

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 302**

51 Int. Cl.:

C09D 133/00 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

C09D 133/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2011 PCT/US2011/058620**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12061305**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011 E 11782337 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2635645**

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

30 Prioridad:

05.11.2010 US 410483 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2017

73 Titular/es:

SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)

Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH

72 Inventor/es:

BORKAR, SACHIN y
PUTNAM, MARC, C.

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 641 302 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aplicación superficial de polímeros para mejorar la resistencia del papel

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a los aditivos de resistencia aplicados a la superficie del papel, y a un método para preparar estos aditivos. Particularmente, esta invención se refiere a los aditivos de resistencia superficiales que comprenden copolímero catiónico, almidón y opcionalmente un producto químico modificador de la viscosidad. Estos aditivos proporcionan papel con excelente resistencia al estallido, resistencia a la compresión, y otras propiedades de este tipo.

Técnica anterior

15 La economía y la necesidad medioambiental están llevando a la industria del papel a aumentar el uso de fibras recicladas. Entre las ventajas de usar papel reciclado están el ahorro de costes, menos refinamiento, fácil disponibilidad y sostenibilidad ambiental. Sin embargo, el aumento del número de pasadas a través del proceso de reciclaje hace que las fibras recicladas sean progresivamente más cortas y más rígidas, dando como resultado disminuciones en la resistencia de la pasta y también en la resistencia de la unión fibra-fibra. La resistencia es un parámetro integral para papel de calidad para empaquetamiento. Una manera de recuperar la resistencia perdida durante el proceso de reciclaje es a través de refinamiento adicional, pero en el caso de fibras recicladas, el proceso de refinamiento tiene una ventana muy limitada. Otro enfoque es la utilización de productos químicos de resistencia durante el proceso de fabricación de papel. Sin embargo, la interferencia con aditivos reciclados, la formación uniforme del papel, el drenaje y la productividad son los factores principales que necesitan tenerse en cuenta.

25 Los aditivos se añaden a la suspensión de pasta antes de la formación de la hoja para mejorar la facilidad del funcionamiento de la máquina, la productividad, y las propiedades del papel. Estos incluyen aditivos de resistencia en húmedo y en seco (por ejemplo, poliacrilamidas catiónicas y aniónicas, poliamidas funcionalizadas con epihalohidrina, polivinilaminas), adyuvantes de la retención y del drenaje (por ejemplo, alumbre, poli(etileniminas)), agentes desespumantes, cargas que controlan la incrustación y sustancias pegajosas. También se añaden diversos agentes de encolado, dímero de alquil-ceteno (AKD) y anhídrido alquil-succínico (ASA) que imparten propiedades hidrófobas.

35 Aditivos de la parte húmeda comunes para potenciar la resistencia en seco de la hoja acabada son el almidón o la goma guar. Se ha documentado bien la modificación del almidón para mejorar su rendimiento. La elección y el tipo de almidón para la aplicación de resistencia varían de una región a otra, y depende de su coste y disponibilidad (véase "Starch and Starch Products in Paper Coating", R. L. Kearney y H. W. Maurer, Ed. 1990).

40 Se ha empleado el almidón de reticulación para mejorar sus propiedades de potenciación de la resistencia. Por ejemplo, Huang *et al.* describen el uso de compuestos que contienen boro para reticular el almidón durante el proceso de fabricación de papel, dando como resultado propiedades físicas y mecánicas mejoradas (documento WO 2004/027.149 A1). La composición de almidón reticulado comprende un producto de reacción formado al hacer reaccionar una suspensión de almidón con ácido bórico o borato de zinc durante el proceso de gelatinización.

45 La patente estadounidense 6.303.000 concedida a Floyd *et al.*, divulga composiciones de almidón gelatinizado reticuladas con una resina de glioxal y el uso de las mismas en la fabricación de papel. Durante el proceso de gelatinización del almidón, el almidón se hace reaccionar con glioxal bloqueado lo que da como resultado la reticulación del almidón y esta mezcla se añade a la suspensión de pasta antes de la formación de las hojas. La limitación de estos compuestos de reticulación de almidón particulares es que la resistencia a la compresión puede mejorarse, mientras que la resistencia a la perforación tiende a resentirse.

