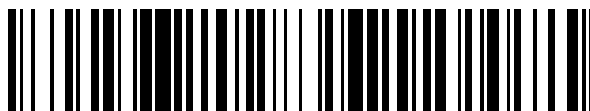


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 676**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/54 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

C08F 8/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2013 PCT/FR2013/050390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO2013128109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013 E 13712850 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2820188**

54 Título: **Nuevo procedimiento de fabricación de papel aplicando un copolímero base que ha reaccionado con un aldehído como agente de resistencia en seco, de retención, de desgote y de maquinabilidad**

30 Prioridad:
27.02.2012 FR 1251740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2017

73 Titular/es:
**S.P.C.M. SA (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:
**HUND, RENÉ y
BARRIERE, CYRIL**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 609 676 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

Nuevo procedimiento de fabricación de papel aplicando un copolímero base que ha reaccionado con un aldehído como agente de resistencia en seco, de retención, de desgote y de maquinabilidad

La invención se refiere a un nuevo procedimiento de fabricación de papel aplicando como agente de resistencia en seco, de retención, de desgote y de maquinabilidad, un producto resultante de la reacción entre al menos un aldehído y al menos un (co)polímero de base catiónica o anfótera, dicho copolímero comprende una acrilamida o un derivado e incorpora, en el mismo, al menos un compuesto polifuncional que comprende al menos 3 heteroátomos, de los cuales, al menos 3 de estos heteroátomos presentan cada uno, al menos, un hidrógeno móvil.

El documento WO2011/15783 del solicitante describe polímeros obtenidos por una reacción de degradación de Hofmann en un (co)polímero base. El copolímero base contiene un compuesto polifuncional incorporado en el momento de la polimerización del (co)polímero base. Estos compuestos se utilizan en la fabricación del papel como agente floculante, de retención y/o de drenaje.

El documento US20110056640 describe un procedimiento de fabricación de papel aplicando un compuesto resultante de la reacción entre un aldehído y un copolímero de acrilamida/cloruro de dialildimetilamonio. Este procedimiento solo mejora el drenaje.

Los documentos WO2010/059946 y US2006/0270801 describen una mezcla de compuestos que permite mejorar la resistencia del papel. Estas mezclas comprenden un polímero glioxalado, y opcionalmente un compuesto polifuncional.

El documento WO2005/072185 describe un procedimiento de fabricación del papel aplicando un polímero cuyas funciones amina o amida reaccionaron con un aldehído.

El documento WO2007/041380 describe un agente de resistencia en húmedo que consiste en una mezcla de polímeros glioxalados.

El problema que se propone resolver la invención es desarrollar un nuevo procedimiento de fabricación de papel en el cual se mejoran tanto las propiedades de desgote como las propiedades físicas del papel.

Descripción de la invención

El solicitante ha descubierto y desarrollado un nuevo procedimiento de fabricación de una hoja de papel y/o cartón y similares, según el cual, antes o después de formación de dicha hoja, el material celulósico se pone en contacto con al menos un aditivo.

El procedimiento se caracteriza por que dicho aditivo es un (co)polímero catiónico o anfótero resultante de la reacción entre al menos un aldehído y al menos un (co)polímero base que comprende al menos un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida y/o acrilonitrilo, siendo dicho copolímero base previamente modificado con al menos un compuesto polifuncional que comprende, al menos, 3 heteroátomos seleccionados entre N, S, O, P, de los cuales, al menos, 3 de estos heteroátomos presentan cada uno, al menos, un hidrógeno móvil.

En la siguiente descripción y en las reivindicaciones, se indica:

- por aditivo, un agente de resistencia en seco, de retención, de desgote y de maquinabilidad,
- por (co)polímero base, el (co)polímero antes de la reacción con el compuesto aldehído,
- por (co)polímero final, el producto resultante de la reacción entre el compuesto aldehído y el (co)polímero base.

