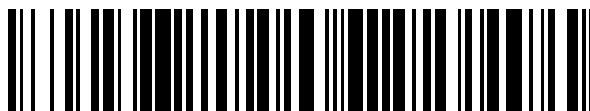


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 625**

51 Int. Cl.:

**D21H 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2010 PCT/US2010/061750**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11090672**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10799243 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2519692**

54 Título: **Procedimiento para potenciar la resistencia en seco del papel mediante tratamiento con polímeros que contienen vinilamina y polímeros que contienen acrilamida**

30 Prioridad:

**29.12.2009 US 290670 P**

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

**20.07.2017**

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.  
(100.0%)  
Mühlentalstrasse 38  
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BRUNGARDT, CLEMENT, L.;  
MCKAY, JONATHAN, M. y  
RIEHLE, RICHARD, J.**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 625 625 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

Procedimiento para potenciar la resistencia en seco del papel mediante tratamiento con polímeros que contienen vinilamina y polímeros que contienen acrilamida

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la mejora de la resistencia en seco del papel usando un procedimiento de tratamiento de una lechada de pasta con una combinación de un polímero que contiene vinilamina y un polímero anfótero que contiene acrilamida.

10 **Antecedentes de la invención**

15 La industria de fabricación de papel está buscando constantemente nuevos aditivos sintéticos para mejorar la resistencia en seco de los productos de papel. Una resistencia en seco mejorada puede proporcionar un producto de mayor rendimiento, pero también puede permitir que el fabricante de papel use menos fibra celulósica para lograr un objetivo de rendimiento particular. Además, el mayor uso de fibra reciclada da como resultado una hoja más débil, obligando al fabricante de papel a aumentar el peso base de la hoja o a emplear aditivos sintéticos que aporten resistencia. Las opciones que se conocen tienen diversas limitaciones económicas y técnicas. Por ejemplo, según la  
20 patente estadounidense n.º 6.939.443, el uso de combinaciones de resinas de poliamida-epiclorhidrina (PAE) con aditivos de poli(acrilamida) aniónica con densidades de carga y pesos moleculares específicos puede potenciar la resistencia en seco de un producto de papel. Sin embargo, estas combinaciones también pueden elevar la resistencia en húmedo del papel resultante hasta el punto que el reprocesamiento del papel de desecho sea extremadamente difícil e ineficaz.

25 Es ampliamente conocido que los polímeros de acrilamida o copolímeros que incorporan acrilamida y un monómero tal como cloruro de dialildimetilamonio, cuando se tratan con un compuesto de dialdehído tal como glioxal, dan como resultado resinas que también pueden potenciar significativamente la resistencia en seco del papel, a pesar de que tienen propiedades de resistencia en húmedo permanentemente muy limitadas, permitiendo que el fabricante de papel reprocese fácilmente el papel de desecho. Sin embargo, estas resinas también tienen sus limitaciones. Estos aditivos tienen una vida útil muy corta debido a la inestabilidad de la viscosidad o se envían con un contenido de sólidos activos muy bajo. Además, cuando se añaden en mayores cantidades, el rendimiento de tales polímeros que contienen acrilamida modificados con dialdehído tiende a alcanzar un límite, produciendo un producto de alto rendimiento difícil de  
30 fabricar.

35 Las resinas de polivinilamina se han vuelto populares en la industria de fabricación de papel no solo porque confieren a una hoja un aumento de la resistencia en seco, sino también debido a su fácil manipulación y aplicación, así como al aumento de la retención y el drenaje que proporcionan a la máquina de fabricación de papel. Sin embargo, cuando se añaden en cantidades cada vez mayores, tienen el efecto negativo de sobreflocular la hoja debido a la pesada carga catiónica que portan estas resinas. La sobrefloculación da como resultado un producto acabado más débil y formado de manera deficiente.

40 Otras invenciones han tratado de aumentar los efectos positivos de la polivinilamina. Según la patente estadounidense n.º 6.824.650 y la patente europea n.º 1.579.071, la combinación de polivinilamina con resinas de poli(acrilamida) glioxalada en una lechada de pasta da como resultado un producto con mayor resistencia en seco. Sin embargo, los inconvenientes mencionados anteriormente de las poli(acrilamidas) glioxaladas, concretamente los sólidos con bajo contenido en componente activo del producto y la limitada estabilidad de la viscosidad del producto, están claramente en juego.

45 La patente estadounidense n.º 6.132.558 divulga un sistema de fabricación de papel en el que una lechada de pasta se trata en primer lugar con un polímero altamente catiónico, incluyendo polímeros que contienen vinilamina, de masa molar de 5000 a 3 000 000 daltons y posteriormente con un segundo polímero catiónico que contiene acrilamida de masa molar de más de 4 000 000 daltons, sometido a una etapa de cizallamiento, para posteriormente tratarse con un agente de floculación inorgánico finamente dividido, tal como bentonita, sílice coloidal o arcilla.

50 La publicación de patente estadounidense 2008/0000601 divulga un procedimiento de fabricación de papel en el que la lechada de pasta se trata con un polímero, incluyendo polímeros que contienen vinilamina, con una masa molar de más de 1 000 000 daltons, así como con un segundo polímero, incluyendo polímeros catiónicos que contienen acrilamida, con una masa molar de más de 2 500 000 daltons, todo ello en ausencia de agentes de floculación inorgánicos finamente divididos.

55 La patente estadounidense n.º 6.746.542 divulga un método de fabricación de papel en el que una lechada de pasta se trata con almidón que se ha modificado a una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización del almidón con un polímero altamente catiónico, incluyendo polímeros que contienen vinilamina, con una masa molar de menos de 1 000 000 daltons. La lechada de pasta se trata posteriormente con un segundo polímero, incluyendo polímeros catiónicos que contienen acrilamida, con una masa molar de más de 1 000 000 daltons.

La publicación de patente estadounidense 2008/0196852 divulga un sistema de adyuvante de retención para la fabricación de papel que comprende al menos un polímero, incluyendo polímeros que contienen vinilamina, al menos un polímero aniónico lineal con una masa molar de más de 1 000 000 daltons y al menos un polímero orgánico, reticulado, aniónico y particulado.

La combinación de polímeros que contienen vinilamina con polímeros que contienen acrilamida puede ser el medio más sencillo y el más eficaz para producir un producto de papel de alto rendimiento, mientras se mantiene la productividad de la máquina de fabricación de papel y el reprocesamiento del papel de desecho. Sin embargo, ejemplos de la técnica anterior que pueden incluir estos polímeros tiene inconvenientes significativos. Por ejemplo, los ejemplos previos pueden requerir aparatos de dosificación especiales, etapas adicionales para tratar el almidón antes de añadirlo a la lechada de pasta o polímeros de alta masa molar que pueden dar como resultado una sobrefloculación de la lechada de pasta cuando se añade en cantidades suficientes como para afectar a la resistencia en seco.

### 15 Breve descripción de la invención

El tratamiento de una lechada de pasta con un polímero en disolución acuosa que contiene vinilamina en combinación con polímeros en disolución acuosa anfóteros que contienen acrilamida da como resultado un papel con una mejorada resistencia en seco.

Esta combinación proporciona la mayor eficacia cuando el contenido en sólidos de polímero activos del polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida oscila entre el 5 % y el 50 % en peso y el contenido de la suma de los monómeros catiónicos y aniónicos en el polímero que contiene acrilamida oscila entre el 5 % y el 50 % sobre una base molar del contenido monomérico total y el peso molecular del polímero que contiene acrilamida oscila entre 75 000 daltons y 1 500 000 daltons.