50 Los aditivos de resistencia que se añaden a la parte húmeda para mejorar la resistencia del papel, especialmente en papel elaborado a partir de fibras recicladas, incluyen polímeros anfóteros a base de acrilamida y la tecnología de coacervación. Un ejemplo de lo primero se describe en la patente estadounidense 5.698.627, expedida a Oguni, que enseña la síntesis de copolímeros anfóteros a base de acrilamida que mejoran el refino, la retención y la resistencia en seco de papel de base ondulado y reciclado. Un ejemplo de la tecnología de coacervación se describe en la patente estadounidense 6.294.645. Este sistema de resistencia en seco de la parte húmeda está compuesto por una poli(amidoamina)-epiclorhidrina de baja carga y una poliacrilamida aniónica, añadidas secuencialmente a la suspensión de pasta.

60 Se ha usado polivinilamina como aditivo de resistencia en seco y en húmedo, y un adyuvante de la retención y el drenaje en el proceso de fabricación de papel. Debido a la alta densidad de la funcionalidad amina, este polímero posee densidad de carga más alta y finalmente, tiene un enlace de hidrógeno potenciado entre la fibra de celulosa y la cadena del polímero. Weisgerber *et al.* en la patente estadounidense 2.721.140 divulgan el uso de polivinilamina, preparada mediante la hidrólisis de polivinil-N-ftalimida, como aditivo de resistencia en húmedo para la fabricación de papel. Tanaka y Odberg, en J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry 1989, (27) 4329-4339, describen un

método de preparar polivinilamina mediante una reacción de Hoffman de poliacrilamida. La patente estadounidense 5.961.782 expedida a Luu *et al.*, divulga el uso de polivinilamina para la producción de formulaciones adhesivas de crespado reticulables. Niessner *et al.*, en la patente estadounidense 6.159.340, divulgan el uso de polivinilamina como aditivos de resistencia en húmedo y en seco en la producción de papel y cartón. Las patentes estadounidenses 4.421.602, 6.616.807 y 6.797.785 divulgan el uso de polivinilaminas como adyuvantes del drenaje, floculantes y adyuvantes de la retención en la fabricación de papel.

La interferencia con el exceso de residuos aniónicos que provienen del proceso de reciclaje junto con una mala calidad de las fibras requiere niveles de aditivos significativamente aumentados. Además del alto coste, los aditivos de la parte húmeda alcanzan un rendimiento estancado, es decir, un producto químico adicional no proporciona un aumento en el rendimiento. Los profesionales de la fabricación de papel han superado estas limitaciones aplicando aditivos después de la formación de papel. Las técnicas empleadas incluyen prensa encoladora dosificadora, prensa encoladora con baño, pulverizador, estucadora con rodillos, estucadora con lámina dosificadora y estucadora con labio soplador. Los aditivos de encolado o recubrimiento de la superficie empleados con frecuencia son emulsiones poliacrílicas, emulsiones de poli(estireno-co-butadieno) con diversos tamaños de partícula, poli(acetato de vinilo) y poli(alcohol vinílico). Debido a que estos aditivos tienen buenas propiedades de formación de película, se usan normalmente para conferir una determinada cantidad de resistencia a diversos líquidos.

El aditivo de superficie más frecuentemente aplicado es almidón. El uso en exceso de almidón puede tener impactos negativos sobre otras propiedades del papel, como el agrietamiento en pliegues, y también sobre la productividad, por ejemplo, secado con mayor energía. Puesto que la aplicación de almidón con la prensa encoladora es una operación en máquina, cualquier problema que interfiera con la operación de la prensa encoladora tiene el potencial de interferir con la operación de toda la máquina de papel.