Según la invención, la modificación del (co)polímero base con al menos un compuesto polifuncional adicional consiste bien en incorporar el(los) compuesto(s) polifuncional(es) adicional(es) antes o durante la polimerización de los monómeros constitutivos del (co)polímero base, o bien en agregar el(los) compuesto(s) polifuncional(es) adicional(es) al (co)polímero base.

De manera ventajosa, cuando el compuesto polifuncional se incorpora antes o durante la polimerización, este no reacciona con el monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida, y/o acrilonitrilo. Efectivamente, el monómero no iónico se añade mientras el medio de reacción se encuentra en condiciones de polimerización.

Los compuestos polifuncionales pueden ser: oligómeros, polímeros, cadenas carbonadas que comprenden al menos tres átomos de carbono.

El compuesto polifuncional puede ser un polímero resultante de la polimerización denominada "molde". Se trata de polímeros en los cuales se introducen, durante su síntesis, un polímero de bajo peso molecular que absorberá uno de los monómeros empleados en la polimerización.

5 Los denominados compuestos polifuncionales adicionales se seleccionan entre el grupo que comprende polietileniminas (PEI), poliaminas primarias, poliaminas secundarias, polialiaminas, politioles, polialcoholes, poliamidas epiclorhidrina (PAE), y poliaminas amidas (PAA).

10 El (co)polímero final catiónico o anfótero comprende, por consiguiente, al menos un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida y/o acrilonitrilo, y se modifica, antes de la reacción con un compuesto aldehído, mediante al menos un polímero adicional seleccionado entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, politioles, polialcoholes, poliamidas epiclorhidrina (PAE), poliaminas amidas (PAA).

15 En un modo de realización preferencial, el compuesto polifuncional incorporado se selecciona entre el grupo que comprende polietilenimina (PEI) y poliamina amida (PAA).

20 En la práctica, el (co)polímero base contiene, al menos, 100 ppm de polímero polifuncional, preferentemente al menos 500 ppm, de manera más ventajosa, al menos, 1.000 ppm.

El aldehído se selecciona entre el grupo que comprende glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxietanal, compuestos diepoxi, y sus combinaciones. Preferentemente, el compuesto aldehído será glioxal.

25 Según una característica preferente de la invención, el (co)polímero base se ramifica mediante un agente de ramificación radical. En este caso, el copolímero obtenido se hace reaccionar con glioxal.

30 Preferentemente, se podrá efectuar la ramificación durante la polimerización del copolímero base, en presencia de un agente de ramificación radical polifuncional y, opcionalmente un agente de transferencia. Se expone a continuación un listado no limitativo de los ramificantes: metilénbisacrilamida (MBA), diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato o metacrilato, trialilamina.

35 En la práctica, el agente de ramificación se introduce ventajosamente a razón de cinco a cincuenta mil (5 a 50.000) partes por millón en peso, con respecto a la materia activa, preferentemente 5 a 10.000, ventajosamente 5 a 5.000. Ventajosamente, el agente de ramificación es metilénbisacrilamida (MBA).

Se expone a continuación un listado no limitativo de agentes de transferencia: alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, mercaptoetanol, etc.

40 El procedimiento podrá utilizarse con éxito para la fabricación de papel y cartón para embalaje, papel estucado, papel de uso sanitario y doméstico, cualquier tipo de papel, cartón o similares que requieren la utilización de un polímero como agente de resistencia en seco, de retención, de desgote y de maquinabilidad.

45 Por maquinabilidad, se indica la optimización del funcionamiento de la máquina de papel al aumentar la productividad mediante un mejor desgote en la mesa, una mejor sequedad en la sección de prensa, una disminución de los daños por medio de una mayor limpieza de los circuitos y una disminución de los depósitos.

50 El procedimiento permite, por otra parte, obtener buenas propiedades de desgote y buenas propiedades físicas (mejora del reventamiento, longitud de rotura, ensayo de aplastamiento del anillo, ensayo de compresión en un breve lapso de tiempo, ensayo concora del medium, cohesión interna, longitud de rotura en húmedo).

Del mismo modo, el copolímero catiónico o anfótero final aplicado en el procedimiento de la invención posee una densidad de carga catiónica preferentemente superior a 0,4 meq/g y ventajosamente superior a 1,25 meq/g.

