

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 448**

51 Int. Cl.:

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 103/02 (2006.01)

D21H 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2010 E 10776901 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2496651**

54 Título: **Aplicación superficial de polímeros y mezclas de polímeros para mejorar la resistencia del papel**

30 Prioridad:

06.11.2009 US 258646 P

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

20.07.2015

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Rheinweg 11
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BORKAR, SACHIN y
PUTNAM, MARC C.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 541 448 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

Aplicación superficial de polímeros y mezclas de polímeros para mejorar la resistencia del papel

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a aditivos para papel, aplicados a la superficie, que aportan resistencia, y a un método para preparar estos aditivos. Concretamente, esta invención se refiere a composiciones de polímeros que comprenden una mezcla de polímero de acrilamida, casi neutro, con un polímero catiónico. Junto con el almidón aplicado a la superficie, estos aditivos proporcionan un papel con excelente resistencia al estallido, resistencia a la compresión, y otras propiedades semejantes.

Técnica básica

10 La economía y la necesidad medioambiental están llevando a la industria del papel al uso de fibras recicladas. Entre las ventajas de usar papel reciclado están el ahorro de costes, menos refino, fácil disponibilidad, y sostenibilidad medioambiental. Sin embargo, el aumento del número de pasadas por el proceso de reciclaje hace que las fibras recicladas sean progresivamente más cortas y más rígidas dando como resultado disminuciones en la resistencia de la pasta y también en la resistencia de la unión fibra-fibra. La resistencia es un parámetro integral para el papel de
15 calidad embalaje. Una forma de recuperar la resistencia perdida durante el proceso de reciclaje es a través de más refino pero, en caso de fibras recicladas, el proceso de refino tiene un marco muy limitado. Otro planteamiento es la utilización de productos químicos que aportan resistencia durante el proceso de elaboración del papel. Sin embargo, la interferencia con los aditivos reciclados, la formación uniforme del papel, y la productividad son los factores principales que es necesario tener en cuenta.

20 Los aditivos se añaden a la suspensión de pasta antes de la formación de la hoja para mejorar la facilidad del funcionamiento de la máquina, la productividad, y las propiedades del papel. Estos incluyen aditivos que aportan resistencia en estado húmedo y en estado seco (por ejemplo, poliacrilamidas catiónicas y aniónicas, poliamidas funcionalizadas con epihalohidrina, poli(vinilaminas), adyuvantes de la retención y del drenaje (por ejemplo, alumbre, poli(etileniminas), agentes desespumantes, cargas que controlan las grasas y resinas extraídas de la pasta papelera
25 y engomados. También se añaden diversos agentes de encolado, tales como la colofonia, dímero de alquil-ceteno (AKD), o anhídrido alquil-succínico (ASA) que imparten propiedades hidrófobas.

Los aditivos comunes del extremo húmedo para potenciar la resistencia en seco de la hoja acabada son el almidón y la goma guar. Se ha documentado bien la modificación del almidón para mejorar su comportamiento. La elección y el tipo de almidón para aplicaciones que dan resistencia varían de una región a otra, y depende de su coste y
30 disponibilidad. (Véase, "Starch Products in Paper Coating", R.L. Kearney y H.W. Maurer, Ed. 1990).

Se ha empleado almidón de reticulación para mejorar las propiedades que potencien la resistencia. Por ejemplo, Huang *et al*, describen el uso de compuestos que contienen boro para reticular el almidón durante el proceso de elaboración del papel, que da como resultado propiedades mecánicas y físicas mejoradas (WO 2004/027149 A1). La composición de almidón reticulado comprende un producto de reacción formado haciendo reaccionar una
35 suspensión de almidón con ácido bórico o con borato de cinc durante el proceso de gelatinización.

La Patente de EE.UU. 6.303.000 concedida a Floyd *et al*, describe composiciones de almidón gelatinizado reticuladas con una resina de glioxal, y el uso de la misma en la elaboración del papel. Durante el proceso de gelatinización del almidón, se hace reaccionar el almidón con glioxal bloqueado lo que da como resultado la reticulación del almidón, y esta mezcla se añade a la suspensión de pasta antes de la formación de la hoja. La limitación de estos compuestos concretos de reticulación del almidón es que se puede mejorar la resistencia a la
40 compresión, mientras que tiende a resentirse la resistencia a la perforación.

Los aditivos que aportan resistencia, que se añaden en el extremo húmedo para mejorar la resistencia del papel, especialmente en el papel elaborado a partir de fibras recicladas, incluyen polímeros anfóteros basados en acrilamida y en la tecnología de los coacervados. Un ejemplo de los primeros está descrito en la Patente de EE.UU.
45 5.698.672, expedida a Oguni, que muestra la síntesis de copolímeros anfóteros basados en acrilamida que mejoran el refino de la pasta papelera, la retención, y la resistencia en estado seco del papel soporte corrugado y reciclado. Un ejemplo de la tecnología de los coacervados está descrito en la Patente de EE.UU. 6.294.645. Este sistema del extremo húmedo que aporta resistencia en seco está compuesto de poli(amidoamina)-epiclorhidrina de baja carga y una poliacrilamida aniónica, añadida secuencialmente a la suspensión de pasta.

50 Se ha utilizado poli(vinilamina) como un aditivo que aporta resistencia en estado seco y en estado húmedo, y un adyuvante de la retención y del drenaje en el proceso de elaboración del papel. Debido a la alta densidad de funcionalidad amina, este polímero posee una densidad de carga más alta y, finalmente, tiene un potenciado enlace de hidrógeno entre la fibra de celulosa y la cadena de polímero. Weisgerber *et al*, en la Patente de EE.UU. 2.721.140 describen el uso de la poli(vinilamina) preparada mediante la hidrólisis de la poli(vinil-N-ftalamida), como aditivo que aporta resistencia en estado húmedo en la elaboración del papel. La Patente de EE.UU. 5.961.782
55 expedida a Luu *et al*, describe el uso de poli(vinilamina) para hacer formulaciones adhesivas reticulables que aportan el efecto de plisado. Niessener *et al*, en la Patente de EE.UU. 6.159.340, describen el uso de poli(vinilamina) como

aditivo que aporta resistencia en estado seco y en estado húmedo en la producción de papel y de cartulina. Las Patentes de EE.UU. 4.421.602, 6.616.807 y 6.797.785, describen el uso de poli(vinilaminas) como adyuvantes del drenaje, fluoculantes, y adyuvantes de la retención en el proceso de elaboración del papel.

5 La interferencia con el exceso de residuos aniónicos que se presenta a través del proceso de reciclado unido a la pobre calidad de la fibra, demanda niveles de aditivos significativamente incrementados. Además del alto coste, los aditivos del extremo húmedo alcanzan un comportamiento inalterable, es decir, que más producto químico no proporciona un comportamiento superior. Los profesionales de la elaboración de papel han superado estas limitaciones aplicando aditivos después de la formación del papel. Las técnicas empleadas incluyen la prensa encoladora con una cantidad de cola medida, la prensa encoladora con un baño de cola, el rociado, el aplicador de rodillo, el aplicador de cuchilla, y el aplicador de cuchilla de aire. Los aditivos de encolado superficial o de revestimiento, comúnmente empleados, son emulsiones poliacrílicas, emulsiones de poli(estireno-co-butadieno) con diversos tamaños de partícula, poli(acetato de vinilo) y poli(alcohol vinílico). Debido a que estos aditivos tienen buenas propiedades de formación de películas, se usan habitualmente para impartir una cierta cantidad de resistencia a diversos líquidos. Un ejemplo de este planteamiento se proporciona en la Patente Europea 1.824.937.