La cantidad de almidón que puede aplicarse durante el tratamiento de una hoja de papel con la prensa encoladora (es decir, la recogida en húmedo de la hoja) depende de las condiciones de la prensa encoladora, la viscosidad de la disolución de almidón y la penetración de la disolución de almidón en la hoja de papel (documento US 4.191.610 expedido a Prior). La modificación del almidón de la prensa encoladora introduce habitualmente funcionalidad a la molécula de almidón, y puede disminuir su viscosidad. La cantidad máxima del almidón modificado que puede aplicarse de manera económica y práctica durante el tratamiento con la prensa encoladora es de aproximadamente 10 g/m² y para el almidón no modificado o nativo o de alta viscosidad el máximo es de 5 g/m². La patente estadounidense 5.242.545 divulga que realizando el tratamiento con la prensa encoladora a mayor temperatura y aumentando la presión de la línea de tangencia de la prensa encoladora, la carga de almidón puede aumentarse hasta 17-20 g/m². Además, el documento WO 2006/027.632 A2 enseña que el lignosulfonato, contenido en la corriente residual de licor negro de un procedimiento de trituración típico, puede mezclarse con almidón para bajar la viscosidad de la disolución en la prensa encoladora y permite la aplicación de un mayor contenido en sólidos sobre el papel durante el tratamiento con la prensa encoladora, ayudando a conservar la energía durante el procedimiento de secado de la hoja.

La patente estadounidense 5.281.307 expedida a Smigo divulga el uso de un copolímero de alcohol vinílico y vinilamina reticulado usando glioxal para la aplicación de la parte seca. La inmersión del papel de filtro Whatman en la disolución de polímero y el posterior secado muestra mejora en las propiedades del papel.

De los aditivos de resistencia de la parte húmeda mencionados anteriormente, muchos han encontrado utilidad en la parte seca. Aunque los componentes de un sistema de resistencia de la parte húmeda se añaden secuencialmente a una suspensión de pasta, lo cual modera las potenciales incompatibilidades entre los componentes, se debe combinar cada componente de un sistema de aditivos de resistencia aplicados en la superficie en una disolución estable única. Como el almidón es casi siempre un componente de un sistema de resistencia en seco, otros componentes deben presentar estabilidad en disolución cuando se combinan con almidón, es decir sin precipitación, sin formación de geles o serios aumentos de la viscosidad. Se esperaría que los productos químicos que liberan glioxal y los polímeros que contienen glioxal fueran compatibles puesto que su activación de reticulación requiere normalmente temperaturas no encontradas hasta la sección de secado de una máquina de papel (solicitud de patente estadounidense 2005/0161182 A1). La solicitud de patente estadounidense 2005/0287385 divulga una composición de recubrimiento de látex de estireno-butadieno que proporciona resistencia a la compresión potenciada cuando se aplica a un papel ya formado, sustancialmente seco. Cuando el almidón aplicado a la superficie es aniónico, la combinación con agentes de resistencia en seco altamente catiónicos, por ejemplo polivinilamina, puede formar un precipitado o gel.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resistencia en seco estable y a su aplicación a un sustrato de papel ya formado. Específicamente la composición está compuesta por el componente a) un copolímero catiónico preparado a partir de un monómero y un comonómero tal como se define a continuación; el componente b) almidón, o bien nativo o bien derivatizado; y opcionalmente el componente c) un agente modificador de la viscosidad. El componente a) se combina con el componente b) y se aplica a papel ya formado para mejorar la resistencia en seco de la superficie del papel ya formado. El componente a) puede prepararse a partir del 7-100 por ciento molar de

monómero catiónico, preferiblemente del 10 al 80% y más preferiblemente del 20 al 65%, siendo la mayor parte del porcentaje molar restante no iónica. También pueden usarse pequeñas cantidades de agente de reticulación para preparar el componente a). La mezcla del componente a), el componente b), y opcionalmente el componente c) puede aplicarse a través de cualquier método de tratamiento químico al papel ya formado incluyendo prensa encoladora dosificadora, prensa encoladora con baño, pulverizador, estucadora con rodillos, estucadora con lámina dosificadora y estucadora con labio soplador. Sin querer limitarse a la teoría, se propone que la funcionalidad catiónica del polímero puede formar un enlace de hidrógeno con moléculas de almidón y fibra de papel, dando como resultado rendimiento de almidón mejorado. Esta invención permite que la composición se aplique en la parte seca de la máquina de papel, proporcionando todas las ventajas auxiliares al fabricante de papel.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona composiciones, que cuando se aplican a un sustrato de papel formado; potencian la resistencia en seco del papel. La composición comprende el componente a) un copolímero preparado a partir de uno o más monómeros catiónicos y un monómero neutro de tipo acrilamida, en las que a) puede prepararse a partir de al menos el 0,01 al 100 por ciento en moles de monómero catiónico, preferiblemente del 4 al 100 por ciento en moles de monómero catiónico, preferiblemente del 7 al 100 por ciento en moles de monómero catiónico, y más preferiblemente del 15 al 50 por ciento en moles de monómero catiónico, siendo la mayor parte del porcentaje molar restante monómeros neutros de tipo acrilato o acrilamida. Pueden usarse pequeñas cantidades de agentes de reticulación u otros monómeros en el componente a). Específicamente, la composición contiene el componente a) un copolímero catiónico preparado a partir de múltiples monómeros de olefina terminal compatibles, el componente b) almidón, o bien nativo o bien derivatizado, y opcionalmente, el componente c) un producto químico modificador de la viscosidad.

