

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 528**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/45** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

**D21H 17/55** (2006.01)

**D21F 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2013 PCT/FR2013/051406**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009621**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2013 E 13737326 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2870287**

54 Título: **Proceso mejorado de fabricación de papel empleando un polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann**

30 Prioridad:

**09.07.2012 FR 1256575**

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

**22.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HUND, RENÉ y  
AURIANT, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 590 528 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado de fabricación de papel empleando un polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann

- 5 La invención se refiere a un proceso mejorado de fabricación de papel, cartón o similares empleando por lo menos un polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann y que permite aumentar el contenido de cargas en dichos papel y cartón, al tiempo que se conservan propiedades interesantes de resistencia física. Tiene también por objeto los papeles o cartones obtenidos por este proceso.
- 10 Les polímeros obtenidos por degradación de Hofmann son compuestos químicos empleados habitualmente en la industria de la fabricación de papel. Por ejemplo, en el documento WO 2011/015783 se describen sobre todo (co)polímeros catiónicos derivados de acrilamida, obtenidos por una degradación de Hofmann. Estos compuestos se añaden en calidad de agentes de drenaje (ayudantes de desgotaje) a las pastas llamadas diluidas o para mejorar las prestaciones (propiedades) de resistencia en seco, también en el caso de las pastas diluidas.
- 15 La composición de la mayoría de las suspensiones fibrosas utilizadas para la fabricación de papel contiene, como consecuencia de la adición directa o indirecta (por utilización de papeles reciclados), cargas inorgánicas, por ejemplo arcillas, caolines, carbonato de calcio o incluso dióxido de titanio. En la industria, las cargas más utilizadas son los carbonatos de calcio, ya sea en forma molida (se habla de GCC para indicar carbonato cálcico molido o "ground calcium carbonate"), ya sea incluso en forma precipitada (se habla de PCC para indicar carbonato cálcico precipitado o "precipitated calcium carbonate"). En la actualidad y en vista al importante aumento del precio de las fibras papeleras, existe un interés creciente por sustituir, en la hoja, una parte de la fibra por cargas minerales menos costosas.
- 20 De manera clásica se vienen utilizando agentes de retención con el fin de aumentar la retención global de la hoja (FPR: "First Pass Retention"), y sobre todo la retención de las cargas (FPAR: "First Pass Ash Retention"). Desde el punto de vista químico, estos agentes de retención son, por lo general, polímeros de pesos moleculares elevados (es decir, superior a 1 millón de g/mol), por ejemplo los copolímeros de acrilamida. Estos polímeros pueden combinarse con compuestos inorgánicos divididos en micropartículas (bentonita, sílice coloidal).
- 25 Ahora bien, el aumento del porcentaje de cargas, en detrimento de las fibras, con esta tecnología muy generalizada, tiene tendencia a deteriorar las propiedades físicas del papel. La cantidad de cargas incorporadas a la hoja es, pues, limitada debido a las exigencias de resistencia.
- 30 Los agentes de retención empleados de modo tradicional se añaden a la pasta diluida, es decir, a una suspensión fibrosa que contiene del 0,1 al 1,5 % de materia seca. Permiten mejorar la retención de carga, es decir, permiten optimizar la cantidad de carga utilizada. Su rol consiste sobre todo en retener las cargas en el papel y de este modo disminuir la cantidad de cargas evacuadas a las aguas blancas salidas del drenaje de la hoja durante su formación en la tela.
- 35 En el documento WO 2009/036271 se describe un proceso que permite aumentar el contenido de carga en el papel por pre-floculación de la suspensión o "slurry" de cargas (pasta líquida) en presencia de dos floculantes inyectados sucesivamente, y combinados con un agente de retención global añadido en la proximidad de la caja de alimentación (caja de entrada de pasta). Pero, esta técnica continúa siendo difícil de poner en práctica por la multitud de compuestos adicionados en un orden bien definido.
- 40 En los documentos US-2006/0024262 y US-2009/0272506 se describe un tratamiento, en el que se emplea una polivinilamina (PVA) anfótera obtenida por hidrólisis de un copolímero base N-vinilformamida (NVF).
- 45 En el documento US-2012/073774A1 se describe un proceso en el que se realiza la adición de un polímero catiónico y de una suspensión acuosa de agente adhesivo. El polímero catiónico es con preferencia una polivinilamina que puede obtenerse sobre todo por hidrólisis o por una reacción de degradación de Hofmann. Los dos compuestos se integran normalmente en la pasta diluida. Permiten disminuir la adhesión de la hoja de papel a la tela durante el secado.
- 50 Muchos de tales procesos permiten introducir en la hoja un porcentaje de carga ventajoso manteniendo las propiedades físicas en un nivel aceptable, pero tienen sus límites. Existe, pues, demanda de aumentar todavía más la cantidad de cargas pero sin deteriorar las prestaciones físicas del papel.
- 55 El problema que la invención intenta resolver se refiere sobre todo al aumento óptimo de la cantidad de cargas o del porcentaje de cargas dentro de las hojas de papel o los cartones, conservando un nivel satisfactorio de propiedades físicas.
- 60 La presente invención propone un proceso mejorado de fabricación de papel, de cartón y similares, que consiste en la adición a una suspensión fibrosa por lo menos de un polímero obtenido por degradación de Hofmann,
- 65