55 En la práctica, el (co)polímero catiónico o anfótero es resultado de la reacción entre:

- de 1 a 30 % en masa de al menos un aldehído seleccionado preferentemente entre el grupo que comprende glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxietanal, compuestos diepoxi, y sus combinaciones,
- con al menos un (co)polímero base ramificado opcionalmente mediante un agente de ramificación radical y que contiene:
 - o al menos 5 % en moles de un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida y/o acrilonitrilo, preferentemente acrilamida,
 - o al menos 100 ppm de al menos un compuesto polifuncional adicional seleccionado entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, politioles, polialcoholes,

- o poliamidas epiclorhidrina (PAE), poliaminas amidas (PAA), ventajosamente polietilenimina, o opcionalmente al menos:
 - 5 ▪ un monómero etilénico catiónico insaturado, preferentemente seleccionado entre el grupo que comprende monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos. Se citarán en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
 - 10 ▪ y/o un monómero no iónico seleccionado preferentemente entre el grupo que comprende N-vinil-acetamida, N-vinil-formamida, N-vinilpirrolidona y/o acetato de vinilo,
 - y/o un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido seleccionado entre el grupo que comprende ácido (met)acrílico, ácido acrilamidometilpropil sulfónico, ácido itacónico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido metalil sulfónico, ácido vinil sulfónico y sus sales.
- 15 Ventajosamente, el (co)polímero catiónico o anfótero final es resultado de la reacción preferente:
 - 15 a 25 % en masa de glioxal,
 - de un (co)polímero base ramificado mediante un agente de ramificación radical y que comprende:
 - 20 o al menos 5 % en moles de acrilamida,
 - o al menos 100 ppm de polietilenimina,
 - o 5 a 50 % en moles de al menos un comonómero etilénico catiónico insaturado, seleccionado entre el grupo que comprende monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos, preferentemente cloruro de dimetildialilamonio,
 - 25 o al menos 100 ppm de un agente de ramificación radical.

Es importante destacar que, en combinación con estos monómeros, es posible también utilizar monómeros insolubles en agua, tales como monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que comprenden un agrupamiento hidrófobo. En el transcurso de su utilización, estos monómeros se emplearán en cantidades muy reducidas, inferiores a 20 % en moles, preferentemente inferiores a 10 % en moles, y se seleccionarán preferentemente entre el grupo que comprende los derivados de acrilamida, tales como N-alkuilacrilamida, por ejemplo N-terc-butylacrilamida, octilacrilamida, así como N,N-dialquilacrilamidas, tales como N,N-dihexilacrilamida... derivados de ácido acrílico, tales como alquil acrilatos y metacrilatos...

35 Según un modo de realización preferente, el copolímero base aplicado en la invención es un copolímero de un monómero no iónico y un monómero catiónico.

La incorporación del compuesto polifuncional adicional que modifica la estructura del (co)polímero base podrá ejecutarse en el medio de reacción antes o en el proceso de la polimerización, o por cualquier otro método de injerto en el copolímero base acabado. De manera ventajosa, el compuesto polifuncional no reacciona con los monómeros antes de que estos se polimericen.

De manera preferencial, el compuesto polifuncional adicional se mezclará con un comonómero antes de la polimerización.

45 Ventajosamente, durante el procedimiento, la cantidad de (co)polímero final introducida en la suspensión fibrosa se comprende entre 500 y 4.000 gramos de polímero activo por tonelada de pasta seca (g/t). Preferentemente, la cantidad introducida se comprende entre 1.000 g/t y 3.000 g/t.

50 El (co)polímero base no requiere el desarrollo de un procedimiento de polimerización particular. Las principales técnicas de polimerización, adecuadamente conocidas por el experto en la materia y que pueden utilizarse son: polimerización por precipitación, polimerización en emulsión (acuosa o inversa) seguida o no de una etapa de destilación y/o de secado por pulverización, y polimerización en suspensión o polimerización en solución, siendo preferentes estas dos técnicas.

