, un pH de 6 -7 y están exentos de AOX.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un polímero reticulado formado por reacción entre una cadena principal polimérica de poliamida (a), con o sin cadenas laterales, que es el producto de reacción de una di- o tri-amina primaria o mezclas de las mismas y un ácido di- o tri- o tetra-carboxílico o mezclas de los mismos y un agente reticulante trifuncional (b), basado en grupos tricloro-, triepoxi- o trivinil-funcionales o un agente reticulante de fórmula (III):



donde A es $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$ y X es benceno o $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$.

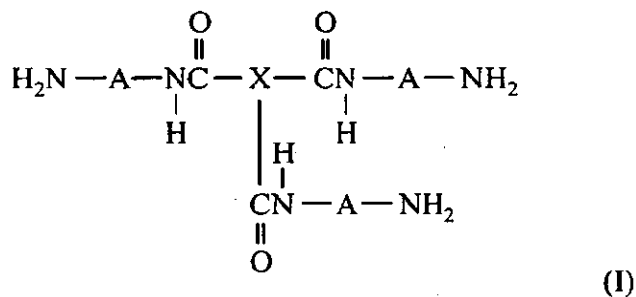
La carga dominante del polímero creado por la reacción de (b) con (a) es catiónica o aniónica.

La di- o tri-amina primaria puede poseer grupos amina secundaria o terciaria dentro de su estructura.

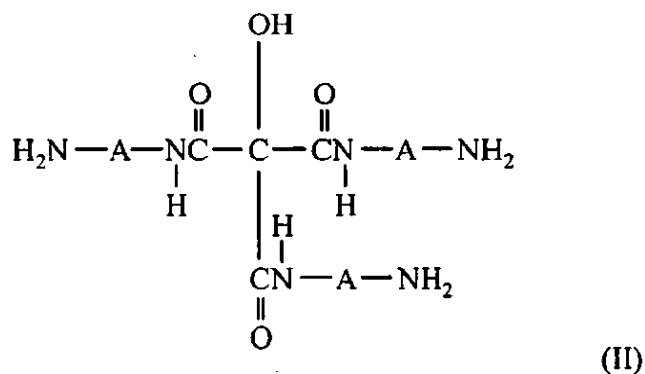
La di-amina primaria se selecciona de: Dietilentriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, etilenodiamina; 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-hexanodiamina, iminobispropilamina, N-metil-bis-(aminopropil)amina, bishexametilenotriamina, 4,4'-metilenodianilina, 1,4-fenilendiamina o 4-aminofenilsulfona.

Se prefiere 4,4'-metilenodianilina o Dietilentriamina.

La tri-amina primaria es preferiblemente tris(2-aminoetil)amina. También se prefieren:



o



donde A es $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$ y X es benceno.

La relación molar de di- a tri-amina primaria en el polímero de cadena principal de poliamida es 1 : 0 a 0,5 : 0,5.

El ácido di-carboxílico se selecciona de ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, maleico, fumárico, itacónico, ftálico, isoftálico, tereftálico y 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

Se prefieren ácido adípico o tereftálico.

- 5 El ácido tri-carboxílico se selecciona de ácido cítrico, 1,2,3-benzenotricarboxílico, 1,2,4-benzenotricarboxílico, 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido nitrilotriacético o N-(2-hidroxietil)-etilenodiamin-triacético.

Se prefieren ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico o nitrilotriacético.

Los ácidos di- y tri-carboxílicos también se pueden usar en la forma de sus correspondientes derivados éster, haluro o anhídrido.

- 10 La relación molar de ácido di- a tri-carboxílico en el polímero de cadena principal de poliamida es 1 : 0 a 0,5 : 0,5.

La relación molar de ácido carboxílico a amina primaria, para la preparación del polímero de poliamida, es de 0,9:1,0 a 1,0 : 0,9:

- 15 El polímero de poliamida, con grupos amina secundaria internos, puede hacerse reaccionar además con cloruro de bencilo, óxido de propileno, óxido de etileno, glicidol o un anhídrido alquénico (C_4 - C_{18})-succínico, formando una cadena principal polimérica predominantemente catiónica con cadenas laterales.