caracterizado porque el polímero obtenido por degradación de Hofmann es catiónico y se añade antes de la bomba de dilución (bomba de mezcla o "fan pump") de la pasta espesa ("thick stock") con las aguas blancas.

5 De modo más preciso, la presente invención se refiere un proceso de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón y similares, según el cual, en una instalación formada por una bomba de dilución y una caja de alimentación:

- se prepara una suspensión fibrosa celulósica, en la que se introducen con ventaja las cargas, denominada pasta espesa (thick stock);
- se introducen en la pasta espesa las aguas blancas procedentes del drenaje de la hoja;
- 10 - se homogeneiza la mezcla así obtenida con la bomba de dilución (fan pump);
- se transfiere la pasta diluida (thin stock) procedente de la homogeneización a la caja de alimentación;
- se forma la hoja;
- se seca la hoja.

15 Este proceso se caracteriza porque, antes de la homogeneización de la mezcla en la bomba de dilución, es decir, antes de la bomba de dilución, se introduce un copolímero catiónico obtenido por reacción de degradación de Hofmann a las aguas blancas y/o la pasta espesa, y/o la mezcla formada por las aguas blancas y la pasta espesa.

20 Con respecto a la técnica anterior, es muy sorprendente constatar que una versión catiónica del polímero obtenida por degradación de Hofmann, cuando se introduce en el proceso del modo recién mencionado, pueda aportar mejores propiedades que las versiones anfóteras en términos de retención de carga conservando muy buenas propiedades de resistencia física.

25 La presente invención tiene también por objeto los papeles o cartones obtenidos o susceptibles de obtenerse con arreglo a este proceso.

30 Sin asumir ninguna teoría previa, la empresa solicitante considera que el polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann puede desempeñar el rol de activador de afinidades entre las cargas y las fibras, lo que permite que las cargas queden retenidas de manera cuantitativa en la hoja de papel en el momento de la formación de la red papelera. Por lo demás, esta excelente afinidad parece reforzar la cohesión de la estructura de la hoja de papel, aportándole de este modo una resistencia física sin igual en relación con el porcentaje de carga presente en la hoja.

35 Tal como se ha mencionado previamente, en el proceso de la fabricación de papel, cartones o similares, las aguas blancas ("white water") se añaden a la pasta espesa ("thick stock") antes de la bomba de dilución ("fan pump"). Una vez mezclada, la pasta forma una pasta diluida (suspensión diluida, "thin stock") que, al salir de la bomba de dilución, se dirige a la caja de alimentación ("head box"), en la que se forma la hoja húmeda que después se secará. Por lo general está previsto un paso de cizallamiento entre la bomba de dilución y la caja de alimentación: se trata de la "pressure screen" (zaranda a presión o clasificador por presión). Por lo general se añaden las cargas en forma de pasta líquida ("slurry" o suspensión) a la pasta espesa. Sin embargo estas cargas pueden provenir de una materia prima provista de cargas, por ejemplo pastas destintadas, pastas de recortes / de contracollar, etc.

La pasta espesa o suspensión fibrosa espesa contiene por lo general entre el 2 y el 5 % de materia seca.