55 La glioxalación no requiere método particular alguno. Se pueden utilizar las principales técnicas de glioxalación conocidas por el experto en la materia. Por ejemplo, el pH podrá ajustarse tras la adición de glioxal con una solución de carbonato sódico. También es posible llevar a cabo la reacción en un pH controlado por la adición continua de carbonato sódico, aunque también puede añadirse glioxal en varias fracciones. El progreso de la reacción podrá seguirse igualmente por una medición de la viscosidad, turbiedad... etc.

60 Según la invención, el aditivo se añade en el procedimiento, antes o después de formación de la hoja. Por consiguiente, el contacto del material celulósico con el aditivo puede efectuarse de diferentes maneras. El (co)polímero final podrá utilizarse en forma de solución acuosa diluida o sin diluir. Este se añadirá al material celulósico. Se podrá aplicar por una técnica de impregnación, o podrá añadirse directamente a la suspensión fibrosa

en cualquier parte del procedimiento de fabricación del papel en el que se introducen habitualmente agentes de resistencia en seco.

5 Se podrá introducir en la pasta espesa (*thick stock*) o en la pasta diluida (*thin stock*). Se podrá añadir a la bomba principal o a la caja de entrada. Preferentemente, el (co)polímero se introducirá antes en la caja de entrada.

También podrá estar en la mesa de formación o en la prensa de encolado, por ejemplo, mediante pulverización.

10 La incorporación o aplicación del (co)polímero final se ejecutará con los medios convencionales conocidos por el experto en la materia.

Preferentemente, el (co)polímero final se inyecta industrialmente en la suspensión fibrosa, es decir, antes de su dilución con aguas blancas (pasta espesa). Las concentraciones de la pasta son del orden de 3 % y 5 %.

15 El procedimiento podrá utilizarse con las pastas de fibras vírgenes (Kraft, bisulfito...), fibras recicladas, pastas destintadas, pastas mecánicas y termomecánicas.

El (co)polímero final puede prepararse cerca de la máquina de fabricación de papel.

20 La invención y las ventajas que resultan de ella se derivan de los siguientes ejemplos de realización.

Ejemplos de realización

Protocolo de síntesis del compuesto de la invención

25 Síntesis del (co)polímero base modificado con PEI durante la polimerización
Los polímeros de la invención identificados entre los polímeros 1 a 17 se obtuvieron a partir de un copolímero base modificado con PEI durante la polimerización según el siguiente protocolo.

30 Los ejemplos se efectuaron con un copolímero de acrilamida y cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), ramificado con MBA (1.000 ppm/material activo), modificado con un polímero de polietilenimina (tipo Polymin HM de BASF), hasta un 1 % con respecto al material activo. Para ello, la polietilenimina se mezcla con el monómero de DADMAC y MBA en el reactor. La acrilamida se incorporará en flujo continuo durante 2 h, en un medio de reacción mantenido a 35 85 °C. La catálisis se realizará en SPS y MBS, el experto en la materia conoce adecuadamente los catalizadores.

Síntesis del (co)polímero base con post-injerto de PEI

40 En el caso del post-injerto del (co)polímero, los ejemplos (polímeros 19 y 20) se efectuaron de la misma manera que anteriormente, excepto que la polietilenimina no se mezcla con el monómero en el reactor. Para ello, la polietilenimina se añade al reactor después de la polimerización en hasta un 1 % con respecto al material activo. El injerto se realiza por medio de catálisis utilizando 1.500 ppm de SPS en flujo continuo durante 1 h y 30 min.

Glioxalación

45 En un reactor agitado de 600 ml, se introducen 154,3 g de copolímero base (20 % de concentración, 3.800 cps) y 626,6 g de agua desmineralizada. El reactor está equipado con una sonda de medición de pH. Tras haber transcurrido 10 minutos de agitación, el pH se ajusta a 10,5 con una solución de carbonato sódico al 10 %. La temperatura se mantiene entre 24 y 26 °C.