El polímero que contiene vinilamina proporciona la mayor eficacia cuando contiene al menos el 50 % sobre una base molar de monómero de *N*-vinilformamida, al menos el 10 % del mismo se ha hidrolizado en el producto final y tiene un peso molecular que oscila entre 75 000 daltons y 750 000 daltons. La disolución acuosa que contiene el polímero que contiene vinilamina tiene un contenido total de sólidos de polímero desde el 5 % hasta el 30 % en peso.

La invención es un procedimiento para la producción de papel, cartón y cartulina con mejorada resistencia en seco que comprende añadir al extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel de (a) un polímero en disolución acuosa que contiene vinilamina que tiene un peso molecular desde 75 000 daltons hasta 750 000 daltons y (b) un polímero en disolución acuosa anfótero que contiene acrilamida que tiene un peso molecular desde 75.000 daltons hasta 1 500 000 daltons, en el que la suma de los monómeros aniónicos y catiónicos incorporados al polímero que contiene acrilamida comprende desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base molar de todos los monómeros incorporados al polímero que contiene acrilamida, en el que el polímero en disolución acuosa es un polímero que forma una disolución completamente homogénea en agua cuando se diluye hasta el 1 % sobre una base de sólidos secos.

En una realización del procedimiento, el polímero que contiene vinilamina tiene un contenido en *N*-vinilformamida de al menos el 50 % sobre una base molar del monómero total cargado, al menos el 10 % del mismo se ha hidrolizado en el polímero final y un contenido de polímero activo desde el 5 % hasta el 30 % sobre una base de peso.

En una realización del procedimiento, el polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida contiene una carga monomérica catiónica y/o anfótera total desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base molar y tiene un contenido de polímero activo desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base de peso.

En una realización del procedimiento, el polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida es de un polímero en dispersión acuosa.

En una realización del procedimiento, el polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida contiene una carga monomérica catiónica desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base molar, tiene un contenido de polímero activo desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base de peso y comprende al menos un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 3-(dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(dietilamino)propilo, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoilo)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilo)propil]trimetilamonio, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio y cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio.

En una realización del procedimiento, la disolución acuosa anfótera que contiene acrilamida se compone por un complejo polielectrolítico que consiste en un polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida y un cofactor que porta una carga opuesta.

En una realización del procedimiento, el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida son una mezcla de productos individuales y la parte catiónica del polímero anfótero que contiene acrilamida se genera a partir de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio y cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio.

En una realización del procedimiento, el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida se añaden al extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel en una relación entre el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida desde 10:1 hasta 1:50 hasta un total del 1,25 % sobre una base de peso de la pasta de papel seca, basándose en los sólidos de polímero activos de los productos poliméricos.

### Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en el presente documento, los términos en singular “uno/una” y “el/la” son sinónimos y se usan de manera intercambiable con “uno/una o más” o “al menos uno/una” a menos que el contexto indique claramente que significa lo contrario. Por consiguiente, por ejemplo, la referencia a “un compuesto” en el presente documento o en las reivindicaciones adjuntas puede referirse a un único compuesto o a más de un compuesto.

Tal como se usa en el presente documento y a menos que se indique de otro modo, se entiende que los términos “polímeros que contienen vinilamina” significan homopolímeros de vinilamina (por ejemplo, polivinilamina o polivinilformamida completamente hidrolizada), copolímeros de vinilamina con otros comonómeros, polivinilformamida parcialmente hidrolizada, copolímeros de vinilformamida parcialmente hidrolizados, terpolímeros de vinilamina, homo- y copolímeros de vinilamina fabricados mediante la modificación de Hofmann de polímeros de acrilamida o polímeros que contienen vinilamina que se modifican químicamente después de la polimerización. Los ejemplos pueden incluir aquellos descritos en la publicación de patente estadounidense número 2009/0043051 o número 2008/0196851.

Tal como se usa en el presente documento y a menos que se indique de otro modo, el término “polímero que contienen acrilamida” se refiere al polímero en disolución acuosa anfótero que contiene acrilamida.

Tal como se usa en el presente documento y a menos que se indique de otro modo, el término “polímero en disolución acuosa” se refiere a un polímero que forma una disolución completamente homogénea en agua cuando se diluye hasta el 1 % sobre una base de sólidos secos, en ausencia de cualquier codisolvente. Por ejemplo, un polímero en disolución acuosa no incluye emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite. Los ejemplos de polímeros en disolución acuosa pueden incluir polímeros en dispersión acuosa, tal como se describe en las patentes estadounidenses 5.541.252 y 7.323.510, así como en las publicaciones de patente estadounidenses número 2002/198317 y número 2008/0033094.

La invención se basa en el descubrimiento de que el rendimiento de una máquina de fabricación de papel y los productos de papel obtenidos de ese modo pueden mejorarse enormemente mediante el tratamiento de la lechada de pasta con un polímero que contiene vinilamina en combinación con un polímero que contiene acrilamida con un peso molecular y atributos de carga particulares, tal como se describe a continuación. El uso de un polímero que contiene vinilamina solo proporciona rendimiento de resistencia y de drenaje en el sistema de fabricación de papel; sin embargo, cuando se añade en cantidades cada vez mayores, el rendimiento del producto de papel alcanza un límite en primer lugar y luego se deteriora, debido en gran medida a la sobrefloculación de la banda de papel en formación. Se ha hallado inesperadamente que la adición de polímero que contiene vinilamina junto con la adición de polímeros en disolución acuosa que contienen acrilamida que tienen una carga anfótera sustancial da como resultado un producto con rendimiento de resistencia que va más allá de la que puede lograrse usando polímeros que contienen vinilamina o que contienen acrilamida solos; además, el excelente rendimiento de drenaje logrado usando un polímero que contiene vinilamina puede mantenerse sustancialmente usando dicha combinación de polímeros.

El polímero que contiene vinilamina proporciona la mayor eficacia cuando su peso molecular es desde 75 000 daltons hasta 750 000 daltons, más preferiblemente desde 100 000 daltons hasta 600 000 daltons, lo más preferiblemente desde 150 000 daltons hasta 500 000 daltons. El peso molecular puede ser desde 150 000 daltons hasta 400 000 daltons. Por debajo del umbral de peso molecular de 75 000 daltons, se observa poco o ningún rendimiento de resistencia y no se observa una mejora sustancial del rendimiento de drenaje. El polímero que contiene vinilamina no se somete a coacción con el almidón antes de añadirlo a la lechada de pasta. Un polímero que contiene vinilamina con un peso molecular por encima de 750 000 daltons, en general, afectará negativamente a la formación en las dosificaciones requeridas para una mejora de la resistencia en seco debido a la tendencia a sobreflocular la hoja, dando como resultado una menor resistencia. Un polímero en disolución acuosa que contiene vinilamina de más de 750 000 daltons o se produce normalmente con viscosidades tan altas que hacen que la manipulación del producto sea extremadamente difícil o alternativamente se produce con un contenido de sólidos de polímero de producto tan bajo que hace que no sea rentable almacenar y enviar el producto.

El porcentaje de sólidos de polímero activos del polímero que contiene vinilamina oscila entre el 5 % y el 30 %, más preferiblemente entre el 8 % y el 20 % en peso del contenido total de producto de polímero que contiene vinilamina. Por

5 debajo del 5 % de sólidos de polímero activos, pueden ser posibles polímeros en disolución acuosa de mayor peso molecular, pero el producto se vuelve ineficaz cuando se tienen en cuenta los costes de envío y transporte. Por otro lado, a medida que aumentan los sólidos de polímero activos, el peso molecular del polímero debe disminuir globalmente de manera que la disolución acuosa siga siendo fácilmente bombeable. Por tanto, puede establecerse una relación práctica entre los sólidos de polímero totales del producto de polímero que contiene vinilamina y el peso molecular de dicho polímero y puede establecerse una correlación entre estos parámetros y el rendimiento del polímero.