45 Tal como se ha indicado antes, el polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann puede introducirse en el proceso en la pasta espesa y/o en las aguas blancas y/o en la mezcla de ambos antes de la bomba de dilución.

50 De manera convencional se añaden cargas, sobre todo en forma de suspensión o "slurry", antes de la bomba de dilución. Se añaden a la pasta espesa y/o las aguas blancas y/o la mezcla de ambas y esto puede realizar en una vez o en varias veces. Sin embargo, las cargas se añaden con mayor frecuencia y con ventaja a la pasta espesa.

En un primer modo de realización, el polímero se adiciona en una proximidad inmediata del o de los puntos de introducción de las cargas.

55 En un segundo modo de realización, el polímero catiónico se introduce al mismo tiempo que las cargas. Se introduce con ventaja en este caso en la suspensión o "slurry" de las cargas o durante su preparación.

Cuando se introduce el polímero en las aguas blancas, se introduce con ventaja inmediatamente antes de su mezclado con la pasta espesa.

60 Se entiende por "slurry" de carga una dispersión acuosa que contiene las cargas. Por lo general, una suspensión o "slurry" contiene más del 10% en peso de cargas.

65 El proceso mejorado según la invención puede incluir además la adición a la secuencia papelera de cualquier otro compuesto mineral o polímero natural o sintético, que los expertos conocen bien. Cabe mencionar de modo no

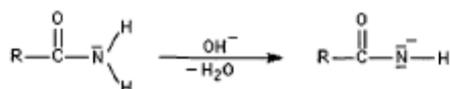
limitante la adición por lo menos de un aditivo elegido entre el grupo formado por los agentes de coagulación [PAC, poli(cloruro de aluminio)], poliDADMAC, poliamina), los agentes de retención (polímeros aniónicos, catiónicos o anfóteros, bentonitas, materiales silíceos), los agentes de resistencia en seco (DSR) ("Dry-Strength Resins") (almidón nativo, almidón catiónico, polivinilamina) o incluso agentes de drenaje (polietilenimina).

5 En un modo particular de realización, el proceso de la invención comprende la adición por lo menos de un polímero catiónico, obtenido por degradación de Hofmann, antes de la bomba de dilución, y por lo menos de un polímero catiónico a base de acrilamida a la pasta diluida, es decir, después de la bomba de dilución. Con preferencia, este polímero catiónico a base de acrilamida presenta un peso molecular superior a 1 millón de g/mol.

10 La cantidad de polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann que se introduce en el proceso de la invención está comprendida entre 50 y 4000 gramos de polímero activo por tonelada de pasta seca (g/t). Con preferencia, la cantidad introducida está comprendida entre 100 g/t y 1000 g/t.

15 La degradación de Hofmann es una reacción descubierta por Hofmann a finales del siglo diecinueve, que permite convertir una amida en una amina primaria por eliminación de un átomo de carbono. El mecanismo de reacción se detalla a continuación.

20 En presencia de una base (sosa), se arranca un protón de la amida.



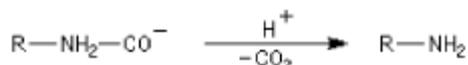
25 El ion amidato reacciona seguidamente con el cloro activo (Cl<sub>2</sub>) del hipoclorito (p.ej. NaClO, que está en equilibrio: 2 NaOH + Cl<sub>2</sub> ↔ NaOCl + NaCl + H<sub>2</sub>O), para generar la N-cloramida. La base (NaOH) arranca un protón de la cloramida, formándose un anión. El anión pierde un ion cloruro para formar un nitreno, que sufre una transposición en isocianato.



30 Por reacción del ion hidróxido con el isocianato se forma un carbamato.



35 Después de la descarboxilación (eliminación de CO<sub>2</sub>) del carbamato se obtiene una amina primaria en forma de sal de ácido.



40 Para convertir la totalidad o una parte de las funciones amida de un (co)polímero de acrilamida en funciones amina, hay 2 factores principales que intervienen (expresados en proporciones molares). Se trata de: - alfa = (hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo / (met)acrilamida) y - beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo / hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo).

45 Los polímeros catiónicos obtenidos por degradación Hofmann empleados en el proceso de la invención se eligen con ventaja entre los polímeros descritos en el documento WO 2011/015783.