50 Se añaden 19,0 g de glioxal al 40 %. El valor del pH es 8,75. Un control del pH y un seguimiento de la viscosidad permiten obtener un producto de 52 cps tras 65 minutos de reacción. Cuando se alcanza la viscosidad deseada, la reacción se detiene mediante el descenso del pH a menos de 3,5 mediante la adición de H₂SO₄ al 92 %.

55 El pH puede ajustarse tras la adición de glioxal con una solución de carbonato sódico al 10 %. Es posible llevar a cabo la reacción en un pH controlado por la adición continua de carbonato sódico al 10 %, pero también es posible añadir el glioxal en varias fracciones.

El viscosímetro utilizado es de tipo Brookfield, con un módulo LV1 y una velocidad de 60 rpm.

Preparación de la pasta

60 La pasta utilizada está constituida por fibras de cartón reciclado. La pasta de papel se prepara desintegrando durante 30 minutos 90 gramos de fibras recicladas en 2 litros de agua caliente. El grado Shopper de la pasta así
65 obtenida es de 43. Los ensayos se realizan con la pasta en pH neutro. La pasta obtenida se diluye a continuación

hasta alcanzar un volumen total de 9 litros. Una vez medida la consistencia con precisión, la cantidad requerida de esta pasta se extrae de manera que se obtiene al final una hoja con un gramaje de 120 g/m².

Ensayo de las propiedades de los polímeros

5

A/ Rendimientos de desgote

Secuencia CSF a 1.000 rpm (revoluciones por minuto):

10

Utilización de un formador de hojas estático para realizar la agitación de la pasta. Introducción de 1 litro de pasta al 0,3 %.

T = 0 s: agitación de la pasta

T = 10 s: adición del polímero

T = 30 s: detención de la agitación y recuperación del litro de pasta. Realización del ensayo TAPPI T 227OM-94.

15

CSF: medición del grado de "capacidad de eliminación de agua" de la pasta

B/ Rendimientos en la aplicación RES (resistencia en seco), gramaje de 60 g/m²

20

1/ Formación de la hoja

25

Los formadores de hojas de papel se realizan con un formador de hojas dinámico automático. La pasta se introduce en el depósito del formador de hojas dinámico, se diluye hasta una consistencia del 0,32 % y se agita moderadamente con un agitador mecánico a fin de homogeneizar la suspensión fibrosa. En modo manual, la pasta se bombea hasta la boquilla a fin de cebar el circuito. Un secante y la tela de formación se colocan en la tina del formador de hojas dinámico antes de comenzar la rotación de la tina a 900 m/min y de construir el muro de agua. El copolímero final se introduce entonces en la suspensión fibrosa agitada con un tiempo de contacto de 30 segundos. Se realiza entonces la hoja (en modo automático) por 22 ciclos de ida y vuelta de la boquilla, proyectando la pasta en el muro de agua. Una vez que el agua es drenada y ha finalizado la secuencia automática, la tela de formación con la red de fibras formada se retira de la tina del formador de hojas dinámico y se coloca en una mesa. Un secante seco se deposita en el lado de las capas de fibras húmedas y se prensa una vez con un rodillo. El conjunto se gira y la tela se separa cuidadosamente de las capas fibrosas. Se deposita un segundo secante seco y la hoja (entre los dos secantes) se prensa una vez en una prensa que ejerce 4 bars, y después se seca en un secador tensado durante 9 min a 107 °C. Los dos secantes se retiran a continuación y la hoja se almacena durante una noche en un recinto con una humedad y temperatura controladas (50 % de humedad relativa y 23 °C). Se evalúan a continuación las propiedades de resistencia en seco de todas las hojas obtenidas por este procedimiento.

35

2/ Ensayo de reventamiento

40

El reventamiento (*Burst index*) se mide con un aparato para ensayar la resistencia a reventar Messmer Buchel M 405 (media de 14 mediciones). El ensayo se efectúa según la norma TAPPI T403 OM 91.

3/ Ensayo de tracción en seco

45

La longitud de rotura se mide con un dinamómetro Testometric AXM250. El ensayo se efectúa según la norma TAPPI 494 OM 88.