El polímero de poliamida, con grupos amina secundaria internos, pueden hacerse reaccionar además con ácido acrílico, ácido cloroacético, ácido glioxílico o sal sódica de ácido 3-cloro-2-hidroxi-1-propanosulfónico, en presencia de hidróxido de sodio o potasio, formando una cadena principal polimérica predominantemente aniónica a un valor de pH > 6,0.

- 20 El polímero de poliamida, sin grupos amina secundaria internos, puede hacerse reaccionar además con ácido glioxílico en presencia de hidróxido de sodio o potasio, formando una cadena principal polimérica no iónica con cadenas laterales aniónicas.

La relación molar de cadena principal polimérica a componente de cadena lateral es 1 : 0 a 1 : 0,7.

- 25 El compuesto (b) reticulante tri-funcional se puede seleccionar de: tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-2-hidroxi-propanol, tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-sorbitol, tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-1,2,3-propoxi-glicerol, éter triglicídico de glicerol propoxilado, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, N,N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-4-(3-cloro-2-hidroxipropil)-oxianilina, triacrilato de glicerol propoxilado, trimetilolpropano triglicidil éter, trimetacrilato de trimetilolpropano, trifenilolmetano triglicidil éter e isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo).

Se prefieren N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina o éter triglicídico de glicerol propoxilado.

- 30 El polímero de poliamida reticulado se prepara usando una relación de (a) a (b), equivalente a 1 : 0,05 a 1 : 0,7, basada en el peso seco de cada componente.

- 35 Un objeto más de la invención inmediata es una preparación acuosa que comprende el polímero reticulado inmediato, el uso del polímero reticulado inmediato, opcionalmente en la forma de dicha preparación acuosa, como aditivo en el tratamiento de material fibroso celulósico, preferiblemente como un aditivo en la producción de papel o no tejidos.

El polímero reticulado inmediato también se puede usar para mejorar la resistencia en seco y la resistencia en húmedo de papel o no tejidos.

Un objeto más de la invención inmediata es un procedimiento para fabricar papel con resistencia en seco mejorada, que comprende añadir el polímero reticulado inmediato.

- 40 La preparación acuosa del polímero reticulado inmediato se puede aplicar a papel en un punto en que el papel está en forma de suspensión de fibra celulósica, una banda húmeda de fibras celulósicas o una lámina parcialmente seca.

- 45 La preparación acuosa del polímero reticulado inmediato, con una cadena principal predominantemente catiónica, se puede añadir a la suspensión de fibra celulósica a un nivel de adición de 0,05 a 1,0% de polímero seco sobre el peso de fibra seca, más preferiblemente 0,05 a 0,4%.

La preparación acuosa del polímero reticulado inmediato, con una cadena carbonada predominantemente catiónica, aniónica o no iónica, se puede pulverizar por boquillas finas sobre la superficie de una banda celulósica húmeda, en un nivel de adición de 0,05 a 1,0% de polímero seco sobre el peso de fibra seca, más preferiblemente 0,05 a 0,2%.

La preparación acuosa del polímero reticulado inmediato, con una cadena principal predominantemente catiónica, aniónica o no iónica, se puede aplicar a una lámina de papel parcialmente seca en una prensa de encolado o prensa de películas, en un nivel de adición de 0,05 a 1,0% de polímero seco sobre el peso de fibra seca, más preferiblemente 0,05 a 0,15%.

- 5 La preparación acuosa del polímero reticulado inmediato, con una cadena principal predominantemente catiónica, se añade a la suspensión de fibra celulósica y después una segunda preparación acuosa del polímero reticulado inmediato, con una carga predominantemente aniónica, se pulveriza por boquillas finas sobre la superficie de la banda celulósica húmeda, tratada, o se aplica a la lámina de papel tratada, parcialmente seca, en una prensa de encolado o prensa de películas.
- 10 El segundo polímero reticulado se puede formar de una cadena principal predominantemente aniónica, un copolímero de acrilamida y ácido acrílico o metacrílico, guar aniónica, carboximetilcelulosa o resina fenólica aniónica.