50 Se obtienen por degradación de Hofmann de un producto previo de síntesis a base de acrilamida o derivados, también llamado (co)polímero base, modificado previamente por lo menos con un compuesto polifuncional que contiene por lo menos 3 heteroátomos idénticos o diferentes y que, cada uno de ellos, posee por lo menos un hidrogeno móvil.

Los heteroátomos pueden ser: N, S, O, P.

Los compuestos polifuncionales pueden ser sobre todo oligómeros, polímeros o cadenas carbonadas que contengan por lo menos tres átomos de carbono.

5 En un modo ventajoso de realización, el compuesto polifuncional puede elegirse entre el grupo formado por las polietileniminas (PEI), las poliaminas (primarias o secundarias), las polialilaminas, las poliamina-amidas (PAA), los politioles, los polialcoholes, las poliamidas de epíclorhidrina (PAE) y sus mezclas.

10 En un modo preferido, el compuesto polifuncional incorporado puede ser la polietilenimina (PEI) o una poliamina-amida (PAA).

En la práctica, el polímero obtenido por la reacción de Hofmann podrá ser ramificado, por el hecho de que el polímero base presenta una ramificación. En otros términos, el carácter ramificado del copolímero base es lo que conferirá un carácter ramificado al polímero final.

15 En un modo preferido de realización, el polímero se obtiene por una reacción de degradación de Hofmann en presencia, en calidad de hipohalogenuro, de un hipoclorito alcalino, con ventaja el hipoclorito sódico.

20 Según otra característica, el coeficiente alfa hipohalogenuro/monómero no iónico (expresados en relaciones molares) empleado para la obtención del polímeros de la invención es superior a 0,3, incluso a 0,5 y estará comprendido con ventaja entre 0,8 y 1, ambos incluidos.

Según otra característica, el producto de la degradación de Hofmann se obtiene en una concentración superior al 4 % en peso, con preferencia superior al 5 %, con ventaja superior al 7 %.

25 Además, el copolímero de la invención puede presentar una densidad de carga catiónica con preferencia superior a 2 meq./g y con ventaja superior a 5 meq./g.

El polímero empleado en el proceso de la invención se obtiene con ventaja por una reacción de degradación de Hofmann de un copolímero base, que contiene:

30 - por lo menos un 5 % molar de un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida y/o el acrilonitrilo, con preferencia la acrilamida,  
 - por lo menos un 0,001 % molar de por lo menos un compuesto polifuncional adicional elegido entre el grupo formado por la polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, politioles, con ventaja polietilenimina,  
 35 - opcionalmente por lo menos:

\* un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido con preferencia entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos. Cabe mencionar en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropil-trimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),

40 \* y/o un monómero no iónico elegido con preferencia entre el grupo formado por la N-vinilacetamida, N-vinilformamida, la N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo.

Con ventaja, el polímero base está ramificado y constituye con preferencia los tres tipos de compuestos siguientes:

45 - acrilamida,  
 - polietilenimina y  
 - por lo menos un co-monómero etilénico catiónico no saturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos, con preferencia el cloruro de dimetildialilamonio.

50 Es importante notar que, en asociación con estos monómeros, es también posible utilizar monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que contienen un grupo hidrófobo. En el momento de su utilización, estos monómeros se emplean en cantidades por lo general inferiores al 20 % molar, con preferencia inferiores al 10 % molar. Pueden elegirse con preferencia entre el grupo formado por los derivados de la acrilamida, por ejemplo las N-alkilacrilamida, tales como la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida así como las N,N-dialquil-acrilamidas, como la N,N-dihexilacrilamida.

60 En un modo preferido de realización, el compuesto previo de síntesis a base de acrilamida o derivados (también llamados polímeros base, que se someten a la degradación de Hofmann) incorpora, en su interior, por lo menos la polietilenimina (PEI);

- el coeficiente alfa hipohalogenuro/monómero no iónico utilizado para la obtención de los polímeros de la invención está comprendido entre 0,8 y 1, ambos incluidos;  
 - el copolímero base es ramificado.