Caso del (co)polímero base modificado con PEI durante la polimerización

50

En todos los ejemplos siguientes, y a menos que se especifique lo contrario, las hojas de papel se realizan según el procedimiento anterior introduciendo el copolímero final a una dosificación de 2,5 kg/T (polímero seco/fibra seca).

Polímeros	Cationicidad base (mol %)	Viscosidad base (cPs)	Viscosidad producto glioxalado	MBA (ppm/MA base)	PEI (ppm/MA base)	Dosificación: 1,5 Kg/T			Dosificación: 2,5 Kg/T		
						CSF (ml)	Índice de reventamiento	Tracción en seco (Km)	CSF (ml)	Índice de reventamiento	Tracción en seco (Km)
Blanco						270	1,99	3,82	270	1,99	3,82
Polímero 2	15 %	3.700	50,5	0	0	420	2,28	4,24	488	2,56	4,71
Polímero 3	15 %	3.250	52,0	1.000	0	431	2,25	4,12	495	2,27	4,40
Polímero 4 (invención)	15 %	3.800	53,0	1.000	1.000	440	2,32	4,65	504	2,58	4,77

Tabla 1: características y resultados de los ensayos de los polímeros con elevada viscosidad

55

La única ramificación del copolímero base glioxalado y carente de PEI (polímero 3) permite obtener una mejora de los rendimientos de desgote, pero es perjudicial para la mejora de las propiedades físicas. El procedimiento de la

invención permite obtener una mejora de desgote superior a otros productos manteniendo o incluso mejorando al mismo tiempo las propiedades físicas en seco.

Polímeros	Cationicidad base (mol %)	Viscosidad base (cPs)	Viscosidad producto glioxalado (cPs)	MBA (ppm/MA base)	PEI (ppm/MA base)	CSF (ml)	Índice de reventamiento	Longitud de rotura (Km)
Blanco						272	1,69	3,28
Polímero 5	15 %	485	51,5	0	0	465	2,29	4,89
Polímero 6	15 %	720	52,0	1.000	0	468	2,23	4,82
Polímero 7 (invención)	15 %	500	49,0	1.000	1.000	489	2,32	4,97
Polímero 8a	15 %	485	49,0	0	1.000*	454	2,27	4,90
Polímero 8b	15 %	485	49,5	0	1.000**	453	2,25	4,85

5 **Tabla 2: características y resultados de los ensayos de los polímeros con baja viscosidad**

1.000* PEI añadida al copolímero que ha reaccionado con el compuesto aldehído.

1.000** PEI añadida al copolímero antes de la reacción con el compuesto aldehído. No se trata de un injerto que requiera condiciones de reacción específicas. PEI se mezcla simplemente con el copolímero.

10 Esta segunda serie de pruebas demuestra que la tendencia de mejora de los resultados sigue siendo idéntica en el transcurso de la utilización de copolímeros base con viscosidad más baja (polímeros 5 y 6). Los resultados obtenidos con el polímero 8a y 8b son inferiores a los del polímero de la invención. Estos resultados demuestran la importancia de la presencia de PEI en el transcurso de la polimerización del copolímero base y su incorporación en la estructura del copolímero base.

Polímeros	Cationicidad base (mol %)	Viscosidad base (cPs)	Viscosidad producto glioxalado (cPs)	MBA (ppm/MA base)	PEI (ppm/MA base)	CSF	Índice de reventamiento	Longitud de rotura (Km)
Blanco						277	1,82	3,90
Polímero 9	5 %	2.050	43,5	0	0	341	2,14	4,53
Polímero 10	5 %	1.200	50,5	1.000	1.000	355	2,17	4,73
Polímero 11	15 %	3.800	53,0	1.000	1.000	445	2,36	4,95
Polímero 12	30 %	4.200	50,5	1.000	1.000	449	2,46	4,86
Polímero 13	30 %	3.850	51,5	0	0	430	2,32	4,72
Polímero 14	40 %	1.600	48,5	1.000	1.000	448	2,38	4,73

20 **Tabla 3: características y resultados de los ensayos de los polímeros de la invención con un aumento de la cationicidad**

La tabla anterior muestra la evolución de los resultados con respecto al aumento de la cationicidad del polímero base. Los polímeros de la invención son mejores que el polímero 9.