La preparación de homopolímeros a base de acrilamida y copolímeros con monómeros con funcionalidad vinilo se conocen bien por los expertos en la técnica y se tratan en diversos artículos de revista, patentes y libros. Se conoce y está bien documentada la polimerización por radicales de acrilamida mediante un método que usa un sistema de inicio que genera radicales libres. Se prefieren dos clases de iniciadores de la polimerización por radicales frecuentemente utilizados para su uso en la preparación de la composición divulgada; iniciadores de disociación homolítica y térmica y de reducción-oxidación. La primera categoría incluye iniciadores que contienen azo o peróxido, por ejemplo diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), peróxido de benzoilo, hidroperóxido de *terc*-butilo y peróxido de *terc*-butilo. La última categoría incluye combinaciones de oxidantes (sales de persulfato, y peróxidos, sales de percarbonato) con un reductor apropiado, tal como sales ferrosas o de sulfito. Un método de obtener polímeros y copolímeros que contienen acrilamida de peso molecular y polidispersidad adecuados para su uso en esta invención se divulga en la patente estadounidense 6.939.443.

Copolímeros catiónicos adecuados para el componente a) abarcan un intervalo de pesos moleculares de desde 10.000 hasta aproximadamente 1.000.000 Daltons, preferiblemente de 50.000 a aproximadamente 600.000 Daltons, más preferiblemente en el intervalo de desde 100.000 hasta aproximadamente 250.000 Daltons.

Los monómeros para el componente a) se seleccionan de (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminopropilo, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilamida, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de trimetilamonio propilmetacrilamida, dialquilalilamina, dialilamina, y alilamina.

Los comonómeros para el componente a) se seleccionan de acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamida de N-metilo, (met)acrilamida de N-etilo, (met)acrilamida de N,N-dimetilo, (met)acrilamida de N-isopropilo, ácido acrílico, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, y vinil-N-ftalimida. Monómeros que pueden proporcionar carga catiónica tras la hidrólisis incluyen N-vinilformamida, N-vinilacetamida y vinil-N-ftalimida. Otros polímeros que pueden proporcionar carga catiónica tras el reordenamiento pueden derivarse de acrilamida.

Puede introducirse una estructura reticulada en el componente a) mediante la incorporación de monómeros, preferiblemente del grupo que incluye di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metilenbisacrilamida, metilen-bis-(met)acrilamida, etilen-bis-(met)acrilamida, hexametilen-bis-(met)acrilamida y divinilbenceno.

El copolímero del componente a) comprende del 0,01 al 100 por ciento molar de monómero catiónico, preferiblemente del 4 al 100 por ciento molar de monómero catiónico, preferiblemente del 7 al 100 por ciento molar de monómero catiónico, preferiblemente del 7 al 60 por ciento molar de monómero catiónico, y más preferiblemente del 15 al 50 por ciento molar de monómero catiónico.

En una realización preferida, el componente a) contiene al menos el 7 y hasta el 100 por ciento molar de monómero catiónico, el 0-1 por ciento molar de monómero de reticulación, y el resto de uno de los monómeros neutros de tipo acrilato o acrilamida anteriormente mencionados.