15 El aditivo más comúnmente aplicado a la superficie es el almidón. El uso excesivo de almidón puede tener impactos negativos sobre otras propiedades del papel, como el agrietamiento en pliegues, y también la productividad, por ejemplo, realizando un secado con mayor energía. Ya que la aplicación de almidón mediante una prensa encoladora es una operación realizada en la máquina, cualquier problema que interfiera con la operación de la prensa encoladora tiene la posibilidad de interferir con la operación de la toda máquina de papel.

20 La cantidad de almidón que se puede aplicar durante el tratamiento de una hoja de papel con la prensa encoladora (es decir, la recogida de la hoja en estado húmedo) es dependiente de las condiciones de la prensa encoladora, de la viscosidad de la solución de almidón y de la penetración de la solución de almidón en la hoja de papel (documento US 4.191.610 expedido a Prior). La modificación del almidón de la prensa encoladora normalmente introduce funcionalidad a la molécula de almidón, y puede disminuir su viscosidad. La máxima cantidad de almidón modificado que se puede aplicar de forma práctica y económica durante el tratamiento con la prensa encoladora es de aproximadamente 10 g/m², y para el almidón de alta viscosidad, o nativo, o no modificado, el máximo es de 5 g/m². La Patente de EE.UU. 5.242.545 describe que haciendo el tratamiento con la prensa encoladora a temperatura más alta y aumentando la presión lineal de la prensa encoladora, se puede aumentar la carga de almidón hasta 17–20 g/m². Además, el documento WO 2006/027632 A2 muestra que el lignosulfonato, contenido en la corriente residual del licor negro de un proceso habitual de formación de pasta papelera, se puede mezclar con el almidón para disminuir la viscosidad de la solución de la prensa encoladora y permitir la aplicación de un contenido de sólidos más alto sobre el papel durante el tratamiento con la prensa encoladora, ayudando a conservar la energía durante el proceso de secado de la hoja.

35 La Patente de EE.UU. 7.217.316 describe un proceso oxidación de una harina proteínica obtenida a partir de plantas, para producir una composición de revestimiento que mejora la resistencia del papel. Mientras que el comportamiento referente a la resistencia de la composición descrita muestra una eficacia mejorada respecto al almidón o al almidón oxidado, los niveles de la composición de revestimiento descrita para dicho efecto son de 6-12 g/m².

40 La Patente de EE.UU. 5.281.307 expedida a Smigo, describe el uso de un copolímero de alcohol vinílico y vinilamina, reticulado usando glioxal, para la aplicación del extremo seco. La inmersión de papel de filtro Whatman en la solución de polímero y el posterior secado muestra una mejora en las propiedades del papel.

De los aditivos anteriormente mencionados que dan resistencia en el extremo húmedo, muchos han encontrado utilidad en el extremo seco. Aunque los componentes de un sistema que da resistencia en estado húmedo se añaden secuencialmente a una suspensión de pasta, lo cual modera las potenciales incompatibilidades entre los componentes, cada componente de un sistema de aditivos que aporta resistencia aplicado a una superficie necesita estar combinado en una solución estable individual. Como el almidón es casi siempre un componente de un sistema que aporta resistencia en estado seco, se necesitan otros componentes para que la solución exhiba estabilidad cuando esté combinado con almidón, es decir, sin precipitación, sin formación de geles o serios aumentos de la viscosidad. Es de esperar que los productos químicos que liberan glioxal y los polímeros que contienen glioxal van a ser compatibles ya que la activación de sus reticulaciones requiere temperaturas no encontradas hasta la sección de secado de la máquina de papel (Solicitud de Patente de EE.UU. 2005/0161182 A1). En la Solicitud de Patente de EE.UU. 2009/0020249, se describe otro ejemplo de reticulación de aditivos que aportan resistencia en estado seco, mientras que se describe la aplicación superficial de poli(ácido acrílico) con sustancias inorgánicas, por ejemplo óxido de cinc. La Solicitud de Patente de EE.UU. 2005/0287385 describe una composición de revestimiento de látex de estireno-butadieno que proporciona una potenciada resistencia a la compresión cuando se aplica al papel ya formado, sustancialmente seco. La Patente de EE.UU. 7.482.417 describe un agente, que aporta resistencia en seco, aplicado a la superficie, compuesto de copolímero anfótero de acrilamida. Cuando el almidón aplicado a la superficie es aniónico, la combinación con agentes muy catiónicos, que aportan resistencia en seco, por ejemplo la poli(vinilamina), pueden formar un precipitado o un gel.

60

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición estable que aporta resistencia en estado seco y a su aplicación a un sustrato de papel ya formado. Específicamente la composición de revestimiento está compuesta de: componente A, una poli(acrilamida) casi neutra; componente B, un polímero catiónico preparado a partir de monómeros que llevan la funcionalidad amina; y el componente C, almidón. El polímero de acrilamida casi neutro es un copolímero con menos de un 5 por ciento en moles de funcionalidad aniónica o menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad catiónica. El polímero catiónico se prepara a partir de monómeros vinílicos que llevan funcionalidad amina o monómeros vinílicos que contienen funcionalidad amina naciente. El componente de almidón de esta composición puede ser nativo o modificado y obtenido a partir de una diversidad de plantas naturales. También se describe un procedimiento para elaborar papel con una mejorada resistencia en estado seco, que usa la composición de revestimiento.

El componente B se puede preparar a partir de un monómero vinílico o alílico que lleva la funcionalidad amina.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona composiciones que, cuando están aplicadas a un sustrato de papel formado, potencian la resistencia en estado seco de dicho artículo. La composición comprende una mezcla estable de uno o más polímeros, al menos uno de los cuales puede ser un polímero cargado con almidón. Específicamente, la composición contiene componente A, un polímero casi neutro basado en acrilamida; componente B, un polímero catiónico preparado a partir de un monómero que lleva la funcionalidad amina; y componente C, almidón, o bien nativo o derivado.

En una realización preferida, el componente B, polímero catiónico, se prepara a partir de un monómero vinílico que lleva la funcionalidad amina.

Lo que se entiende por un polímero de acrilamida casi neutro es un copolímero de acrilamida que va desde no iónico a ligeramente aniónico o ligeramente catiónico. El polímero contiene menos del 5 por ciento en moles de monómeros aniónicos, preferiblemente menos del 3 por ciento en moles, preferiblemente menos del 2 por ciento en moles, muy preferiblemente menos del 1 por ciento en moles. La cantidad de funcionalidad aniónica en la poli(acrilamida) casi neutra se conoce a partir de la cantidad de monómero añadido durante la polimerización, o mediante el análisis del copolímero o la hidrólisis parcial de la poli(acrilamida). Como alternativa, el polímero casi neutro basado en acrilamida contiene menos del 5 por ciento en moles de monómeros catiónicos, preferiblemente menos del 3 por ciento en moles, preferiblemente menos del 2 por ciento en moles, muy preferiblemente menos del 1 por ciento en moles.