- 5 Se podrá efectuar la ramificación con preferencia durante (o eventualmente después de) la polimerización de copolímero "base", en presencia de un agente ramificador polifuncional y eventualmente de un agente de transferencia. A continuación se facilita una lista no limitante de agentes ramificadores: la metilénbisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el diglicidiléter del etilèneglicol, o los epoxi o cualquier otro medio bien conocido por los expertos que permita la reticulación.
- 10 En la práctica, el agente de ramificación se introduce con ventaja a razón de cinco a cincuenta mil (de 5 a 50000) partes por millón en peso con respecto a la materia activa, con preferencia de 5 a 10000, con ventaja de de 5 a 5000. Con ventaja, el agente de ramificación es la metilénbisacrilamida (MBA).
- 15 La incorporación del compuesto polifuncional adicional al copolímero base puede realizarse en el medio de reacción, antes o durante la polimerización de los monómeros que constituyen el (co)polímero base, o por cualquier otro método de injertado en el copolímero base acabado.
- 20 De manera preferida se mezcla el compuesto polifuncional con un comonómero antes de la polimerización.
- El agente de transferencia puede elegirse sobre todo y de manera no limitante entre el grupo formado por el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico y le mercaptoetanol.
- 25 El copolímero tomado como base de la reacción de degradación de Hofmann no precisa desarrollar un proceso de polimerización especial. Las principales técnicas de polimerización, que los expertos conocen bien, pueden ser utilizadas para ello y son las siguientes: la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) con un posterior paso de destilación (que puede omitirse) y/o un "spray drying" (secado por pulverización) y la polimerización en suspensión o la polimerización en solución, siendo preferidas las dos técnicas mencionadas en último lugar.
- 30 También es posible añadir a la solución de copolímero base, antes o durante la reacción de degradación de Hofmann, ciertos compuestos que son susceptibles de reaccionar con los grupos funcionales isocianato del polímero generados en el curso de la degradación. De manera general, se trata de moléculas que llevan grupos funcionales químicos nucleófilos, por ejemplo los grupos funcionales hidroxilo o amina. A título ilustrativo, los compuestos en cuestión pueden ser, pues, del grupo de los alcoholes, los polioles, las poliaminas, las polietileniminas.
- 35 Puede realizarse también la incorporación de sales de iones catiónicos polivalentes, ya mencionada en el documento de la empresa solicitante WO 2010/061082.
- 40 Tal como se ha dicho antes, la reacción de Hofmann requiere la conversión de los grupos funcionales amida en grupos funcionales amina, en la que intervienen 2 factores principales (expresados en proporciones molares):  
 - alfa = (hipoclorito alcalino y/o alcalinotérreo / (met)acrilamida)  
 - beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo / hipoclorito alcalino y/o alcalinotérreo).
- 45 A partir de una solución de copolímero "base" ya descrito previamente, de una concentración comprendida entre el 10 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 15 y el 25 %, se determina la cantidad molar de grupos funcionales (met)acrilamida totales. Entonces se elige el nivel de degradación alfa deseado, que permite determinar la cantidad seca de hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y a continuación el coeficiente beta, que permite determinar la cantidad seca de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo.
- 50 Se prepara seguidamente una solución de hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérreo y de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo a partir de los datos alfa y beta. Según la invención, los reactivos empleados con preferencia son el hipoclorito sódico (lejía de cloro) y la sosa (hidróxido sódico).
- 55 Con el fin estabilizar los grupos funcionales amina, que se van a generar, se puede añadir eventualmente al reactor que contiene el polímero base un derivado (o eventualmente varios) de amonio cuaternario, como el descrito en la patente JP 57077398 y que los expertos conocen bien, en efecto este tiene como finalidad evitar la reacción de los grupos funcionales amina con los grupos funcionales amida residuales. Se notará además que la adición de estos agentes puede efectuarse por separado, de modo simultáneo, mezclados o no, en cualquier orden de introducción y por uno o por varios puntos de inyección.
- 60 El aumento del carácter catiónico del copolímero base se efectúa durante la degradación dite de Hofmann mediante el uso de un hipohalogenuro de alcalino o alcalinotérreo.
- 65 Además, a pesar de haberse obtenido en solución, los polímeros de la invención pueden proponerse también en forma sólida. En estas condiciones, la forma sólida contiene no solo el polímero, sino también una proporción de sal obtenida a raíz de la reacción de degradación de Hofmann. En la práctica se obtienen entre otros por procesos que

consisten en secar la solución recién mencionada. Las principales técnicas de aislamiento empleadas en este caso son el secado por atomización o pulverización (que consiste en crear una nube de gotitas finas en una corriente de gas caliente durante un período de tiempo controlado), el secado en tambor o cilindro, el secado en lecho fluidizado, etc.