El polímero reticulado catiónico se aplica en un nivel de adición de 0,05 a 0,8% de polímero seco sobre el peso de fibra seca, más preferiblemente 0,05 a 0,20% y el polímero reticulado aniónico se aplica en un nivel de adición de 0,05 a 0,7% de polímero seco sobre el peso de fibra seca, más preferiblemente 0,05 a 0,15%.

- 15 Los siguientes ejemplos demostrarán la invención inmediata con más detalle.

Ejemplos

Ejemplo 1 (se refiere a la técnica anterior)

Este ejemplo describe la fabricación de un polímero, usando una cadena principal de poliamidoamina bi-dimensional, que se reticula después con un dicloroderivado bi-dimensional.

- 20 Se mezclaron dietilentriamina (108 g) y agua (25 g) en un matraz de reacción provisto de un agitador, columna de destilación, una sonda de temperatura y una entrada para un gas inerte. Se añadió después ácido adípico (146 g) con agitación. Se calentó gradualmente la mezcla a 170°C, en una corriente constante de gas nitrógeno. El agua original y el agua adicional de la reacción empezó a destilar a alrededor de 120°C y se recogieron en un matraz receptor. Se continuó la agitación a 170°C durante unas 7 horas más, hasta que se hubo detenido la destilación. Se eliminó la fuente de calor y se fijó el aparato de destilación para hervir a reflujo. Se añadió agua (330 g), muy lentamente al principio, para diluir el polímero de la cadena principal y formar una disolución al 40% de baja viscosidad estable (rendimiento de 542 g), a una temperatura de 70 -75°C. El polímero de la cadena principal (542 g) se diluyó después además con agua (450 g) y se reticuló de una manera etapa por etapa, durante un periodo de 12 horas, por la adición gradual de epíclorhidrina (45 g en total). La reacción de reticulación se siguió midiendo la viscosidad de la disolución polimérica y cuando se alcanzó un valor de 150 mPas (Brookfield RVT, husillo 3, velocidad 10,5 rad/s (100 rpm)), no se realizaron adiciones adicionales de epíclorhidrina. La disolución polimérica se enfrió a 40°C y se ajustó el pH a pH 6,0 - 6,5 con ácido sulfúrico al 50% (75 g). El rendimiento (1.496 g) se consiguió añadiendo más agua, dando como resultado una disolución polimérica con un contenido en sólidos de 20%.

- 35 Usando el procedimiento en el ejemplo comparativo 1, se produjeron diversas variaciones de polímeros reticulados, usando diferentes materias primas y relaciones molares. Las preparaciones del ejemplo se acabaron todas para las mismas especificaciones físicas; es decir contenido en sólidos del 20%, un valor de pH de 6,0 - 6,5 y una viscosidad de 200 - 300 mPas (Brookfield RVT, husillo 3, velocidad 10,5 rad/s (100 rpm)). Es una intención evidente de la presente invención proporcionar polímeros acabados sin reticulador reactivo libre, asegurando una larga vida útil, sin aumento en viscosidad y minimizando la contribución de los polímeros de resistencia en seco a la resistencia en húmedo de la lámina de papel. Las preparaciones del ejemplo se resumen en la tabla a continuación (Ejemplos 1 - 40 15).

Tabla 1: Ejemplos 1-15, preparación

Ej.	(Poli)-amina	(Poli)-ácido	Reticulador
comp. 1	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Epíclorhidrina (0,143 moles)
2	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Etilenglicol diglicidil éter (0,172 moles)
3	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Metileno bis-acrilamida (0,23 moles)

(continuación)