En una realización preferida, el polímero de acrilamida casi neutro es aniónico.

La preparación de homopolímeros y copolímeros basados en acrilamida con monómeros con funcionalidad vinílica es bien conocida por los expertos en la técnica. La polimerización de la acrilamida por radicales, mediante un método que usa un sistema iniciador que genera radicales libres, es bien conocida y está bien documentada. Se prefieren dos clases de iniciadores de la polimerización por radicales comúnmente utilizados para usarlos en la preparación de la composición descrita; iniciadores de disociación térmica homolítica y de oxidación-reducción. La primera categoría incluye iniciadores que contienen grupos azo o peróxido, por ejemplo dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), peróxido de benzoilo, hidroperóxido de terc-butilo, y peróxido de terc-butilo. La última categoría incluye combinaciones de oxidantes (sales de persulfato, peróxidos, y sales de percarbonato) con reductores apropiados, tales como sales ferrosas o de sulfito. Por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 5.543.446 y en la Patente de EE.UU. 6.939.443, se describe un método de obtención de polímeros y copolímeros que contienen acrilamida, de peso molecular y polidispersidad adecuados para usarlos en esta invención. La carga aniónica de la composición descrita en estas referencias es, sin embargo, demasiado grande para ser adecuada para esta invención.

Los polímeros adecuados, casi neutros, basados en acrilamida para el componente A, abarcan un intervalo de pesos moleculares de 5.000 a aproximadamente 500.000 Daltons, preferiblemente de 10.000 a aproximadamente 300.000, preferiblemente de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 300.000 Daltons, preferiblemente de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 150.000 Daltons, preferiblemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 130.000 Daltons.

El polímero casi neutro es un homopolímero basado en acrilamida o un homopolímero de acrilamida parcialmente hidrolizado, o un copolímero con componente aniónico que tiene como mucho el 5 por ciento en moles de funcionalidad aniónica y se elige para prohibir el aumento de la viscosidad o la formación de geles observada cuando diversos agentes muy catiónicos que aportan resistencia en estado seco se combinan con almidón aniónico. Aunque no ha sido aclarado el mecanismo de estabilización, sin querer que esté limitado por la teoría, se propone que ciertos polímeros basados en acrilamida, casi neutros, pueden formar complejos con polímeros catiónicos cuando están en presencia de almidón. Esta formación de complejos puede moderar los enlaces de hidrógeno y las interacciones iónicas entre el polímero catiónico y el almidón aniónico que, de otra forma, conduciría al aumento de la viscosidad. Aunque por parte de los fabricantes de papel, y por separado, se ha empleado la adición de almidón

iónico en el extremo húmedo y de polímero catiónico para mejorar la resistencia en estado seco, las interacciones entre estos materiales que originan el aumento de la viscosidad han limitado su utilización como un sistema del extremo seco, donde las concentraciones de polímero y de almidón son superiores. Esta invención tiene en cuenta el sistema que se va a aplicar en el extremo seco de un proceso de elaboración de papel, proporcionando al fabricante del papel todas las ventajas correspondientes. Además, sin querer que esté limitado por la teoría, se propone que tras el secado, el componente A y el componente B pueden interactuar fuertemente con el componente C debido a que los sólidos han aumentado.

Los polímeros casi neutros, adecuados para esta invención, se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos anteriormente mencionados. Los monómeros neutros, a partir de los cuales se puede preparar el componente A incluyen, pero no se limitan a, acrilamida, (met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, N-isopropil-(met)acrilamida. La acrilamida es el monómero preferido.

Los monómeros aniónicos, a partir de los cuales se puede preparar el componente A incluyen, pero no se limitan a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acriloamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 4-estirenosulfónico, y ácido 4-vinilbenzoico y sus sales. Siendo el ácido acrílico y sus sales, el monómero preferido.

Se pueden usar otros monómeros adecuados que introducen una estructura beneficiosa reticulada en el polímero no iónico, o casi neutro, basado en acrilamida. Estos incluyen, pero no se limitan a, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-(met)acrilamida, etileno-bis-(met)acrilamida, y hexametileno-bis-(met)acrilamida. Estos se pueden usar en una cantidad inferior al 1 por ciento en moles, preferiblemente inferior al 0,3 por ciento en moles.

Los polímeros catiónicos adecuados para el componente B abarcan un intervalo de pesos moleculares de 10.000 a 1.000.000 Daltons, preferiblemente 50.000 a aproximadamente 600.000 Daltons, preferiblemente 50.000 a aproximadamente 400.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de 200.000 a aproximadamente 350.000 Daltons. El grado de carácter catiónico para los polímeros adecuados se puede definir mediante el método de densidad de carga. Las densidades de carga (Mutek) de los polímeros ionizados, en la presente invención, se pueden medir a pH 8,0 usando un método de valoración coloidal. La densidad de carga (meq/g) es la cantidad de carga catiónica por unidad de peso, en miliequivalentes por gramo de sólidos producto. Los polímeros catiónicos de la invención descrita tienen densidades de carga, basándose en los sólidos, en el intervalo de 1,00 a 12,00 meq/g, preferiblemente en el intervalo de 3,50 a 8,50 meq/g, más preferiblemente de 5,50 a 8,50 meq/g.

Los monómeros catiónicos preferidos usados para preparar el componente B, pueden ser monómeros que contienen funcionalidad alilo o vinilo. Estos incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminopropilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)propil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoiloxi)propil]trimetilamonio, N,N-dimetilamino-propil(met)acrilamida, dialquiladialilamina, dialilamina, dialquilalilamina, y alilamina.

Los monómeros no iónicos que incluyen, pero no se limitan a, acrilamida, (met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, y N-isopropil-(met)acrilamida, se pueden copolimerizar con los monómeros catiónicos anteriormente mencionados para proporcionar los polímeros adecuados para el componente B de esta invención.

Más preferiblemente, el componente B es un polímero que contiene vinilamina. Los monómeros usados para preparar los polímeros que contienen vinilamina, componente B, son monómeros que pueden proporcionar carga catiónica tras la hidrólisis total o parcial, sus ejemplos incluyen, pero no se limitan a, N-vinil-formaldehído, N-vinil-acetamida, y vinil-N-ftalimida. Antes de la hidrólisis, el polímero que contiene vinilamina empleado para el componente B, puede ser un copolímero, pero preferiblemente es un homopolímero. El grado de hidrólisis para esta clase de componente B está entre el 20 y el 100%, preferiblemente en el intervalo del 25 al 85% y, muy preferiblemente, en el intervalo del 25 al 70%. Otra clase de polímeros que contienen vinilamina, útiles en esta invención, pueden ser derivados de la transposición de Hofmann de la poliacrilamida como se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de EE.UU. 2008/0196851. Una clase más de polímero que contiene vinilamina, adecuado para su uso en esta invención, está descrita en las Solicitudes de Patente de EE.UU. 2009/0043051 y 2010/0193148. Estos polímeros son poli(vinilamina) sustituida con diversos grupos funcionales catiónicos.