5 La incorporación del polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann se lleva a cabo con los medios convencionales que los expertos ya conocen.

10 El proceso de la invención puede aplicarse a todos los tipos de pasta: pastas de fibras vírgenes (kraft, bisulfito, etc.), de fibras recicladas, pastas destintadas, pastas mecánicas y termomecánicas, etc.

15 En lo tocante a las cargas, se puede tratar de todos los tipos de cargas, que puedan elegirse dentro del grupo formado por las arcillas, los caolines, el carbonato de calcio molido (GCC), el carbonato de calcio precipitado (PCC), el dióxido de titanio y sus mezclas. Las cargas pueden añadirse en diferentes formas, siendo la más habitual la forma de suspensión ("slurry"). Pueden prepararse con o sin dispersante, fuera o en la misma instalación de la fabricación del papel.

20 El polímero catiónico obtenido por degradación de Hofmann podrá obtenerse en las proximidades de la máquina de papel.

Los ejemplos que siguen permiten ilustrar la invención, pero no tienen carácter limitante.

#### Polímero A

25 El polímero catiónico A se obtiene por una reacción de degradación de Hofmann ( $\alpha = 1$ ) de un copolímero base (solución al 20% de copolímero base), de acrilamida (70 % molar) y de cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con un polímero de polietilenimina (del tipo Polymin HM de BASF), con un nivel del 5% en materia activa.

30 Para ello se mezcla la polietilenimina con el monómero de DADMAC y con el MBA en el reactor.

35 Se incorpora la acrilamida en forma de caudal continuo durante 2 h a la mezcla reaccionante mantenida a 85°C. La polimerización se cataliza en presencia de SPS (persulfato sódico) y de MBS (metabisulfito sódico), catalizadores que los expertos conocen bien. El polímero previo así obtenido presenta una viscosidad de 5500 cps (25°C, Brookfield LV3, 12 rpm).

40 La degradación Hofmann propiamente dicha progresa de igual manera que en el ejemplo 1 del documento de la empresa solicitante WO 2010061082, efectuándose una degradación de Hofmann completa. El copolímero catiónico derivado de la acrilamida obtenido de este modo presenta una viscosidad aparente de 35 cps (25°C, Brookfield LVI, 60 rpm) y una concentración del 8,5 % de materia activa.

#### Polímero B

45 El polímero catiónico B se obtiene por una reacción de degradación de Hofmann ( $\alpha = 1$ ) de un copolímero base (20% en materia activa) de acrilamida (60% molar), de ácido acrílico (10% molar) y de cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC) (30% molar) ramificado (MBA: 600 ppm / materia activa) modificado con un polímero de polietilenimina (de tipo Polymin HM de BASF), con un nivel del 5% en materia activa.

50 Para ello se mezclan la polietilenimina, el monómero de DADMAC y el MBA en el reactor.

55 La acrilamida y el ácido acrílico se incorporan por una alimentación continua durante 2 h a la mezcla reaccionante, que se mantiene a 85°C. La polimerización se cataliza con la presencia de SPS y de MBS, catalizadores que los expertos conocen bien. El polímero previo así obtenido presenta una viscosidad de 4500 cps (25°C, Brookfield L V3, 12 rpm).

60 La degradación Hofmann propiamente dicha progresa de igual manera que en el ejemplo 1 del documento de la empresa solicitante WO 2010061082, realizándose una degradación Hofmann completa. El copolímero catiónico derivado de la acrilamida así obtenido presenta una viscosidad aparente de 55 cps (25°C, Brookfield LVI, 60 rpm) y una concentración del 9%.