10 El rendimiento del polímero que contiene vinilamina depende de la cantidad de amina primaria presente en el producto. El resto de vinilamina se genera normalmente mediante hidrólisis ácida o básica de grupos *N*-vinilacilamida, tales como *N*-vinilformamida, *N*-vinilacetamida o *N*-vinilpropionamida, lo más preferiblemente *N*-vinilformamida. El polímero que contiene vinilamina proporciona la mayor eficacia en la mejora de la resistencia en seco de un producto de papel y/o del rendimiento de drenaje de un sistema de fabricación de papel cuando la cantidad de *N*-vinilformamida es de al menos el 50 % sobre una base molar del polímero hidrolizado. Después de la hidrólisis, al menos el 10 % de la *N*-vinilformamida incorporada originariamente en el polímero resultante debe hidrolizarse. Sin querer limitarse a una teoría, el grupo *N*-vinilformamida hidrolizado puede existir en diversas estructuras en el producto de polímero final, tales como estructuras de amina, amidina, guanidina o amida primarias o sustituidas, en formas de cadena abierta o cíclicas después de la hidrólisis.

20 El polímero que contiene acrilamida proporciona la mayor eficacia cuando contiene una cantidad sustancial de comonomero(s) cargado(s) positivamente. Sin querer limitarse a una teoría, el monómero cargado positivamente permite que el polímero que contiene acrilamida se adhiera a las fibras de celulosa debido a una interacción carga-carga con sustancias cargadas negativamente de la lechada de pasta, incluyendo, pero sin limitarse a: fibras de pasta de papel, hemicelulosa, almidón oxidado que se encuentra normalmente en la celulosa reciclada, adyuvantes de resistencia aniónica tales como carboximetilcelulosa y desechos aniónicos. La incorporación de grupos catiónicos al polímero que contiene acrilamida, en general, no es perjudicial para el rendimiento de drenaje del sistema de fabricación de papel. Sin querer limitarse a una teoría, los componentes con enlaces de hidrógeno del polímero que contiene acrilamida, tales como grupos amida, son eficaces en la mejora de la resistencia en seco del producto de papel.

30 Los comonomeros adecuados usados para conferir carga catiónica al polímero incluyen, pero no se limitan a, cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 3-(dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(dimetilamino)propilo, acrilato de 3-(dietilamino)propilo, metacrilato de 3-(dietilamino)propilo, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, cloruro de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoilo)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilo)propil]trimetilamonio, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio y cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio. Tales monómeros catiónicos pueden afectar al rendimiento del polímero anfótero cuando se incorporan a la estructura principal del polímero.

40 En el polímero anfótero, la cantidad del monómero catiónico más la cantidad de un monómero aniónico descrito a continuación puede ser desde el 5 % hasta el 50 %, más preferiblemente desde el 15 % hasta el 40 %, sobre una base molar de todos los monómeros incorporados al polímero que contiene acrilamida. El polímero que contiene acrilamida puede reticularse con un agente tal como metilén-bisacrilamida (MBA), siempre que se cumplan las directrices de peso molecular y carga, tal como se describe en el presente documento.

45 La incorporación de un comonomero aniónico al polímero que contiene acrilamida junto con el comonomero catiónico, formando un polímero anfótero que contiene acrilamida, también es eficaz para mejorar la resistencia en seco de un producto de papel producido de ese modo. Sin querer limitarse a una teoría, el comonomero aniónico permite que el polímero anfótero forme un complejo de coacervado con una amplia variedad de sustancias que se encuentran en una lechada de pasta reciclada, incluyendo, pero sin limitarse a: un polímero que contiene vinilamina, un floculante o coagulante cargado de manera catiónica, almidón catiónico o anfótero, adyuvantes de resistencia en húmedo de poliamidoamina-epiclorhidrina u otro polímero anfótero que contiene acrilamida. Además, la combinación de monómeros catiónicos y aniónicos en el polímero que contiene acrilamida mejora o no afecta negativamente al rendimiento de drenaje de un sistema de fabricación de papel en comparación con un polímero que contiene acrilamida que solo usa un comonomero aniónico. Los comonomeros aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, anhídrido maleico, ácido maleico, sulfonato de estireno, sulfonato de vinilo, sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano (AMPS). Alternativamente, tales subestructuras pueden generarse mediante hidrólisis de una estructura precursora (por ejemplo, generación de ácido metacrílico en la estructura principal del polímero mediante hidrólisis de metacrilato de metilo después de la polimerización formal). La cantidad de monómero cargado incorporado al polímero que contiene acrilamida puede afectar al rendimiento del polímero. Tales monómeros aniónicos pueden usarse en un polímero anfótero que contiene acrilamida y la cantidad del monómero aniónico más la cantidad de un monómero catiónico descrito a continuación puede ser desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base molar de todos los monómeros incorporados al polímero que contiene acrilamida. El polímero que contiene acrilamida puede reticularse con un agente tal como metilén-bisacrilamida (MBA), siempre que se cumplan las directrices de peso molecular y carga, tal como se describe en el presente documento.

Las propiedades de un polímero anfótero en disolución acuosa que contiene acrilamida tal como se definió anteriormente también pueden producirse eficazmente mediante el uso de un complejo polielectrolítico que contiene acrilamida. Cuando se combina con un polímero que contiene vinilamina, dicho complejo polielectrolítico de que contiene acrilamida también puede producir beneficios similares a los descritos anteriormente cuando se combinan  
 5 polímeros que contienen vinilamina con polímeros catiónicos o anfóteros que contienen acrilamida. Aunque se han divulgado complejos polielectrolíticos de diversas formas, tal como en la publicación de patente europea n.º 1.918.455 A1, en el presente documento se divulga el resultado inesperado de eficacia de tales complejos polielectrolíticos en la generación de resistencia en seco, que va más allá de lo que el complejo polielectrolítico puede proporcionar por sí mismo y que puede lograrse cuando se usan en combinación con polímeros que contienen vinilamina. Un complejo  
 10 polielectrolítico que contiene acrilamida contiene un polímero que contiene acrilamida de carga catiónica, anfótera o aniónica, así como un segundo polímero de carga complementaria. Por ejemplo, un polímero aniónico que contiene acrilamida producido mediante polimerización de acrilamida con uno de los monómeros aniónicos adecuados enumerados anteriormente puede formar un complejo polielectrolítico con un polímero catiónico, que puede incluir o no acrilamida. Tales polímeros catiónicos incluyen, pero no se limitan a, polímeros de alquilamina-epiclorhidrina, polímeros catiónicos que contienen acrilamida tal como se describió anteriormente, polímeros de poliamidoamina-epiclorhidrina y polímeros de polietilenimina. El complejo polielectrolítico que contiene acrilamida también puede comprender un polímero catiónico que contiene acrilamida y un polímero aniónico. Tales polímeros aniónicos incluyen, pero no se limitan a, polímeros y copolímeros de ácido (met)acrílico, polímeros y copolímeros de ácido maleico y carboximetilcelulosa. El complejo polielectrolítico que contiene acrilamida puede añadirse a la lechada para la  
 20 fabricación de papel como un producto combinado individual o como dos productos independientes, lo más preferiblemente como un producto combinado individual. El complejo polielectrolítico anfótero porta una carga neta, expresada en miliequivalentes por gramo (meq/g) de contenido de polímero activo. El complejo polielectrolítico anfótero, en general, presenta la mayor estabilidad y utilidad en combinación con polímeros que contienen vinilamina cuando la carga neta está en el intervalo desde -2 meq/g hasta +2 meq/g, más preferiblemente desde -1 meq/g hasta +1 meq/g. El tamaño de partícula también es un parámetro importante del complejo polielectrolítico anfótero. El complejo presenta la mayor utilidad cuando el tamaño de partícula oscila entre 0,1 micras y 50 micras, más preferiblemente entre 0,2 y 5 micras. Otras directrices para sólidos de polímero activos, los métodos preferidos para añadir el polímero que contiene acrilamida a la lechada de pasta y la relación entre el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida se aplican a la formulación total del complejo polielectrolítico que contiene acrilamida, no solo a la parte del  
 30 polímero que contiene acrilamida del complejo.

El polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida, tanto si se trata de manera característica de un polímero anfótero o de un complejo polielectrolítico anfótero tal como se definió anteriormente, mejora más eficazmente la resistencia en seco de un producto de papel cuando su peso molecular es mayor de 75 000 daltons. Un peso molecular menor de 75 000 daltons no se conserva fácilmente en la hoja y, sobre todo, no confiere al papel unas propiedades de resistencia en seco significativas, aunque podría fabricarse de tal manera que presentara un contenido en sólidos de polímero por encima del 50 % sobre una base de peso. Sin embargo, un polímero que contiene acrilamida de más de 1 500 000 daltons, y especialmente de más de 2 500 000 daltons puede mostrar inconvenientes significativos. Aunque, a menores dosificaciones, tales polímeros de alta masa molar pueden proporcionar un buen rendimiento de drenaje, lograr una alta resistencia en seco requiere normalmente mayores dosificaciones de polímeros. Un polímero de este tipo puede sobreflocular significativamente la hoja cuando se añade a una dosificación que podría tener un impacto significativo sobre la resistencia en seco, dando como resultado de ese modo una formación deficiente y/o una resistencia en seco deficiente. En una realización, los pesos moleculares de los polímeros catiónicos o anfóteros en disolución acuosa que contienen acrilamida, pueden estar en el intervalo desde 75 000 hasta menos de 1 500 000 daltons o pueden ser desde 100 000 hasta menos de 1 250 000 daltons o pueden ser desde 100 000 hasta menos de 1 000 000 daltons. Además, un polímero de este peso molecular, en general, se sintetiza mediante polimerización en emulsión o emulsión inversa, añadiendo de ese modo unos costes, inconveniencias y riesgo ambiental y de seguridad significativos. Por ejemplo, en la formulación de un producto de emulsión inversa se requiere petróleo u otro hidrocarburo, tal como aceite mineral, que añade un coste significativo al producto aunque por sí mismo no añade valor al producto; se requieren equipos de preparación adicionales significativos usados para almacenar, agitar, diluir e invertir las emulsiones; se necesitan productos químicos adicionales para romper o invertir la emulsión; y los polímeros de tipo emulsión o emulsión inversa también contienen cantidades significativas de compuestos orgánicos volátiles, generando un peligro significativo para la salud y/o seguridad. En teoría, en un producto puede lograrse un polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida de peso molecular de más de 1 500 000 daltons; sin embargo, un producto de este tipo tendría probablemente menos del 5 % de sólidos de polímero, haciendo que un producto de este tipo sea menos útil, rentable y conveniente para un fabricante de papel o comprendería una viscosidad tan alta que la manipulación del producto sería extremadamente difícil. Por tanto, en general, existe una relación práctica entre los sólidos de polímero totales y el peso molecular y puede establecerse una correlación general entre estos parámetros y el rendimiento del polímero.  
 60

En una realización, el polímero que contiene acrilamida es un polímero en dispersión acuosa. Los polímeros que contienen acrilamida producidos mediante polimerización en dispersión acuosa de naturaleza anfótera son de especial importancia práctica cuando se combinan con polímeros que contienen vinilamina. Se describen ejemplos específicos en la patente estadounidense n.º 7.323.510, así como en la publicación de patente estadounidense n.º 2008/0033094. Estos polímeros en disolución acuosa pueden tener pesos moleculares desde 300 000 daltons hasta 1 500 000 daltons o desde 400 000 daltons hasta menos de 1 250 000 daltons, mientras se mantiene un contenido en sólidos de polímero  
 65

desde el 10 % hasta el 50 % sobre una base de peso. Estos polímeros tienen un peso molecular que es algo menor que el de los floculantes tradicionales y, por tanto, son menos eficaces que los polímeros que contienen acrilamida de mayor peso molecular como polímeros de retención y drenaje a bajos niveles de dosificación, aunque pueden generar un excelente rendimiento de drenaje cuando se usan a niveles de dosificación adecuados para mejorar la resistencia en seco sin sobreflocular una hoja celulósica en formación. Sin querer limitarse a una teoría, la interacción de polímeros que contienen vinilamina con polímeros que contienen acrilamida en dispersión acuosa o con otros componentes de un sistema de fabricación de papel, incluyendo pero sin limitarse a almidón oxidado, hemicelulosa o desechos aniónicos, puede crear redes de enlaces de hidrógeno especialmente extensas, proporcionando una resistencia en seco adicional a un producto de papel sin que ello efectos negativos sustanciales sobre el rendimiento de drenaje del sistema de fabricación de papel.

El polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida pueden combinarse entre sí en una mezcla de producto individual. Las relaciones entre el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida oscilan entre 10:1 y 1:50, más preferiblemente en el intervalo desde 5:1 hasta 1:10, más preferiblemente en el intervalo desde 3:1 hasta 1:5, lo más preferiblemente en el intervalo desde 2:1 hasta 1:4.

Las cantidades totales de la mezcla de polímeros que pueden añadirse a la lechada de pasta en el extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel van desde el 0,05 % hasta el 1,25 % del peso de pasta de papel seca sobre una base de sólidos de polímero totales. Pueden producirse mezclas con polímeros que contienen vinilamina y polímeros catiónicos o anfóteros que contienen acrilamida, pero lo más preferiblemente con polímeros catiónicos que contienen acrilamida. Sin querer limitarse a una teoría, los componentes aniónicos de polímeros anfóteros que contienen acrilamida pueden interactuar de forma iónica con los componentes catiónicos de polímeros que contienen vinilamina, particularmente grupos amina primaria, para formar geles y productos de alta viscosidad que no son útiles para la fabricación de papel. Sin querer limitarse a una teoría, los polímeros que contienen monómeros catiónicos con grupos éster, por ejemplo, cloruro de [2-(acrililoxi)etil]trimetilamonio, pueden reaccionar en disoluciones acuosas con grupos amina primaria del polímero que contiene vinilamina para formar grupos amida o pueden hidrolizarse para generar los restos aniónicos mencionados anteriormente, cualquiera de los cuales puede formar un producto gelificado o un producto de viscosidad prohibitivamente alta que no es útil en la fabricación de papel. Además, la hidrólisis del grupo acrilato catiónico relativamente caro representa una pérdida económica significativa cuando se considera el polímero catiónico que contiene acrilamida. Sin querer limitarse a una teoría, los monómeros catiónicos que contienen amida, tales como cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio o cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) son resistentes tanto a la hidrólisis en disoluciones acuosas como a la reacción con grupos amina primaria, lo que los convierte en preferidos como monómeros catiónicos en el polímero que contiene acrilamida que va a mezclarse con el polímero que contiene vinilamina.