Se pueden usar otros monómeros adecuados que introducen una estructura beneficiosa reticulada en el componente B, polímero catiónico. Estos incluyen, pero no se limitan a, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-(met)acrilamida, etileno-bis-(met)acrilamida, y hexametileno-bis-(met)acrilamida. Se pueden usar en una cantidad inferior al 1 por ciento en moles, preferiblemente inferior al 0,3 por ciento en moles.

El componente C, almidón, se selecciona del grupo consistente en almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de trigo, y almidón de tapioca. Los almidones puede estar sin modificar o modificados de cualquiera de las siguientes maneras, oxidación, degradación enzimática, y cationización.

Los componentes A y B, preferiblemente, se mezclan previamente antes de añadirlos al almidón. La mezcla de componentes A y B se añade, preferiblemente, a una suspensión de almidón previamente cocida o, como

alternativa, se añade antes del proceso de gelatinización. El tipo de almidón preferido para esta invención es el almidón oxidado.

5 Se pueden añadir otros componentes para estabilizar la composición y reducir el aumento de la viscosidad. Los materiales útiles son los agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o neutros, tales como ácidos grasos, alquilfenoles oxietilados, óxidos de alquilamina, sulfosuccinatos de alquilo, lignosulfonato, y sulfatos de alquilo. Ejemplos de algunos componentes útiles modificadores de la viscosidad incluyen urea y sales tales como sulfato de sodio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, y yoduro de potasio.

10 En una realización, la composición que reviste el papel comprende el componente A (una poliacrilamida casi neutra), el componente B (un polímero catiónico); el componente C (almidón), y el componente A es aniónico; la relación de componente A respecto a componente B es de 99:1 a 80:20, preferiblemente de 98:2 a 90:10, en la que la relación de componente A más componente B respecto al almidón es de 1:105 a 1:1, preferiblemente 1:20 a 1:7; en la que el componente B se prepara a partir de un monómero de vinilo o de alilo que lleva funcionalidad amina, preferiblemente vinilo; en la que el peso molecular del componente A es de 30.000 a aproximadamente 300.000 Daltons, preferiblemente de 30.000 a 150.000; en la que el peso molecular del componente B es de 50.000 a aproximadamente 600.000 Daltons, preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 400.000 Daltons, y en la que la viscosidad de la composición es inferior a 1 Pa·s (1000 centipoise), a una temperatura de 60°C, preferiblemente inferior a 0,5 Pa·s (500 centipoise).

20 En esta invención se contempla un procedimiento para elaborar papel con una resistencia en estado seco mejorada. El procedimiento comprende aplicar al papel ya formado la composición de la invención. La composición comprende el componente A, una acrilamida entre aniónica y neutra; el componente B, un polímero catiónico preparado a partir de un monómero que lleva la funcionalidad amina; y el componente C, almidón

En una realización preferida, el componente B se prepara a partir de un monómero de vinilo que lleva funcionalidad amina.

La composición generalmente se aplica en el extremo seco de una máquina para elaborar papel.

25 Esta invención se puede aplicar a cualquiera de las diversas clases de papel que se benefician de una resistencia aumentada que incluyen bolsas, cajas de cartón, papel para copias, cartón para recipientes, medios para plisar, carpetas para ficheros, papel prensa, cartulina, cartón para envasado, para impresión, para escribir, y para publicaciones. Estas clases de papel pueden estar compuestas de cualquiera de las fibras de pasta habituales, incluyendo la pasta desfibrada, Kraft, de sulfato, mecánica, y reciclada. La invención se puede aplicar al papel ya formado mediante cualquier método de tratamiento químico, que incluyen la prensa encoladora con una cantidad de cola medida, la prensa encoladora con un baño de cola, el rociado, el aplicador de rodillo, el aplicador de cuchilla, y el aplicador de cuchilla de aire.

30 En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de cada uno de los componentes empleados A, B, y C se deberá determinar considerando enteramente el comportamiento y la estabilidad de la solución de la composición de revestimiento del papel resultante. La relación de los componentes A:B puede ser de 99:1 a 70:30, preferiblemente de 98:2 a 85:15, e incluso más preferiblemente de 98:2 a 90:10. La cantidad de componente A más componente B respecto al almidón puede estar en una relación de 1:105 a 1:1, preferiblemente de 1:52 a 1:2, y más preferiblemente de 1:20 a 1:7, y preferiblemente 1:15 a 1:7. Los componentes A y B se pueden añadir por separado al almidón, o como en la realización preferida, mezclados previamente a la adición al almidón. La composición acuosa se prepara combinando el componente C y el componente A y el B. Preferiblemente, los dos polímeros se mezclan juntos íntimamente antes de la adición a la solución de almidón diluida y cocida. La cantidad total de aditivo tensioactivo será la mínima cantidad requerida para obtener el comportamiento de resistencia requerido en el papel. Los pesos habituales de revestimiento de polímero y de almidón pueden variar de 1 a 10 gramos, preferiblemente de 2 a 8 gramos, y preferiblemente de 2 a 5 gramos de aditivo por metro cuadrado de papel.

45 Esencial para la función de esta invención es su estabilidad en solución, que hace referencia a la ausencia de precipitados, coagulados, o geles que pueden conducir a la deposición sobre la máquina de papel durante su uso. La composición de revestimiento requiere también una viscosidad tal que pueda ser bombeada a la máquina de papel y ser extendida sobre la superficie del sustrato. La viscosidad preferida de la solución final, bajo las condiciones de uso, está en el intervalo de 0,01 – 1 Pa·s (10 – 1000 cPs), preferiblemente 0,01 – 0,5 Pa·s (10 – 500 cPs), y más preferiblemente entre 0,01 – 0,2 Pa·s (10 – 200 cPs). La temperatura en el punto de aplicación está entre 40 – 80°C, preferiblemente entre 40 y 70°C, y más preferiblemente entre 50 y 65°C. Se prefiere que a 60°C la viscosidad sea inferior a 1 Pa·s (1000 cPs), más preferiblemente inferior a 0,5 Pa·s (500 cPs), más preferiblemente inferior a 0,2 Pa·s (200 cPs).

55 En una realización preferida del procedimiento, el componente B se prepara a partir de un monómero de vinilo o de alilo que lleva la funcionalidad amina, preferiblemente vinilo; el peso molecular del componente A es de 30.000 a aproximadamente 300.000 Daltons, preferiblemente de 30.000 a 150.000; el peso molecular del componente B es de 50.000 a 600.000 Daltons, preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 400.000; y la viscosidad de la

composición es inferior a 1 Pa·s (1000 cPs) a una temperatura de 60°C, preferiblemente inferior a 0,5 Pa·s (500 cPs).

5 Con el fin de acomodar el sistema de elaboración del papel, la composición de revestimiento del papel puede tener su pH ajustado. Esto puede verse afectado por cualquiera de los siguientes compuestos no limitadores: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, hidróxido de amonio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, o hidróxido de potasio.

10 Los siguientes ejemplos explican más la invención, y demuestran que la adición de la composición anteriormente descrita ofrece una significativa mejora de la resistencia en estado seco cuando se aplica a los sustratos de papel. Los ejemplos y datos presentados más adelante ilustran mejor los beneficios de la invención reivindicada y no quiere decir que sean limitadores.