Ej.	(Poli)-amina	(Poli)-ácido	Reticulador
4	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,19 moles)
5	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,15 moles)
6	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Sorbitol triglicidil éter (0,12 moles)
7	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Reticulador de fórmula (III) (0,21 moles)
8	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (0,5 moles) + ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (0,32 moles)	Glicerol diglicidil éter (0,12 moles)
9	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (0,5 moles) + ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (0,32 moles)	Glicerol triglicidil éter (0,09 moles)
10	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (0,5 moles) + ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (0,32 moles)	sorbitol triglicidil éter (0,08 moles)
11	Dietilentriamina (1,05 moles)	Ácido adípico (0,5 moles) + ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (0,32 moles)	Reticulador de fórmula (III) (0,11 moles)
12	Dietilentriamina (1,0 mol) + triamina de fórmula (I) (0,32 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,13 moles)
13	Dietilentriamina (1,0 mol) + triamina de fórmula (I) (0,32 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,10 moles)
14	Dietilentriamina (1,0 mol) + triamina de fórmula (I) (0,32 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	sorbitol triglicidil éter (0,095 moles)
15	Dietilentriamina (1,0 mol) + triamina de fórmula (I) (0,32 moles)	Ácido adípico (1,0 mol)	Reticulador de fórmula (III) (0,13 moles)

Las muestras producidas a partir de los ejemplos 1 - 15 se valoraron en un laboratorio de fabricación de papel, para evaluar su realización de resistencia en seco sobre una lámina de papel.

- 5 Se preparó una suspensión de pulpa al 2% en una procesadora de pulpa de laboratorio de 25 litros por adición de 400 g de fibras de madera dura blanqueadas, 19,6 litros de agua de grifo y agitando durante 20 minutos.

- 10 Se puso 1 litro de suspensión de fibras en un contenedor adecuado, con agitador y se añadió la cantidad requerida de polímero de resistencia en seco. Se continuó la agitación a 52 rads (500 rpm) durante 60 segundos. Se usaron niveles de adición de 0,2 y 0,4% (polímero seco en base al peso de fibra seca) de las preparaciones 1 - 16 de ejemplo en los ensayos. Después se tomaron muestras de 200 ml del stock tratado y se conformaron en una hoja de prueba usando el Aparato de Formación de Láminas Estándar Británico. Para cada ensayo, se hicieron 4 hojas de prueba, para obtener un promedio significativo. Las láminas de "control" no contenían polímero de resistencia en seco. Después de formulación desde la cinta sinfín de formación, usando dos hojas de papel secante, se prensaron

después las láminas sobre placas de acero inoxidable a 400 kPa (4,0 bar) durante 4 minutos, colocadas en anillos secos y secadas a 100°C en una estufa durante 30 minutos. Después de acondicionamiento a 50°HR y 23°C durante un periodo mínimo de 12 horas, las láminas estuvieron listas para la valoración de la resistencia, llevada a cabo de la siguiente manera:

5 Resistencia al estallido

Las láminas se sometieron a ensayo de resistencia al estallido en seco (TAPPI Standard T403 OM-91, Resistencia al Estallido de Papel). Los resultados se registraron como un índice de estallido (= valor de estallido en kPa, dividido por el peso de la lámina en gramos por metro cuadrado).

Resistencia a la tracción

- 10 Las láminas se sometieron a ensayo de resistencia a la tracción en húmedo y en seco, evaluada usando una Máquina para ensayos de Tracción Lloyd WRK5. Se cortaron tres tiras de 15 mm de ancho de cada lámina de muestra. Para la medición de la resistencia en seco, se afianzó la tira en las abrazaderas de la Lloyd WRK5 y se empezó el ensayo de tracción. Para la medición de la resistencia en húmedo, se remojó primero la tira en agua desionizada durante 60 segundos. Se eliminó después el agua en exceso y se sometió la tira húmeda al método de ensayo de tracción, descrito anteriormente. Los resultados se registraron como un índice de tracción (= valor de tracción en Newtons, dividido por el peso de la lámina en gramos por metro cuadrado).
- 15

Tabla 2: Ejemplos 1-15. Resultados del ensayo de aplicación.