65 Se comparan estos polímeros con (1) un copolímero en polvo de acrilamida/ADAME MeCl de peso molecular elevado (FO 4190 PG1, de SNF Floerger), un agente de retención estándar y (2) el Luredur PR 8351 de BASF, copolímero anfótero a base de PVA (resultante de la hidrólisis de la NVF), que es la referencia actual en calidad que agente de retención de carga y de conservación de las propiedades DSR.

Proceso de evaluación de la resistencia en seco

Las probetas de papel se generan en una máquina automática dinámica de formación de hoja (“formette dynamique”).

La suspensión (“slurry”) de pasta se prepara por desintegración de la pasta seca con el fin de obtener una concentración final del 3 %.

La cantidad necesaria de pasta se elige de manera que al final se obtenga una hoja de un gramaje de 60 g/m<sup>2</sup>.

Se introduce la pasta concentrada en la cubeta de la máquina automática dinámica de formación de hoja y se agita. Se añade a esta pasta una suspensión (“slurry”) de cargas, que se inyecta de modo simultáneo (pero por separado) con el polímero A, B o con el Luredur PR 8351 de BASF. A continuación se diluye esta pasta hasta una concentración del 0,32 %.

La pasta se bombea de modo manual hasta el nivel de la boquilla, con el fin de cebar el circuito.

Se colocan un secante y la tela de formación en el vaso o recipiente de la máquina automática dinámica de formación de hoja antes de iniciar la rotación de dicho recipiente a 900 m/min y de construir el muro de agua. De modo potencial se inyecta un agente de retención 10 segundos antes de iniciar el ciclo de fabricación de la hoja. Entonces se produce la hoja (de modo automático) por 22 idas y venidas de la boquilla que proyecta la pasta contra el muro de agua. Una vez se ha drenado el agua y se ha terminado la secuencia automática, se retira la tela de formación con la red de fibras formada del recipiente de la máquina automática dinámica de formación de hoja y se coloca sobre una mesa. Se deposita un secante seco al lado del colchón de fibras húmedas y se prensa una vez con un rodillo. Se da la vuelta al conjunto y se separa cuidadosamente la tela del colchón de fibras. Se deposita un segundo secante seco y se prensa la hoja (entre los dos secantes) una vez en una prensa que entrega una fuerza de 4 bares, después se seca en un secador tendido a 107°C durante 9 min. A continuación se retiran los dos secantes y se almacena la hoja durante una noche en un recinto que tiene una humedad y una temperatura controladas (humedad relativa del 50% y 23°C). A continuación se evalúan las propiedades de resistencia en seco de todas las hojas obtenidas por este procedimiento.

El índice de reventamiento (burst index) se determina con un aparato de ensayo de reventamiento (eclatómetro) Messmer Buchel M 405 (promedio de 14 mediciones).

Se mide la tracción en seco en el sentido de avance de la máquina en un aparato de tracción Testometric AX (promedio de 5 muestras).

Se mide el contenido de cargas de la hoja en un horno de tipo mufla según un procedimiento estándar de determinación de materia no orgánica (570°C durante 5 horas)

Los ensayos se llevan a cabo con una pasta de pH neutro de la composición siguiente, en peso referido al peso seco de la composición: (esta composición supera el 100% de materia)

- un 70 % de fibras de pasta kraft de árboles caducifolios blanqueados
- un 10 % de fibras de pasta kraft de árboles resinosos blanqueados
- un 20 % de fibras de pasta mecánica a base de pino
- un 30 % (porcentaje referido a la cantidad de fibras) de carbonato cálcico natural

se añaden a la pasta.

Polímeros utilizados solos

polímero	polímero dosificado	reventamiento	longitud rotura	% de cargas en la hoja
--	--	1,51	3,82	16,73 %
polímero A	300 g/t	1,54	3,94	21,62 %
polímero B	300 g/t	1,52	3,92	20,54 %
Luredur PR 8351	300 g/t	1,53	3,94	20,51 %
polímero A	600 g/t	1,54	3,95	23,27 %
polímero B	600 g/t	1,53	3,93	21,97 %
Luredur PR 8351	600 g/t	1,54	3,95	22,12 %

Se puede observar que el polímero A aporta más retención de cargas pero también más nivel de prestaciones DSR que el Luredur PR 8351.

## ES 2 590 528 T3

El polímero B, anfótero, da unas prestaciones equivalentes al Luredur PR 8351, pero inferiores a las del polímero A.