Parte experimental

Procedimiento general para el tratamiento del papel

15 Se añadió una solución consistente en almidón de tapioca modificado y cocido (90°C, 40 minutos) y un producto que aporta resistencia en estado seco a la línea de contacto entre el rodillo de caucho de butilo y un rodillo individual de acero que ejercen entre sí una presión de 276 kPa (40 psi). Se hicieron pasar las hojas de papel a través del baño de cola para proporcionar un revestimiento uniforme. Se hizo pasar dos veces, a través de los rodillos de la prensa encoladora, las hojas con pesos de papel soporte más altos para asegurar una humectación uniforme de la hoja y conseguir la carga de aditivos y de almidón deseada. Las muestras de ensayo se secaron inmediatamente entre el fieltro y el acero de un secador de tipo tambor giratorio bajo condiciones que proporcionan un contenido de humedad final de la hoja del 5 – 7%. Se varió la concentración de almidón y de aditivos que aportan resistencia en estado seco para obtener por parte del papel cada nivel de captación de peso buscado. Se acondicionaron luego las muestras de papel tratado (21°C, 50% de humedad, al menos durante 24 horas) y se sometieron a ensayo.

Ensayos sobre el papel

25 Estallido de Mullen (Mullen (TAPPI T-403): Este ensayo se usó para medir la resistencia al estallido o la resistencia a la perforación de las muestras de papel. Se sujetó de forma segura, con abrazaderas, una muestra de ensayo previamente acondicionada, entre dos anillos metálicos del aparato de ensayo Mullen Modelo C de B.F. Perkins cubriendo completamente el diafragma de caucho. Se sitúa la palanca del embrague en posición hacia adelante para aplicar la presión hidrostática, que expanden un diafragma de caucho hasta que la muestra de papel estalla. Cuando el ejemplar de muestra de ensayo estalla, la palanca se mueve a la posición hacia atrás y se registra la resistencia en lb/in².

35 Ensayo de aplastamiento del anillo (RCT) (TAPPI T-822): Se usó este ensayo para medir la resistencia a la compresión de las muestras de papel. Se utiliza el aparato de ensayo por aplastamiento Lorentzen & Wettre para realizar este ensayo. A partir de muestras tratadas, se cortan tiras de 152,4 mm x 12,7 mm usando un troquel. Se introduce la tira deslizándola en el soporte de muestra que mantiene la muestra en forma de anillo. Se coloca el soporte de la muestra sobre el plato inferior. Se aplica una carga a velocidad constante de 12,5 mm/minuto hasta que falla la muestra, y se registra la carga en lb/6 in (kg/15,24 cm). Se hacen cinco réplicas en cada una de la direcciones, dirección de la máquina y la transversal. El valor final registrado es la media geométrica del valor de la dirección de la máquina y de la transversal.

Ejemplo 1

40 Una caldera de resina encamisada, purgada con nitrógeno, equipada con un agitador mecánico, condensador encamisado de agua, entrada de nitrógeno, termopar y dos aberturas para realizar las adiciones, se cargó con 727 gramos de agua desionizada y una solución al 1% en peso de sulfato cúprico en agua desionizada (la cantidad de sulfato cúprico en la solución de polímero se ajustó para que tuviese 30 ppm de cobre basándose en la acrilamida). El contenido del reactor se desgasificó con nitrógeno durante 1 hora. Las soluciones de monómero y de iniciador se prepararon por separado: una solución de monómero de 500 g de acrilamida (solución acuosa al 50% en peso) y 0,18 g de N,N-metileno-bis-acrilamida (MBA), y una solución de iniciador de 30,0 g de persulfato de amonio (solución al 1% en peso), y 30,0 g de metabisulfato de sodio (solución al 0,83% en peso). Con el contenido del reactor a 65°C, se introdujeron las soluciones de monómero y de iniciador simultáneamente, y por separado, a un reactor durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición, se mantuvo la temperatura a 65°C y se dejó que la reacción continuase durante 2 horas más. Se interrumpió la polimerización enfriando la caldera a 25°C. La viscosidad Brookfield era de 0,697 Pa·s (697 cPs) (unidad LV, eje N° 2, 60 rpm, 25°C, se usó el recipiente de 4 oz (118 cm³) y la viscosidad específica reducida (1% en peso en NH₄Cl) era de 0,74 dl/g. El peso molecular, determinado mediante cromatografía de filtración en gel, era de 71.500 Daltons. Los 1-2 a 1-7 fueron sintetizados, en los que se variaron los equivalentes de iniciador para efectuar un cambio en el peso molecular. Aumentando la concentración del iniciador, se puede disminuir el peso molecular del polímero resultante; una técnica bien conocida por los expertos en la técnica. Estas poliacrilamidas se describen en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de la poliacrilamida (componente A) con diferente arquitectura y peso molecular

Ejemplos	MBA (% en moles)	Viscosidad Brookfiel (cPs)	Viscosidad específica reducida (dl/g)	% Activo	Pm SEC (Daltons)
1-1	0,033	70	0,32	21,36	52.900
1-2	0,033	348	0,58	21,24	110.000
1-3	0,033	697	0,74	21,33	71.500
1-4	0,033	1050	0,94	19,50	170.000
1-5	-	150	0,72	14,90	-
1-6	-	1230	0,84	21,72	78.700
1-7	-	777	0,77	21,09	71.100

Ejemplo 2

- 5 Se realizó todo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió a la alimentación la cantidad de comonomero aniónico, ácido acrílico, mostrado en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra las propiedades del copolímero aniónico de acrilamida resultante.

Tabla 2: Propiedades del copolímero de acrilamida y ácido acrílico

Ejemplos	MBA (% en moles)	Ácido acrílico (% en moles)	Viscosidad Brookfiel (cPs)	Viscosidad específica reducida (dl/g)	% Activo	Pm SEC (Daltons)
2-1	0,033	2	879	0,73	19,38	147.000
2-2	0,033	4	1157	0,81	19,21	166.000

Ejemplo 3

- 10 Se prepararon mezclas de poliacrilamida y poli(vinilamina), o poli(vinilamina) modificada, mezclando las diversas poliacrilamidas de los ejemplos 1 y 2 tanto con poli(vinilamina) como con poli(vinilamina) modificada. En un experimento típico, se cargó un recipiente de 4 oz (118 cm³) con 100 g de la solución de polímero de poliacrilamida (PAM) preparada en el Ejemplo 1 ó 2, a esto se añadió una cantidad de una solución de poli(vinilamina). Estas
- 15 soluciones de poli(vinilamina) (aditivos que afectan al comportamiento del papel Hercobond® 6330 y Hercobond® 6350, que se pueden conseguir de Ashland Incorporated) eran derivados de una poli(N-vinilformamida) hidrolizada usando diversas relaciones molares de hidróxido de sodio (NaOH) con respecto a la N-vinilformamida (VFA), como se muestra en la Tabla 3. El intervalo preferido para la hidrólisis de la poli(N-vinilformamida) es del 20 al 100 por ciento en moles, preferiblemente del 25 al 80 por ciento en moles, y más preferiblemente del 25 al 70 por ciento en moles. La mezcla de polímeros se agitó en un agitador Lab Line® Orbit Environ Shaker, durante 1 hora a 25°C.