	Nivel de adición 0,2% (seco)			Nivel de adición 0,4% (seco)		
Ejemplo	Índice de estallido	Índice de tracción	Índice de tracción en húmedo	Índice de estallido	Índice de tracción	Índice de Tracción en húmedo
Control	1,32	0,39	0	1,32	0,39	0
comp. 1	1,47	0,42	0,05	1,58	0,51	0,06
2	1,49	0,43	0,02	1,60	0,50	0,03
3	1,48	0,43	0,02	1,58	0,51	0,02
4	1,50	0,44	0,02	1,61	0,52	0,04
5	1,54	0,48	0,03	1,70	0,54	0,05
6	1,55	0,48	0,04	1,73	0,55	0,06
7	1,51	0,45	0,03	1,68	0,50	0,04
8	1,59	0,49	0,03	1,80	0,58	0,05
9	1,69	0,59	0,04	2,00	0,68	0,07
10	1,71	0,60	0,04	2,09	0,71	0,06
11	1,68	0,57	0,04	1,94	0,66	0,06
12	1,58	0,50	0,03	1,78	0,57	0,05
13	1,66	0,55	0,04	1,92	0,65	0,05
14	1,66	0,56	0,03	1,93	0,65	0,06
15	1,62	0,53	0,04	1,89	0,62	0,04

Interpretación de resultados.

- 20 Los valores del índice registrados durante la valoración de las preparaciones del ejemplo son directamente proporcionales a la resistencia de la lámina de papel. Los valores del índice más altos se atribuyen a polímeros de cadena principal tri-dimensional, que han sido polimerizados además usando una química de reticulación trifuncional. Las preparaciones que representan la técnica anterior, tales como el ejemplo comparativo 1, son

claramente inferiores a la presente invención.

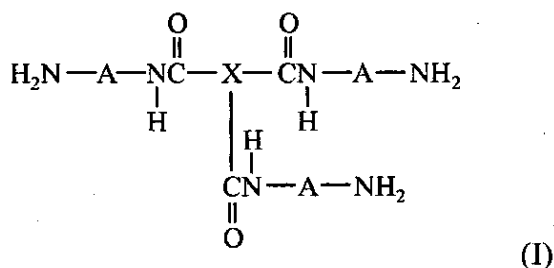
Los valores de tracción en húmedo, como se esperaba, fueron demasiado bajos para afectar adversamente a la aptitud del papel acabado para ser reciclado.

5 0

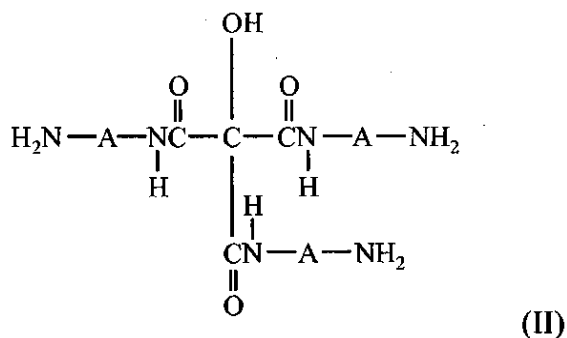
$$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{A}-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})-\text{A}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$$

(III)

2. Un polímero reticulado según la reivindicación 1, en el que la tri-amina primaria es tris(2-aminoetil)amina o



O



3. Un polímero reticulado según la reivindicación 1, en el que el ácido di-carboxílico es ácido adípico o tereftálico.

20 5. Un polímero reticulado según la reivindicación 1, en el que (b) es N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina o éter triglicídico de glicerol propoxilado.

25 7. Un polímero reticulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de poliamida, con

grupos amina secundaria internos, se hace reaccionar además con: ácido acrílico, ácido cloroacético, ácido glioxílico o sal sódica del ácido 3-cloro-2-hidroxi-1-propanosulfónico, en presencia de hidróxido de sodio o potasio, formando una cadena principal polimérica predominantemente aniónica a un valor de pH > 6,0.

- 5 8. Un polímero reticulado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de poliamida, sin grupos amina secundaria internos, se hace reaccionar además con ácido glioxílico en presencia de hidróxido de sodio o potasio, formando una cadena principal polimérica no iónica con cadenas laterales aniónicas.
9. Una preparación acuosa que comprende un polímero reticulado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 10 10. Uso de un polímero reticulado según las reivindicaciones 1 a 8, opcionalmente en forma de una preparación acuosa según la reivindicación 9, como aditivo en el tratamiento de material fibroso celulósico.
11. Un procedimiento para fabricar papel con resistencia en seco mejorada, que comprende añadir un polímero reticulado según las reivindicaciones 1 a 8 o una preparación acuosa según la reivindicación 9.