Los polímeros que contienen vinilamina y los polímeros que contienen acrilamida pueden añadirse durante el procedimiento de fabricación de papel en el extremo húmedo o bien en la pasta espesa o en la pasta espesa; o bien antes o bien después de un punto de cizallamiento. El polímero que contiene acrilamida puede añadirse en primer lugar en el extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel, seguido por el polímero que contiene vinilamina; el polímero que contiene acrilamida puede añadirse por separado en el mismo punto del extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel que el polímero que contiene vinilamina; el polímero que contiene acrilamida puede añadirse en el mismo punto del extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel como una mezcla de producto individual; o, más preferiblemente, el polímero que contiene vinilamina puede añadirse en primer lugar en el extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel, seguido por el polímero que contiene acrilamida. El polímero que contiene vinilamina no se hace reaccionar con el almidón antes de añadirse a la lechada de pasta.

El polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida pueden añadirse al extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel en una relación desde 1:50 hasta 10:1 entre el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida como una relación de sólidos de polímero; más preferiblemente en una relación desde 1:10 hasta 5:1, más preferiblemente en el intervalo desde 1:5 hasta 3:1, lo más preferiblemente en el intervalo desde 1:5 hasta 2:1. Las cantidades totales de la mezcla de polímeros que pueden añadirse a la lechada de pasta en el extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel van del 0,05 % al 1,25 % del peso de pasta de papel seca sobre una base de sólidos de polímero totales.

En otra realización, esta invención puede aplicarse a cualquiera de las diversas calidades de papel que se benefician de una mejorada resistencia en seco, incluyendo pero sin limitarse a cartón de revestimiento, bolsa, cartoncillo, papel para copias, cartón para envases, papel para ondular, carpeta de archivos, papel prensa, cartón para cajas, cartón para embalaje, impresión y escritura, de seda, para toallitas y publicación. Estas calidades de papel pueden componerse de cualquier fibra de pasta de papel típica incluyendo pasta mecánica de madera, Kraft blanqueada o sin blanquear, al sulfato, semimecánica, mecánica, semiquímica y reciclada. Pueden o no incluir rellenos inorgánicos.

Las realizaciones de la invención se definen en los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos se proporcionan solamente a modo de ilustración. Por tanto, diversas modificaciones de la presente invención, además de las mostradas y descritas en el presente documento, resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción anterior. Aunque la invención se ha descrito con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, debe entenderse que la invención no se limita a los casos particulares divulgados y que se extiende a todos los

equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

### Ejemplos

5 La polivinilamina se abrevia como PVAm. Se usó cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) para medir el peso molecular. Se llevó a cabo el análisis usando columnas de permeación en gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) y equipo cromatográfico de la serie 515 de Waters con una mezcla de  $\text{NaNO}_3$  al 1 %/ácido trifluoroacético al 0,1 % en  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$  50:50 como fase móvil. El caudal fue de 1,0 ml/min. El detector fue un refractómetro diferencial Hewlett Packard 1047A. Se fijó la temperatura de la columna a 40 °C y la temperatura del detector era de 35 °C. Se calcularon el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y promedio en peso ( $M_w$ ) de los polímeros con respecto a la poli(2-vinilpiridina) estándar de bajo peso molecular disponible comercialmente.

15 Se midieron las cargas netas o densidades de carga netas (Mütek) de los polímeros ionizados de la presente invención a pH 7,0 usando un método de titulación de coloides. La densidad de carga (meq/g) es la cantidad de carga neta por peso unitario, en miliequivalentes por gramo de polímero activo. La muestra de polímero se titula con un titulante de carga opuesta. Para polímeros catiónicos netos, el titulante usado es polivinilsulfato de potasio (PVSK) y para polímeros aniónicos netos el titulante usado es poli(cloruro de dimetil dialilamonio) (DADMAC). El titulante se añade hasta que se logra un potencial de 0 mV usando un titulador automático (Brinkmann Titrimo) a una velocidad de titulación fija (0,1 ml/dosis, 5 segundos) y un detector de carga de partículas Mütek (modelo PCD 03, BTG, Mütek Analytic Inc., 2141 Kingston Ct., Marietta, GA, EE.UU.) que significa la detección del punto final.

25 Se fabricó cartón de revestimiento usando una máquina de fabricación de papel. La pasta de papel era un papel reciclado al 100 % con una dureza de 50 ppm, una alcalinidad de 25 ppm, almidón oxidado GPC D15F al 2,5 % (Grain Processing Corp., Muscatine, IA) y una conductividad de 2000 uS/cm. El pH del sistema era de 7,0, a menos que se indique de otro modo, y el refinado de la pasta de papel era de aproximadamente 380 CSF con la temperatura de la pasta a 52 °C. El peso base era de 0,1625 kgf por metro cuadrado A menos que se indique de otro modo, se añadieron almidón catiónico Stalok 300 (Tate & Lyle PLC, Londres, R.U.) y floculante PerForm® PC 8713 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel en una cantidad del 0,5 % y el 0,0125 % de pasta de papel seca, respectivamente. Se añadieron los polímeros que contienen vinilamina y que contienen acrilamida tal como se describió en los ejemplos anteriores como agentes de resistencia en seco al extremo húmedo de la máquina de fabricación de papel a los niveles indicados, expresados como porcentaje del peso de componente activo de polímero frente a la pasta de papel seca. En general, se acepta que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las que pueden usarse en una máquina de fabricación de papel comercial. Se usaron los ensayos de aplastamiento en anillos, estallido Mullen en seco y tracción en seco para medir los efectos de la resistencia en seco. Todos los resultados de resistencia en seco se expresan como un porcentaje de la resistencia en seco del papel fabricado sin una resina de resistencia en seco.

40 Se comparó la eficacia del drenaje de los diversos sistemas poliméricos usando uno de los dos ensayos. Un ensayo es el ensayo de refinado según las normas canadienses (*Canadian Standard Freeness Test*, CSF). La dosis de componente activo de polímero varía tal como se indica en las tablas. Los resultados se resumen en las siguientes tablas y los rendimientos de drenaje de estas composiciones se expresan como un aumento en porcentaje con respecto al blanco.

45 Otro método para la evaluación del rendimiento del procedimiento de drenaje es el ensayo de drenaje en vacío (*vacuum drainage test*, VDT). La configuración del dispositivo es similar a la del ensayo con embudo Buchner tal como se describe en diversos libros de referencia sobre filtración, por ejemplo, véase Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª edición (McGraw-Hill, Nueva York, 1999), págs. 18-78. El VDT consiste en un embudo filtrante Gelman magnético de 300 ml, una probeta de 250 ml, una desconexión rápida, una trampa de agua y una bomba de vacío con un regulador e indicador de vacío. El ensayo VDT se llevó a cabo ajustando en primer lugar el vacío a 254 mm de Hg y colocando el embudo apropiadamente sobre la probeta. Después, se cargaron 250 g de pasta de papel al 0,5 % en peso en un vaso de precipitados y luego se añadieron los aditivos requeridos según el programa de tratamiento (por ejemplo, almidón, polímero que contiene vinilamina, polímero que contiene acrilamida, floculantes) a la pasta en agitación proporcionada por un agitador de varilla. La pasta se vertió entonces en el embudo filtrante y se puso en marcha la bomba de vacío mientras que, simultáneamente, se ponía en marcha un cronómetro. La eficacia de drenaje se notifica como el tiempo requerido para obtener 230 ml de filtrado. Los resultados de los dos ensayos de drenaje se normalizaron y expresaron como un porcentaje del rendimiento de drenaje observado frente a un sistema que no incluyó los polímeros que contienen vinilamina y que contienen acrilamida.

60 El Polímero A es un polímero que contiene vinilamina tal como Hercobond® 6363 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) con un peso molecular en el intervalo de 100 000 daltons a 500 000 daltons con un contenido en sólidos de polímero activos del 9 % al 15 %, una carga de *N*-vinilformamida desde el 75 % hasta el 100 % y un intervalo de hidrólisis desde el 50 % hasta el 100 %.