20

Tabla 3: Tipo y relación de copolímeros empleados para preparar una mezcla de poli(acrilamida) y poli(vinilamina)

Ejemplos	Componente A		Componente B		
	Designación del PAM	% en peso	Hidrólisis teórica	% en peso	Relación molar VFA:NaOH
3-1	Ejemplo 1-1	95	50%	5	1,0:0,51
3-2	Ejemplo 1-2	95	50%	5	1,0:0,51
3-3	Ejemplo 1-5	99	30%	1	1,0:0,34
3-4	Ejemplo 1-5	98	30%	2	1,0:0,34
3-5	Ejemplo 1-5	95	30%	5	1,0:0,34
3-6	Ejemplo 1-5	90	30%	10	1,0:0,34
3-7	Ejemplo 1-3	95	50%	5	1,0:0,51
3-8	Ejemplo 1-3	95	100%	5	*
3-9	Ejemplo 1-4	95	50%	5	1,0:0,51
3-10	Ejemplo 1-6	98	50%	2	1,0:0,51
3-11	Ejemplo 1-6	95	50%	5	1,0:0,51
3-12	Ejemplo 1-7	95	50%	5	1,0:0,51
3-13	Ejemplo 2-1	95	50%	5	1,0:0,51
3-14	Ejemplo 2-2	95	50%	5	1,0:0,51
3-15	Ejemplo 1-3	99	50%	1	1,0:0,51
3-16	Ejemplo 1-3	98	50%	2	1,0:0,51
3-17	Ejemplo 1-3	99	30%	1	1,0:0,34
3-18	Ejemplo 1-3	98	30%	2	1,0:0,34
3-19	Ejemplo 1-3	95	30%	5	1,0:0,34

*Se hizo reaccionar la poli(vinilamina) del Ejemplo 3-8 con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamonio (Quat) y anhídrido succínico (SA) en una relación molar de 1,0:0,25:0,04 VFA:Quat:SA.

Ejemplo 4

- 5 Se solubilizó almidón ExcelSize® 15 (de Siam Modified Starch Co., Ltd. Pathumthani, Tailandia), un almidón de tapioca modificado, preparando una suspensión acuosa al 15% en peso, y mezclando luego la suspensión a 90°C durante 40 minutos. Se llevó la solución a 60°C y se diluyó con agua a 60°C al 8,25% en peso. Se añadieron diversas cantidades de polímero o de mezcla de polímeros, se mantuvo la temperatura de la solución a 60°C y se determinaron las viscosidades Brookfield (eje 1/100 rpm) a diversos intervalos de tiempo. Los resultados se exponen en la Tabla 4, demostrando que las composiciones de revestimiento de esta invención se pueden llevar a una viscosidad adecuada con agentes modificadores.
- 10

Tabla 4: Efecto del aditivo y su nivel de adición sobre la viscosidad de la solución de almidón

Ejemplo	Muestra	% en peso	Aditivo 2	% en peso	Viscosidad Brookfield (cPs)				
					5 min.	20 min.	40 min.	60 min.	120 min.
4-1	Ej 3-7	0,75	-	-	20,1	20,6	19,1	18,7	20,3
4-2	Ej 3-7	1,50	-	-	1632	1818	1956	2406	2675
4-3	Ej 3-7	1,50	CLS	2,00	15,1	14,4	13,1	13,4	12,5

CLS = lignosulfonato de calcio

Ejemplo 5

5 Utilizando el método de aplicación al papel anteriormente descrito, se evaluó una mezcla de poliacrilamida y poli(vinilamina) para ver su efecto sobre la resistencia de la hoja. Todos los ejemplos, excepto el 5-1, contenían 3 g/m² de ExcelSize 15 en la solución de la prensa encoladora. Como se muestra en la Tabla 5, hacer una mezcla de poli(vinilamina) en poliacrilamida proporciona un significativo aumento en la resistencia respecto a la conseguida por la poliacrilamida sola (Ejemplo comparativo 5-3), por lo que se puede obtener una resistencia superior a un nivel de adición significativamente más bajo. A niveles de adición más altos, el beneficio observado en la resistencia en estado seco puede disminuir, como se muestra en el Ejemplo 5-5.

Tabla 5: Efecto de los aditivos basados en acrilamida sobre la resistencia en estado seco del cartón para forrar. Hoja soporte obtenida de la fábrica de papel JinCang, elaborada usando composición vieja de cartulina corrugada china, peso del soporte = 100 g/m², calibre 188 µm (7,4 mil), ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado.

Ejemplos	Almidón (g/m ²)	Aditivo	Adición (g/m ²)	Datos de resistencia	
				Mullen (kg/cm ²)	RCT (kg/15,24 cm)
5-1 No Almidón	-	-	-	1,33	9,66
5-2	3,00	-	-	1,70	13,20
Comp. 5-3	3,00	1-3	0,50	1,94	15,01
5-4	3,00	3-7	0,15	2,18	15,10
5-5	3,00	3-7	0,30	1,90	13,10

15 Ejemplo 6

Utilizando el método de aplicación al papel anteriormente descrito, se evaluó una mezcla de poliacrilamida y poli(vinilamina) para ver el efecto sobre la resistencia de la hoja, usando la misma hoja soporte que en el Ejemplo 5. Todos los ejemplos, excepto el 6-1, contenían 2,12 g/m² de ExcelSize 15 en la solución de la prensa encoladora. Como se muestra en la Tabla 6A, los mejores resultados se consiguen cuando se usa poliacrilamida de aproximadamente 100.000 Daltons de peso molecular (6-14 a 6-16) como componente A. Otras poliacrilamidas reticuladas, como componente A, proporcionaron una resistencia global que era superior a la obtenida por el componente A que eran poliacrilamidas no reticuladas (6-17 a 6-19); aunque la última proporciona un aumento de la resistencia en estado seco respecto al almidón solo. La Tabla 6B demuestra la ventaja de usar poliacrilamida aniónica como componente A para aumentar la resistencia en estado seco aunque el efecto es habitualmente inferior al obtenido con una poliacrilamida no iónica como componente A.

ES 2 541 448 T3

Tabla 6A: Efecto de la arquitectura, del peso molecular de la poliacrilamida no iónica, y su relación en la mezcla con la poli(vinilamina) sobre la resistencia en estado seco del cartón para forrar reciclado; hoja soporte obtenida de la fábrica de papel JinXin, elaborada usando composición vieja de cartulina corrugada china, peso del soporte = 106 g/m², calibre 160 µm (6,3 mil), ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado.