25 Al comparar el rendimiento de los polímeros 9 y 10 de idéntica cationicidad, se observa de manera sorprendente que con un peso molecular más bajo en el contexto de la invención (polímero 10), se puede obtener mejores resultados de desgote y de resistencia en seco.

30 Con un peso molecular similar (copolímero base), los polímeros 10 y 14 presentan rendimientos diferentes. El polímero 14, que posee una cationicidad de 40 % en moles, proporciona resultados superiores ya sea en desgote o en reventamiento (*Burst Index*) al polímero 10 (5 % en moles de cationicidad).

35 Cabe señalar que el beneficio de la invención es aplicable independientemente de la cationicidad del producto. En efecto, mediante la comparación de los polímeros 12 y 13, ambos con idéntica cationicidad (30 % en moles), se comprueba que el polímero de la invención (polímero 12) proporciona los mejores rendimientos de desgote y propiedades físicas.

Polímeros	Cationicidad base (mol %)	Viscosidad producto glioxalado (cPs)	MBA (ppm/MA base)	PEI (ppm/MA base)	CSF	Índice de reventamiento	Longitud de rotura (Km)
Blanco					272,00	1,69	3,28
Polímero 15	30 %	42,0	1.000	1.000	451	2,34	5,01
Polímero 16	30 %	53,0	1.000	1.000	540	2,19	4,42
Polímero 17	30 %	32,0	0	0	428	2,16	4,10

El polímero 17 corresponde al ejemplo 7 de la patente US20110056640 que se ha reproducido y ensayado.

- 5 La tabla anterior muestra que dos polímeros (polímeros 15 y 16) resultantes de la invención, glioxalados con dos viscosidades diferentes, presentan rendimientos superiores al polímero 17, de idéntica cationicidad.

Caso del (co)polímero base modificado con PEI mediante post-injerto

- 10 Los polímeros 19 y 20 se fabricaron a partir del (co)polímero base con post-injerto de PEI. Más específicamente, la polimerización de acrilamida y DADMAC se efectúa en presencia de MBA. El polímero obtenido se separa en tres fracciones.

La primera fracción reacciona con glioxal como se ha descrito previamente: muestra 18.

- 15 En la segunda fracción, la PEI se añade como un iniciador (SPS), en flujo continuo durante 90 minutos a 80 °C, con el objetivo de post-agregar la PEI. Esta muestra se glioxala según el proceso convencional: muestra 19.

- 20 La tercera fracción se trató de igual manera que la muestra 19, pero sin añadir PEI. El objetivo es evaluar el impacto de la adición continua de SPS. La glioxalación es idéntica a los ejemplos 18 y 19.

Polímeros	Cationicidad base (mol %)	Viscosidad base (cPs)	Viscosidad producto glioxalado (cPs)	MBA (ppm/MA base)	PEI (ppm/MA base)	Dosificación 2	Dosificación 2,5
						Kg/T	Kg/T
						CSF (ml)	CSF (ml)
Polímero 18	22 %	1.200	125	1.000	0	453	421
Polímero 19	22 %	1.200	125	1.000	1.000	462	432
Polímero 20	22 %	1.200	120	1.000	0	441	407