65 El Polímero B es un polímero que contiene vinilamina tal como Hercobond® 6350 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) con un peso molecular en el intervalo de 100 000 daltons a 500 000 daltons con un contenido en



sólidos de polímero activos del 9 % al 15 %, una carga de *N*-vinilformamida desde el 75 % hasta el 100 % y un intervalo de hidrólisis desde el 30 % hasta el 75 %.

5 El Polímero C es un polímero anfótero que contiene acrilamida tal como Hercobond® 1205 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) con un peso molecular en el intervalo de 100 000 daltons a 500 000 daltons con un contenido en sólidos de polímero activos del 10 % al 25 % y una carga monomérica total de monómeros aniónicos y catiónicos desde el 8 % hasta el 20 % de la carga monomérica total.

10 El Polímero de referencia D es un polímero catiónico que contiene acrilamida tal como Hercobond® 1200 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) con un peso molecular en el intervalo de 100 000 daltons a 500 000 daltons, un contenido en sólidos de polímero activos del 10 % al 25 % y una carga monomérica catiónica del 20 % al 40 %.

15 El Polímero comparativo E es un polímero aniónico que contiene acrilamida tal como Hercobond® 2000 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) con una carga monomérica aniónica en el intervalo desde el 5 % hasta el 20 %.

20 El Polímero de referencia F y el Polímero de referencia G son polímeros catiónicos en dispersión acuosa que contienen acrilamida tales como Praestaret® K325 y K350, respectivamente (disponibles de Ashland Inc., Covington, KY) con un peso molecular en el intervalo de 500 000 daltons a 1 500 000 daltons, un contenido en sólidos de polímero activos del 20 % al 45 % y una carga monomérica catiónica del 10 % al 40 %.

25 El Polímero H es un complejo polielectrolítico anfótero que contiene acrilamida tal como Hercobond® 1822 (disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE) con un peso molecular en el intervalo de 100 000 daltons a 500 000 daltons con un contenido en sólidos de polímero activos del 10 % al 25 % y una carga neta desde -2 meq/g hasta +2 meq/g.

30 El Polímero de referencia K es un polímero catiónico que contiene acrilamida tal como Praestamin® CL (disponible de Ashland Inc., Covington, KY) con un peso molecular en el intervalo de 100 000 daltons a 400 000 daltons con un contenido en sólidos de polímero activos del 15 % al 30 %. El comonomero catiónico del polímero de referencia K es cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio. El polímero de referencia K puede combinarse con polímeros que contienen vinilamina tales como el polímero A y el polímero B para formar un producto individual.

EJEMPLO 1

35 La Tabla 1 muestra los resultados de un ensayo en una máquina de fabricación de papel piloto usando el Polímero A, el Polímero anfótero C y el Polímero catiónico de referencia D. Se ajustó el pH del sistema a 6,5. Se usaron alumbre (Croydon, PA) y cola de colofonia HipHase 35 (Hercules, Inc., Wilmington, DE) en una cantidad del 0,5 % y el 0,3 % de la pasta de papel seca, respectivamente. Se añadió almidón anfótero OptiPlus 1030 (National Starch, Bridgewater, NJ) en lugar del almidón catiónico Stalok 300, también en un 0,5 % de la pasta de papel seca.

40 Tabla 1. Propiedades de resistencia y drenaje de papel fabricado con el Polímero A y un polímero que contiene acrilamida.

Entrada	Aditivo 1	%	Aditivo 2	%	Tracción en seco	Estallido Mullen en seco	Aplastamiento en anillos	Drenaje
1	--	--	--	--	100	100	100	100
2	Polímero A	0,050	--	--	102,4	106,2	105,7	110
3	Polímero A	0,125	--	--	103,2	110,2	108,7	131
4	--	—	Polímero C	0,100	104,5	105,7	104,8	107
5	--	—	Polímero C	0,250	103,8	113,0	110,1	110
6	Polímero A	0,050	Polímero C	0,100	102,8	108,0	110,4	121
7	Polímero A	0,125	Polímero C	0,100	112,8	116,8	112,6	142
8	Polímero A	0,088	Polímero C	0,175	106,5	112,7	117,8	137
9	Polímero A	0,050	Polímero C	0,250	110,4	109,2	114,2	121
10	Polímero A	0,125	Polímero C	0,250	108,9	121,0	116,9	153
11	--	—	Polímero D*	0,100	103,2	93,1	104,6	129
12	--	—	Polímero D*	0,250	106,5	106,2	109,9	150
13	Polímero A	0,050	Polímero D*	0,100	103,2	98,2	107,0	137
14	Polímero A	0,125	Polímero D*	0,100	105,1	108,3	111,4	137
15	Polímero A	0,088	Polímero D*	0,175	107,7	113,0	110,9	150
16	Polímero A	0,050	Polímero D*	0,250	104,6	107,7	109,5	142
17	Polímero A	0,125	Polímero D*	0,250	106,8	117,4	107,2	147

\* Polímero de referencia

45 La Tabla 1 muestra que la resistencia podría mejorarse notablemente mediante la adición del polímero que contiene acrilamida y que el rendimiento de drenaje se mantuvo, si no se mejoró, añadiendo más cantidad del polímero que

## ES 2 625 625 T3

5 contiene acrilamida. Se observa que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las dosificaciones comparables desde un punto de vista de eficacia en una máquina de fabricación de papel comercial. Por ejemplo, si el 0,10 % de aditivo es una cantidad eficaz para un polímero de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto, entonces la cantidad eficaz en la máquina comercial sería de aproximadamente el 0,05 % o menos.

### EJEMPLO 2

10 La Tabla 2 muestra el rendimiento de drenaje de tres aditivos de polímero que contiene acrilamida diferentes usando la misma agua blanca y pasta de papel que se indican en los ensayos de resistencia ilustrados en la Tabla 1. El rendimiento de drenaje se evaluó usando el ensayo CSF tal como se indicó anteriormente. Se muestran las entradas 18 a 23 para comparación.

15 Tabla 2 Propiedades de drenaje de pasta de papel fabricada usando diversos polímeros que contienen acrilamida con el Polímero A.

Entrada	Aditivo 1	% de pasta de papel seca	Aditivo 2	% de pasta de papel seca	% de drenaje
1	--	--	--	--	100
2	Polímero A	0,050	--	--	110
3	Polímero A	0,125	--	--	131
4	--	--	Polímero C	0,100	107
5	--	--	Polímero C	0,250	110
6	Polímero A	0,050	Polímero C	0,100	121
7	Polímero A	0,125	Polímero C	0,100	142
8	Polímero A	0,088	Polímero C	0,175	137
9	Polímero A	0,050	Polímero C	0,250	121
10	Polímero A	0,125	Polímero C	0,250	153
11	--	--	Polímero D*	0,100	129
12	--	--	Polímero D*	0,250	150
13	Polímero A	0,050	Polímero D*	0,100	137
14	Polímero A	0,125	Polímero D*	0,100	137
15	Polímero A	0,088	Polímero D*	0,175	150
16	Polímero A	0,050	Polímero D*	0,250	142
17	Polímero A	0,125	Polímero D*	0,250	147
18	--	--	Polímero comparativo E	0,100	96
19	--	--	Polímero comparativo E	0,250	94
20	Polímero A	0,050	Polímero comparativo E	0,100	110
21	Polímero A	0,125	Polímero comparativo E	0,100	134
22	Polímero A	0,088	Polímero comparativo E	0,175	118
23	Polímero A	0,050	Polímero comparativo E	0,250	104
24	Polímero A	0,125	Polímero comparativo E	0,250	134

\* Polímero de referencia

20 La Tabla 2 demuestra que el rendimiento de drenaje de la lechada de pasta es más débil cuando se usa el polímero aniónico que contiene acrilamida (Polímero comparativo E) en comparación con los polímeros anfóteros y catiónicos que contienen acrilamida (Polímero C y Polímero de referencia D). Se observa que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las dosificaciones comparables desde un punto de vista de eficacia en una máquina de fabricación de papel comercial. Por ejemplo, si el 0,10 % de aditivo es una cantidad eficaz para un polímero de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto, entonces la cantidad eficaz en la máquina comercial sería de aproximadamente el 0,05 % o menos.