Ejemplos	Almidón (g/m ²)	Aditivo	Adición (g/m ²)	Datos de resistencia	
				Mullen (kg/cm ²)	RCT (kg/15,24 cm)
6-1 No Almidón	-	-	-	1,51	7,66
6-2	2,12	-	-	1,75	8,66
6-3	2,12	3-7	0,04	1,86	11,02
6-4	2,12	3-7	0,16	2,05	10,48
6-5	2,12	3-8	0,04	2,02	10,34
6-6	2,12	3-8	0,08	2,01	10,48
6-7	2,12	3-8	0,16	2,08	10,30
6-8	2,12	3-1	0,04	1,90	10,21
6-9	2,12	3-1	0,08	2,01	9,75
6-10	2,12	3-1	0,16	2,08	10,21
6-11	2,12	3-2	0,04	2,02	11,02
6-12	2,12	3-2	0,08	1,99	10,21
6-13	2,12	3-2	0,16	2,08	10,30
6-14	2,12	3-9	0,04	2,13	10,07
6-15	2,12	3-9	0,08	2,42	10,34
6-16	2,12	3-9	0,16	2,41	10,25
6-17	2,12	3-12	0,04	2,05	8,98
6-18	2,12	3-12	0,08	2,13	9,16
6-19	2,12	3-12	0,16	2,16	10,52

5

ES 2 541 448 T3

Tabla 6B: Efecto de la arquitectura, del peso molecular de la poliacrilamida aniónica, y su relación en la mezcla con la poli(vinilamina) sobre la resistencia en estado seco del cartón para forrar reciclado; hoja soporte obtenida de la fábrica de papel JinXin, elaborada usando composición vieja de cartulina corrugada china, peso del soporte = 106 g/m², calibre 160 µm (6,3 mil), ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado.

Ejemplos	Almidón (g/m ²)	Aditivo	Adición (g/m ²)	Datos de resistencia	
				Mullen (kg/cm ²)	RCT (kg/15,24 cm))
6-20	2,12	2-2	0,04	2,12	9,07
6-21	2,12	2-2	0,08	2,33	10,25
6-22	2,12	2-2	0,16	2,23	9,80
6-23	2,12	3-14	0,04	2,14	9,71
6-24	2,12	3-14	0,08	2,30	9,62
6-25	2,12	3-14	0,16	2,28	10,61
6-26	2,12	2-1	0,04	2,14	10,16
6-27	2,12	2-1	0,08	2,06	6,98
6-28	2,12	2-1	0,16	1,73	7,53
6-29	2,12	3-13	0,04	1,74	8,52
6-30	2,12	3-13	0,08	1,90	8,62
6-31	2,12	3-13	0,16	1,89	8,07

5

Ejemplo 7

Utilizando el método de aplicación anteriormente descrito, se evaluaron mezclas de componente A, poliacrilamida, y componente B, poli(vinilamina), para ver el efecto sobre la resistencia de la hoja, usando hojas soporte de la fábrica North American. Todos los ejemplos, excepto el 7-1, contenían 4 g/m² de ExcelSize 15 en la solución de la prensa encoladora. En el caso de hojas soporte más fuertes, como las usadas en este ejemplo, la mejora de la resistencia requiere niveles de adición de polímero más altos y el grado de mejora es inferior al observado para la hoja soporte más débil.

10

Tabla 7: Efecto de los aditivos basados en acrilamida sobre la resistencia en estado seco del cartón para forrar reciclado. Hoja soporte obtenida del papel Green Bay Packaging, EE.UU., elaborado usando cartulina vieja corrugada americana; peso del soporte = 198 g/m², calibre 292 µm (11,5 mil), ExcelSize C155 = almidón de tapioca oxidado y ligeramente catiónico.

Ejemplos	Almidón (g/m ²)	Aditivo	Adición (g/m ²)	Datos de resistencia	
				Mullen (kg/cm ²)	RCT (kg/15,24 cm)
7-1 No Almidón		-	-	4,04	44,27
7-2	4,00	-	0,00	5,04	51,98
7-3	4,00	3-15	0,30	5,44	56,06
7-4	4,00	3-15	0,60	5,14	56,29
7-5	4,00	3-16	0,30	4,84	53,93
7-6	4,00	3-16	0,60	5,21	55,29
7-7	4,00	3-7	0,30	5,14	54,07
7-8	4,00	3-17	0,30	4,95	55,52
7-9	4,00	3-17	0,60	5,28	56,97
7-10	4,00	3-18	0,30	5,31	55,20
7-11	4,00	3-18	0,60	5,19	56,29
7-12	4,00	3-19	0,30	5,24	53,75
7-13	4,00	3-19	0,60	5,14	55,42

5

Ejemplo 8

Se prepararon mezclas de poliacrilamida y poli(cloruro de dialil-dimetilamonio) (pDADMAC) (de Ashland Incorporated, Wilmington, Delaware) o poli(alilamina) (de SIGMA-ALCRICH, Milwaukee, Wisconsin) mezclando una poliacrilamida del Ejemplo 1 con cualquiera de los polímeros catiónicos anteriormente mencionados. En un experimento habitual, se cargó un recipiente de 4 oz (118 cm³) con 100 g de solución de poliacrilamida (PAM), seguido de la adición de una solución de polímero catiónico. Se agitó la mezcla de polímeros con una barra de agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 1 hora.

10

Tabla 8: Tipo y relación de copolímeros empleados para preparar una mezcla de poliacrilamida y polímero catiónico.

Ejemplo	Componente A	Componente B	% en peso
8-1	Ejemplo 1-2	p(DADMAC)	5,0
8-2	Ejemplo 1-2	p(DADMAC)	10,0
8-3	Ejemplo 1-2	Poli(aliamina)	5,0
8-4	Ejemplo 1-2	Poli(alilamina)	10,0

15 Ejemplo 9

Utilizando el método de aplicación anteriormente descrito, se evaluó una mezcla de poliacrilamida y diversos polímeros catiónicos para ver el efecto sobre la resistencia de la hoja, usando hojas soporte de la fábrica North American. Todos los ejemplos, excepto el 9-1, contenían 4 g/m² de ExcelSize C155 en la solución de la prensa encoladora. Estos ejemplos demuestran la utilidad de los polímeros catiónicos de inferior coste como componentes de esta invención. Ciertos ejemplos muestran que niveles altos de la composición de revestimiento originan una resistencia disminuida debido al impacto sobre la viscosidad del revestimiento.

20

Tabla 9: Efecto de la mezcla de acrilamida con polímeros catiónicos sobre la resistencia en estado seco del cartón para forrar reciclado. Hoja soporte obtenida del papel Green Bay Packaging, EE.UU., elaborado usando cartulina vieja corrugada americana; peso del soporte = 198 g/m², calibre 292 µm (11,5 mil), ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado.

Ejemplos	Almidón (g/m ²)	Aditivo	Adición (g/m ²)	Datos de resistencia	
				Mullen (kg/cm ²)	RCT (kg/15,24 cm)
9-1 No Starch		-	-	4,33	43,77
9-2	4,00	-	-	5,04	51,98
9-3	4,00	1-2	0,30	5,54	53,16
9-4	4,00	8-1	0,15	5,62	53,98
9-5	4,00	8-1	0,30	5,42	53,93
9-6	4,00	8-1	0,60	5,55	54,43
9-7	4,00	8-3	0,15	6,03	55,24
9-8	4,00	8-3	0,30	5,57	54,16
9-9	4,00	8-3	0,60	5,75	56,38
9-10	4,00	8-2	0,15	5,15	52,34
9-11	4,00	8-2	0,30	5,62	52,66
9-12	4,00	8-2	0,60	5,52	54,66
9-13	4,00	8-4	0,15	5,52	51,85
9-14	4,00	8-4	0,30	5,38	53,02
9-15	4,00	8-4	0,60	5,36	54,79

5

Ejemplo 10

Se prepararon mezclas de poliacrilamida y poli(cloruro de acrilamida-co-[2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio) (Hercobond® 1200) o poli(cloruro de acrilamida-co-ácido acrílico-co[2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio) (Hercobond® 1205) (ambos de Ashland Inc., Wilmington, Delaware) mezclando una poliacrilamida del Ejemplo 1 con cualquiera de los polímeros catiónicos anteriormente mencionados. En un experimento habitual, se cargó un recipiente de 4 oz (118 cm³) con 100 g de solución de poliacrilamida (PAM), seguido de la adición de una solución de polímero catiónico. Se agitó la mezcla de polímeros con una barra de agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 1 hora.