### Polímeros asociados a un agente de retención estándar

polímero	polímero dosificado	agente de retención	agente ret. dosificado	reventamiento	longitud rotura	% de cargas en la hoja
--	--	FO 4190 PG1	150 g/t	1,53	3,93	20,02 %
--	--	FO 4190 PG1	300 g/t	1,50	3,74	23,32 %
polímero A	150 g/t	FO 4190 PG1	150 g/t	1,54	3,91	23,01 %
polímero B	150 g/t	FO 4190 PG1	150 g/t	1,52	3,91	22,01 %
Luredur PR 8351	150 g/t	FO 4190 PG1	150 g/t	1,53	3,92	22,05 %
polímero A	300 g/t	FO 4190 PG1	150 g/t	1,54	3,93	25,37 %
polímero B	300 g/t	FO 4190 PG1	150 g/t	1,53	3,93	23,38 %
Luredur PR 8351	300 g/t	FO 4190 PG1	150 g/t	1,54	3,94	23,44 %

5 De manera que los expertos ya conocen, la utilización simple de un agente de retención mejora la retención de las cargas, pero deteriore en gran manera el nivel de las propiedades físicas.

10 En combinación con un agente de retención, el polímero A permite obtener la mayor cantidad de cargas en la hoja de papel conservando las buenas propiedades de resistencia física de la hoja.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Proceso de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón y similares, según el cual, en una instalación que consta de una bomba de dilución y una caja de alimentación:
- se prepara una suspensión fibrosa celulósica, denominada pasta espesa (thick stock);
  - se introducen en la pasta espesa las aguas blancas procedentes del drenaje de la hoja;
  - se homogeneiza la mezcla resultante en la bomba de dilución (fan pump);
  - se transfiere la pasta diluida (thin stock) resultante de la homogeneización a la caja de alimentación (caja de entrada de pasta);
  - se forma la hoja;
  - se seca la hoja,
- 10
- 15 caracterizado porque, antes de la homogeneización de la mezcla en la bomba de dilución, se introduce un copolímero catiónico, obtenido por reacción de degradación de Hofmann, en las aguas blancas y/o la pasta espesa y/o la mezcla formada por las aguas blancas y la pasta espesa.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque se introducen las cargas en la pasta espesa y porque se introduce el polímero catiónico en una proximidad inmediata del o de los puntos de introducción de las cargas.
3. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque se introducen las cargas en la pasta espesa y porque se introduce el polímero catiónico de modo simultáneo con las cargas.
- 25 4. Proceso según la reivindicación 3, caracterizado porque se introducen las cargas en forma de una suspensión ("slurry") y porque se introduce el polímero catiónico en la suspensión de las cargas o durante su preparación.
5. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque se introduce el polímero catiónico en las aguas blancas, con preferencia inmediatamente antes de la introducción de dichas aguas blancas en la pasta espesa.
- 30 6. Proceso según una de las reivindicaciones de 2 a 4, caracterizado porque se eligen las cargas entre el grupo formado por las arcillas, los caolines, el carbonato de calcio molido (GCC), el carbonato de calcio precipitado (PCC), el dióxido de titanio y sus mezclas.
- 35 7. Proceso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se obtiene el copolímero catiónico por reacción de degradación de Hofmann de un compuesto previo basado en la acrilamida o derivados, también llamado (co)polímero base, modificado previamente por lo menos con un compuesto polifuncional que contiene por lo menos 3 heteroátomos idénticos o diferentes y que en cada caso presenta por lo menos un hidrogeno móvil.
- 40 8. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto polifuncional se elige entre el grupo formado por las polietileniminas (PEI), las poliaminas (primarias o secundarias), las polialilaminas, las poliaminamidas (PAA), los politioles, los polialcoholes, las poliamidas de epiclohidrina (PAE) y sus mezclas.
- 45 9. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque se ramifica el (co)polímero base por adición de un agente ramificador polifuncional y eventualmente de un agente de transferencia.
10. Proceso según una de las reivindicaciones de 7 a 9, caracterizado porque el coeficiente alfa hipohalogenuro / monómero no iónico (expresado en proporciones molares) empleado para la obtención del polímero está comprendido entre 0,8 y 1, ambos incluidos.