### EJEMPLO DE REFERENCIA 3

30 La Tabla 3 muestra los resultados de un ensayo en una máquina de fabricación de papel piloto usando un polímero que contiene vinilamina y un polímero catiónico que contiene acrilamida. En este ejemplo, como en todos los ejemplos siguientes, se mantuvo el pH a 7,0, no se incluyó alumbre en las materias primas y no se emplearon agentes de encolado.

35 Tabla 3. Resultados de un ensayo en máquina de fabricación de papel piloto a pH 7,0 y en presencia del Polímero B y el Polímero catiónico de referencia D que contiene acrilamida.

Entrada	Aditivo 1	%	Aditivo 2	%	Tracción en	Estallido Mullen en	Aplastamiento en	Drenaje
---------	-----------	---	-----------	---	-------------	---------------------	------------------	---------

					seco	seco	anillos	
1	--	--	--	--	100	100	100	100
2	Polímero B	0,100	--	--	96,3	95,7	100,9	98
3	Polímero B	0,300	--	--	102,5	104,0	112,4	137
4	--	--	Polímero D*	0,100	104,5	108,6	107,1	109
5	--	--	Polímero D*	0,300	105,7	107,4	106,0	115
6	Polímero B	0,100	Polímero D*	0,100	100,8	95,2	105,6	134
7	Polímero B	0,300	Polímero D*	0,100	110,1	109,9	116,6	120
8	Polímero B	0,200	Polímero D*	0,200	112,9	115,8	119,9	118
9	Polímero B	0,100	Polímero D*	0,300	115,7	123,0	113,7	115
10	Polímero B	0,300	Polímero D*	0,300	110,4	120,2	111,3	112

\* Polímero de referencia

5 La Tabla 3 demuestra que, con altas dosificaciones de los dos polímeros, puede lograrse un excelente rendimiento de resistencia cuando se añaden los dos productos químicos juntos en comparación con su rendimiento cuando se añaden solos. Este método permite que el fabricante de papel logre una mayor eficacia en el uso de productos químicos y la resistencia añadida lograda cuando los dos productos químicos se añaden juntos permite que el fabricante de papel reduzca el uso del caro Polímero B que contiene vinilamina. Se observa que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las dosificaciones comparables desde un punto de vista de eficacia en una máquina de fabricación de papel comercial. Por ejemplo, si el 0,10 % de aditivo es una cantidad eficaz para un polímero de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto, entonces la cantidad eficaz en la máquina comercial sería de aproximadamente el 0,05 % o menos.

#### EJEMPLO 4

15 La Tabla 4 muestra un ensayo en máquina de fabricación de papel piloto que emplea un polímero anfótero que contiene acrilamida en combinación con el polímero que contiene vinilamina. Este ensayo se realizó en condiciones similares a las del Ejemplo 3 anterior. Sin embargo, en este caso, se usó el Polímero anfótero C que contiene acrilamida en lugar del Polímero catiónico de referencia D que contiene acrilamida.

20 Tabla 4. Resultados de un ensayo en máquina de fabricación de papel piloto con el Polímero B y el Polímero anfótero C que contiene acrilamida.

Entrada	Aditivo 1	%	Aditivo 2	%	Tracción en seco	Estallido Mullen en seco	Aplastamiento en anillos	Drenaje
1	--	--	--	--	100	100	100,0	100
2	Polímero B	0,100	--	--	98,9	--	102,2	105
3	Polímero B	0,300	--	--	104,3	123,5	108,0	143
4	--	--	Polímero C	0,100	100,4	103,0	102,4	102
5	--	--	Polímero C	0,300	100,9	101,9	103,9	109
6	Polímero B	0,100	Polímero C	0,100	102,1	108,1	104,1	95
7	Polímero B	0,300	Polímero C	0,100	101,2	116,4	110,7	142
8	Polímero B	0,200	Polímero C	0,200	103,3	112,3	109,8	119
9	Polímero B	0,100	Polímero C	0,300	103,0	112,8	105,3	105
10	Polímero B	0,300	Polímero C	0,300	106	107,9	117,4	131

25 La Tabla 4 muestra que el tratamiento con los dos polímeros en tándem puede potenciar especialmente el estallido Mullen y el aplastamiento en anillos frente al uso de los polímeros de manera aislada. El rendimiento de drenaje solo se vio afectado de manera marginal. Se observa que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las dosificaciones comparables desde un punto de vista de eficacia en una máquina de fabricación de papel comercial. Por ejemplo, si el 0,10 % de aditivo es una cantidad eficaz para un polímero de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto, entonces la cantidad eficaz en la máquina comercial sería de aproximadamente el 0,05 % o menos.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 5.

35 La Tabla 5 muestra el efecto de combinar polímeros en dispersión acuosa con el Polímero B que contiene vinilamina.

Tabla 5. Adición de los Polímeros de referencia en dispersión acuosa F y G al Polímero B para mejorar la resistencia.

Entrada	Aditivo 1	%	Aditivo 2	%	Tracción en seco	Estallido Mullen en seco	Aplastamiento en anillos	Drenaje
---------	-----------	---	-----------	---	------------------	--------------------------	--------------------------	---------

1	--	--	--	--	100	100	100	100
2	Polímero B	0,100	--	--	99,0	107,6	105,4	117
3	Polímero B	0,300	--	--	101,8	109,8	107,7	138
4	--	—	Polímero F*	0,100	101,0	105,3	104,0	124
5	--	—	Polímero F*	0,300	102,8	102,4	110,6	155
6	Polímero B	0,100	Polímero F*	0,100	97,5	104,6	104,1	136
7	Polímero B	0,300	Polímero F*	0,100	104,2	111,8	111,0	135
8	Polímero B	0,200	Polímero F*	0,200	104,1	116,9	110,7	140
9	Polímero B	0,100	Polímero F*	0,300	105,5	110,4	109,1	157
10	Polímero B	0,300	Polímero F*	0,300	108,3	119,2	114,6	125
11	--	—	Polímero G*	0,300	98,6	98,4	102,2	123
12	--	—	Polímero G*	0,300	99,5	102,3	101,2	151
13	Polímero B	0,100	Polímero G*	0,100	101,1	101,0	106,7	134
14	Polímero B	0,300	Polímero G*	0,100	104,9	118,5	108,9	142
15	Polímero B	0,200	Polímero G*	0,200	103,6	114,8	110,2	145
16	Polímero B	0,100	Polímero G*	0,300	105,4	109,7	106,7	153
17	Polímero B	0,300	Polímero G*	0,300	107,2	130,0	111,7	139

\* Polímero de referencia

5 La Tabla 5 demuestra que el drenaje puede mantenerse mientras se logran niveles significativamente mejorados de resistencia en seco con polímeros en dispersión acuosa. Se observa que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las dosificaciones comparables desde un punto de vista de eficacia en una máquina de fabricación de papel comercial. Por ejemplo, si el 0,10 % de aditivo es una cantidad eficaz para un polímero de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto, entonces la cantidad eficaz en la máquina comercial sería de aproximadamente el 0,05 % o menos.