- 25 Los resultados (desgote por CSF) muestran un incremento del rendimiento si se compara el polímero 18 (base sin PEI) y el polímero 19 (base PEI post-agregada). El polímero 20 posee rendimientos inferiores al polímero 18, lo que indica una degradación del polímero en el transcurso de la adición de SPS durante 90 minutos a 80 °C. Por consiguiente, el post-injerto de PEI proporciona este incremento en rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una hoja de papel y/o cartón y similares, según el cual, antes o después de formación de dicha hoja, el material celulósico se pone en contacto con al menos un aditivo, caracterizado por que dicho aditivo es un (co)polímero catiónico o anfótero resultante de la reacción entre al menos un aldehído y al menos un (co)polímero base que comprende al menos un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida, y/o acrilonitrilo, dicho copolímero base modificándose previamente con al menos un compuesto polifuncional que comprende al menos 3 heteroátomos seleccionados entre N, S, O, P, de los cuales, al menos 3 de estos heteroátomos presentan cada uno al menos un hidrógeno móvil; el (co)polímero base modificándose con al menos un compuesto polifuncional, ya sea incorporando compuesto(s) polifuncional(es) adicional(es) antes o durante la polimerización de los comonómeros constitutivos del (co)polímero base, o ya sea por injerto del(los) compuesto(s) polifuncional(es) adicional(es) en el (co)polímero base; el(los) compuesto(s) polifuncional(es) seleccionándose entre el grupo que comprende polietileniminas (PEI), poliaminas primarias, poliaminas secundarias, polialilaminas, politioles, polialcoholes, poliamidas epiclorhidrina (PAE), y poliaminas amidas (PAA); el aldehído seleccionándose entre el grupo que comprende glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxietanal, compuestos diepoxi, y sus combinaciones.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto polifuncional se selecciona entre el grupo que comprende polietilenimina (PEI) y poliamina amida (PAA).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el copolímero base se ramifica en presencia de un agente de ramificación radical.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el agente de ramificación radical se selecciona entre el grupo que comprende metilénbisacrilamida (MBA), diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato o metacrilato, y trialilamina.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el aldehído es el glioxal.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el (co)polímero catiónico o anfótero es resultado de la reacción entre:
- de 1 a 30 % en masa de al menos un aldehído,
 - con al menos un (co)polímero base ramificado opcionalmente mediante un agente de ramificación radical y que contiene:
 - o al menos 5 % en moles de un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida y/o acrilonitrilo,
 - o al menos 100 ppm de al menos un compuesto polifuncional.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el (co)polímero catiónico o anfótero es resultado de la reacción entre:
- de 1 a 30 % en masa de al menos un aldehído seleccionado entre el grupo que comprende glioxal, glutaraldehído, furan dialdehído, 2-hidroxiadipaldehído, succinaldehído, almidón dialdehído, 2,2-dimetoxietanal, compuestos diepoxi, y sus combinaciones,
 - con al menos un (co)polímero base ramificado opcionalmente mediante un agente de ramificación radical y que contiene:
 - o al menos 5 % en moles de un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende acrilamida (y/o metacrilamida), N,N-dimetilacrilamida y/o acrilonitrilo,
 - o al menos 100 ppm de al menos un compuesto polifuncional adicional seleccionado entre el grupo que comprende polietilenimina, poliamina (primaria o secundaria), polialilamina, politioles, polialcoholes, poliamidas epiclorhidrina (PAE), poliaminas amidas (PAA), ventajosamente polietilenimina,
 - o al menos:
 - un monómero etilénico catiónico insaturado, seleccionado entre el grupo que comprende monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos, y en particular cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC),
 - y/o un monómero no iónico seleccionado entre el grupo que comprende N-vinil-acetamida, N-vinil-formamida, N-vinilpirrolidona y/o acetato de vinilo,

- y/o un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido seleccionado entre el grupo que comprende ácido (met)acrílico, ácido acrilamidometilpropil sulfónico, ácido itacónico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido metalil sulfónico, ácido vinil sulfónico y sus sales.

5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el (co)polímero catiónico o anfótero final es resultado de la reacción de:

- 15 a 25 % en masa de glioxal,
- de un (co)polímero base ramificado mediante un agente de ramificación radical y que comprende:

- 10
- al menos 5 % en moles de acrilamida,
 - al menos 100 ppm de polietilenimina,
 - 5 a 50 % en moles de al menos un comonómero etilénico catiónico insaturado, seleccionado entre el grupo que comprende monómeros de tipo dialquilaminoalquil(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternario o de ácidos, preferentemente cloruro de dimetildialilamonio,
- 15
- al menos 100 ppm de un agente de ramificación radical.