10

Tabla 10:

Ejemplo	Componente A	Componente B	% en peso
10-1	Ejemplo 1-2	Hercobond 1200	5,0
10-2	Ejemplo 1-2	Hercobond 1200	10,0
10-3	Ejemplo 1-2	Hercobond 1205	5,0
10-4	Ejemplo 1-2	Hercobond 1205	10,0

15

Ejemplo 11

Se evaluaron polímeros catiónicos con funcionalidad cuaternaria y polímeros anfóteros con poliácridamida como se describe en el Ejemplo 10, para ver el comportamiento de la resistencia utilizando el método de aplicación al papel anteriormente descrito. Todos los ejemplos, excepto el 11-1, contenían 4 g/m² de ExcelSize 15 en la solución de la prensa encoladora. Estos ejemplos demuestran la utilidad los polímeros catiónicos que contienen funcionalidad amina cuaternaria.

Tabla 11: Efecto de la mezcla de acrilamida con polímeros catiónicos sobre la resistencia en estado seco del cartón para forrar reciclado. Hoja soporte obtenida del papel Green Bay Packaging, EE.UU., elaborado usando cartulina vieja corrugada americana; peso del soporte = 198 g/m², calibre 292 µm (11,5 mil), ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado. .

Ejemplos	Almidón (g/m ²)	Aditivo	Adición (g/m ²)	Datos de resistencia	
				Mullen (lb/in ²)	RCT (kg/15,24 cm)
11-1 No Almidón		-	-	4,33	43,77
11-2	4,00	-	-	5,04	51,98
11-3	4,00	3-7	0,20	5,34	55,02
11-4	4,00	3-7	0,40	5,17	55,47
11-5	4,00	10-1	0,20	5,57	55,33
11-6	4,00	10-1	0,40	5,22	53,11
11-7	4,00	10-2	0,20	5,44	54,34
11-8	4,00	10-2	0,40	5,51	56,15
11-9	4,00	10-3	0,20	5,69	54,84
11-10	4,00	10-3	0,40	5,43	56,65
11-11	4,00	10-4	0,20	5,23	54,93
11-12	4,00	10-4	0,40	5,54	55,25

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:
componente A: una poliacrilamida casi neutra, que es un copolímero con menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad aniónica, o menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad catiónica,
- 5 componente B: un polímero catiónico, y
componente C: almidón.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente B se prepara a partir de un monómero de vinilo o de alilo que lleva la funcionalidad amina.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la relación de componente A respecto a
10 componente B es de 99:1 a 80:20.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la relación de componente A más componente B respecto al almidón es de 1:105 a 1:1.
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente A se prepara a partir de
15 monómeros en los que al menos un monómero se selecciona del grupo consistente en acrilamida, metacrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, N,N-dimetil-(met)acrilamida, y N-isopropil-(met)acrilamida.
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente A se prepara a partir de monómeros en los que al menos un monómero se selecciona del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 4-estirenosulfónico, y ácido 4-vinilbenzoico, y sus sales.
- 20 7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 en la que el componente B se prepara a partir de monómeros en los que al menos un monómero se selecciona del grupo consistente de (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminopropilo, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoioxiamino)propil]-
25 trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoioxiamino)propil]trimetilamonio, N,N-dimetilaminopropil-(met)acrilamida, dialquildialilamina, dialilamina, dialquilalilamina, y alilamina.
8. La composición de revestimiento de la reivindicación 7, en la que el componente B se prepara, además, a partir de al menos un monómero seleccionado del grupo consistente en acrilamida, (met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, y N-isopropil-(met)acrilamida.
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente B comprende el producto
30 hidrolizado de un polímero preparado a partir de al menos un monómero del grupo consistente en N-vinil-formamida, N-vinil-acetamida, y vinil-N-ftalimida.
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente B comprende un polímero que contiene vinilamina.
11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente A está reticulado con un
35 monómero seleccionado del grupo consistente en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-(met)acrilamida, etileno-bis-(met)acrilamida, y hexametileno-bis-(met)acrilamida.
12. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente B está reticulado con un
40 monómero seleccionado del grupo consistente en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-(met)acrilamida, etileno-bis-(met)acrilamida, y hexametileno-bis-(met)acrilamida.
13. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el peso molecular del componente A es de 30.000 a aproximadamente 300.000 Daltons.
14. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el peso molecular del componente B es de
45 50.000 a aproximadamente 600.000 Daltons.
15. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el componente C, almidón, se selecciona del grupo consistente en almidón de maíz modificado o no modificado, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de trigo, y almidón de tapioca.
16. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la viscosidad de la composición es inferior
50 a 1000 mPa·s (centipoise) a una temperatura de 60°C.

17. Una composición de revestimiento de papel que comprende:
- componente A: una poliacrilamida casi neutra, que es un copolímero con menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad aniónica, o menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad catiónica,
- componente B: un polímero catiónico, y
- 5 componente C: almidón, y
- en la que el componente A es aniónico,
- en la que la relación del componente A respecto al componente B es de 99:1 a 80:20,
- en la que la relación de componente A más componente B respecto al almidón es de 1:105 a 1:1,
- en la que el componente B se prepara a partir de un monómero de vinilo o de alilo que lleva funcionalidad amina,
- 10 en la que el peso molecular del componente A es de 30.000 a aproximadamente 300.000 Daltons,
- en la que el peso molecular del componente B es de 50.000 a aproximadamente 600.000 Daltons, y
- en la que la viscosidad de la composición es inferior a 1000 mPa·s (centipoise) a una temperatura de 60°C.
18. Un procedimiento para elaborar papel con resistencia en estado seco mejorada, procedimiento que comprende aplicar al papel ya formado una composición, que comprende:
- 15 Componente A: una poliacrilamida neutra, que es un copolímero con menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad aniónica, o menos del 5 por ciento en moles de funcionalidad catiónica,
- Componente B: un polímero catiónico, y
- Componente C: almidón.
19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el componente B se prepara a partir de un monómero de
- 20 vinilo o de alilo que lleva funcionalidad amina, en la que el peso molecular del componente A es de 30.000 a aproximadamente 300.000 Daltons, en la que el peso molecular del componente B es de 50.000 a aproximadamente 600.000 Daltons, y en la que la viscosidad de la composición es inferior a 1000 mPa·s (centipoise) a una temperatura de 60°C.
20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que el componente B comprende un polímero que contiene
- 25 vinilamina, y en el que el componente A es aniónico.