10

EJEMPLO 6

15 La Tabla 6 muestra la combinación del Polímero B que contiene vinilamina con un complejo polielectrolítico anfótero que contiene acrilamida, el Polímero H.

15

Tabla 6. Ensayo en máquina de fabricación de papel piloto usando un complejo polielectrolítico anfótero que contiene acrilamida (Polímero H) con el Polímero B.

Entrada	Polímero B añadido (%)	Polímero H añadido (%)	Tracción en seco	Estallido Mullen en seco	Aplastamiento en anillos
1	0,0	0,0	100	100	100
2	0,0	0,2	99,9	100,8	100,6
3	0,0	0,4	101,1	104,0	102,9
4	0,0	0,6	98,2	103,6	101,5
5	0,1	0,0	93,2	97,7	97,0
6	0,1	0,2	96,6	93,8	100,9
7	0,1	0,4	102,4	102,9	100,9
8	0,1	0,6	102,0	103,5	102,3
9	0,2	0,0	96,6	97,8	101,4
10	0,2	0,2	101,8	107,3	109,1
11	0,2	0,4	109,2	109,5	110,8
12	0,2	0,6	110,4	114,4	112,4
13	0,3	0,0	97,5	102,4	105,3
14	0,3	0,2	107,4	116,0	112,6
15	0,3	0,4	115,6	122,1	115,1
16	0,3	0,6	114,7	121,6	116,2

20 La Tabla 6 muestra que pueden lograrse resultados comparables a los de polímeros anfóteros que contienen acrilamida usando el complejo polielectrolítico anfótero que contiene acrilamida. Se lograron excelentes niveles de resistencia en seco, a niveles de aditivo a los que el rendimiento comienza normalmente a nivelarse. Se observa que las dosificaciones usadas normalmente para polímeros de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto son mucho mayores (es decir, al menos el doble) que las dosificaciones comparables desde un punto de vista de eficacia en una máquina de fabricación de papel comercial. Por ejemplo, si el 0,10 % de aditivo es una cantidad eficaz para un polímero de resistencia en seco en la máquina de fabricación de papel piloto, entonces la cantidad eficaz en la máquina comercial sería de aproximadamente el 0,05 % o menos.

25

EJEMPLO DE REFERENCIA 7

La Tabla 7 muestra los resultados de ensayos de resistencia en seco y drenaje usando una mezcla de producto individual del Polímero de referencia K y el Polímero B. Independientemente de la relación entre los dos polímeros de la mezcla, el aditivo se usó a un nivel de dosificación del 0,3 % frente a la pasta de papel seca.

5

Tabla 7. Uso de una mezcla de producto individual del Polímero de referencia K y el Polímero B para lograr una mejorada resistencia en seco

Entrada	Polímero K: Polímero B	Sólidos activos (%)	Tracción en seco	Estallido Mullen en seco	Aplastamiento en anillos	Tracción en húmedo	Drenaje
1	0:4	12,7	101,9	105,5	108,6	373,7	159,6
2	1:3	14,6	105,7	110,7	109,4	347,9	149,0
3	1:1	17,2	107,9	108,7	108,0	297,5	127,2
4	3:1	20,8	108,2	108,8	109,7	200,9	109,0

10 La Tabla 7 ilustra que el uso de una mezcla de producto individual de un polímero que contiene vinilamina y un polímero catiónico que contiene acrilamida pueden proporcionar mejorados resultados de resistencia en seco en las categorías de tracción en seco y de estallido Mullen en seco, mientras se ofrecen resultados de aplastamiento en anillos comparables. La mezcla de producto individual es especialmente útil porque ofrece al fabricante de papel la facilidad de añadir un producto individual a la máquina de fabricación de papel, aunque las diferentes relaciones de la mezcla

15 permiten ajustar el producto a las necesidades del fabricante de papel. Por ejemplo, si es necesaria una menor resistencia en húmedo para reducir la energía de reprocesamiento, puede producirse una mezcla de producto individual que satisfaga esa necesidad mientras se mantienen o mejoran las propiedades de resistencia en seco. O bien, si la máquina de fabricación de papel está funcionando ya cerca de su velocidad máxima, la cantidad de drenaje que proporciona el producto puede hacerse coincidir con la necesidad del fabricante de papel sin comprometer la resistencia

20 en seco. Además, la mezcla de producto individual puede tener un contenido en sólidos activos significativamente mayor sin que eso tenga un impacto negativo sobre la resistencia en seco, reduciendo por tanto el impacto ecológico debido al transporte de la carga de contenido en sólidos hasta la fábrica de papel.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de papel, cartón y cartulina con mejorada resistencia en seco que comprende añadir al extremo húmedo de una máquina de fabricación de papel
- 5 (a) un polímero en disolución acuosa que contiene vinilamina que tiene un peso molecular de desde 75 000 daltons hasta 750 000 daltons y
- 10 (b) un polímero en disolución acuosa anfótero que contiene acrilamida que tiene un peso molecular desde 75 000 daltons hasta 1 500 000 daltons, en el que la suma de los monómeros aniónicos y catiónicos incorporados al polímero que contiene acrilamida comprenden desde el 5 % hasta el 50 % sobre una base molar de todos los monómeros incorporados al polímero que contiene acrilamida,
- 15 en el que el polímero en disolución acuosa es un polímero que forma una disolución completamente homogénea en agua cuando se diluye hasta el 1 % sobre una base de sólidos secos.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido total de sólidos de polímero del polímero en disolución acuosa que contiene vinilamina es desde el 5 % hasta el 30 % sobre una base de peso seco y en el que el polímero que contiene vinilamina tiene un contenido en *N*-vinilformamida de al menos el 50 % sobre una base molar del monómero total cargado antes de la hidrólisis y al menos el 10 % de la *N*-vinilformamida se ha hidrolizado en el polímero final.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero que contiene vinilamina tiene un peso molecular desde 150 000 daltons hasta 500 000 daltons.
- 25 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida es un polímero en dispersión acuosa, preferiblemente un polímero en dispersión acuosa que tiene un peso molecular desde 300 000 daltons hasta 1 500 000 daltons, más preferiblemente un polímero en dispersión acuosa que tiene un peso molecular desde 400 000 daltons hasta menos de 1 250 000 daltons, en el que el polímero en dispersión acuosa es un polímero producido mediante polimerización en dispersión acuosa.
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida comprende al menos un monómero catiónico seleccionado del grupo que consiste en: cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, acrilato de 3-(dimetilamino)propilo, metacrilato de 3-(dimetilamino)propilo, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, cloruro de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoiloxi)propil]trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoiloxi)propil]trimetilamonio, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio y cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio.
- 35 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero en disolución acuosa que contiene acrilamida tiene un peso molecular desde 75 000 daltons hasta 750 000 daltons.
- 45 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero en disolución acuosa anfótero que contiene acrilamida se compone de un complejo polielectrolítico que contiene un polímero que contiene acrilamida de carga catiónica, anfótera o aniónica y un segundo polímero de carga complementaria.
- 50 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el complejo polielectrolítico tiene un peso molecular desde 100 000 daltons hasta menos de 1 000 000 daltons.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero que contiene vinilamina y el polímero que contiene acrilamida se añaden a la máquina de fabricación de papel como una mezcla de producto individual.
- 55 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la parte catiónica del polímero que contiene acrilamida se genera a partir de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio y cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio, preferiblemente se genera a partir de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dietilamino)propil]metacrilamida, cloruro de 3-(acrilamidopropil)trimetilamonio y cloruro de 3-(metacrilamidopropil)trimetilamonio.
- 60