Puede emplearse como componente b) de la invención cualquiera de una variedad de almidones, a partir de fuentes

de plantas fácilmente disponibles incluyendo, pero sin limitarse a maíz, arroz, patata, trigo y tapioca. Los almidones pueden modificarse de cualquier manera frecuentemente empleada incluyendo oxidación, degradación de glucanohidrolasa y cationización. El tipo de almidón preferido para esta invención es almidón de tapioca oxidado.

5 El componente c) puede elegirse entre las clases de compuestos que estabilizan disoluciones de polímero y reducen el desarrollo de viscosidad. Materiales útiles son tensioactivos aniónicos, catiónicos o neutros tales como ácidos grasos, alquilfenoles oxietilados, óxidos de alquilamina, sulfosuccinatos de alquilo, lignosulfonato, sulfatos de alquilo y sales.

10 El componente a) y el componente c) se añaden preferiblemente a una suspensión de almidón precocida o alternativamente se añaden antes del proceso de gelatinización.

Esta invención contempla un procedimiento para fabricar papel con resistencia en seco mejorada. El procedimiento comprende aplicar al papel ya formado la composición de la invención. La composición comprende el componente 15 a), polímero catiónico, el componente b), almidón, y opcionalmente el componente c).

La composición se aplica generalmente en la parte seca de una máquina de fabricación de papel.

20 La presente invención puede aplicarse a cualquiera de las diversas calidades de papel que se beneficia de una resistencia en seco potenciada incluyendo bolsa, cartoncillo, papel de copia, cartón para contenedor, papel para ondular, carpeta, papel prensa, cartón, cartón para cartonaje, papel para impresión y escritura, y papel para publicación. Estas calidades de papel pueden estar compuestas por cualquier fibra de pasta típica incluyendo pasta mecánica de madera, kraft, sulfato, mecánica y reciclada. La invención puede aplicarse a través de cualquier método de tratamiento químico al papel ya formado incluyendo prensa encoladora dosificadora, prensa encoladora con 25 baño, pulverizador, estucadora con rodillos, estucadora con lámina dosificadora, y estucadora con labio soplador. La temperatura en el punto de aplicación para la invención es de temperatura ambiente a 80°C, preferiblemente de 40°C a 70°C, y más preferiblemente de 50°C a 65°C.

30 En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de cada uno de los componentes empleados a) a componente c) debe determinarse considerando completamente el rendimiento y la estabilidad en disolución de la composición de recubrimiento de papel resultante.

35 Esencial para la función de esta invención es su estabilidad en disolución, en referencia a la ausencia de precipitados, coagulados o geles que pueden conducir al depósito sobre la máquina de papel durante el transcurso del uso. Además, la composición de recubrimiento requiere una viscosidad tal que pueda bombearse en la máquina de papel y extenderse sobre la superficie del sustrato. La viscosidad preferida de la composición, en condiciones de uso, es menos de 1000 cP, preferiblemente menos de 800 cP, preferiblemente entre 10 y 500 cP, y más preferiblemente entre 10 y 200 cP. La viscosidad de la composición, en el punto de aplicación, a 60°C de 40 temperatura o menos de 60°C, es de 5 a 1000 cP, preferiblemente de entre 10 a 800 cP, preferiblemente de entre 10 a 600 cP, y más preferiblemente de entre 10-100 cP. Preferiblemente la viscosidad es menos de 1000 cP a 60°C, preferiblemente menos de 800 cP a 60°C, preferiblemente menos de 500 cP a 60°C.

45 La proporción de los componentes a) con respecto al componente b) puede ser de 1:105 a 1:0,5, preferiblemente de 1:52 a 1:1, y más preferiblemente de 1:20 a 1:5. Si es necesario, puede añadirse el componente c) opcional, la proporción de componente b) con respecto al componente c) puede ser de 1:1 a 1:0,01, preferiblemente de 1:0,5 a 1:0,05, y más preferiblemente de 1:0,3 a 1:0,07.

50 Alternativamente, para reforzar el rendimiento del componente a) puede añadirse una cantidad adicional de polímero altamente catiónico polivinilamina, polialilamina o sus productos funcionalizados. En este caso, los dos polímeros, el componente a) y el polímero catiónico que lleva la funcionalidad amina primaria colgante, se mezclan concienzudamente entre sí antes de la adición al componente b), la disolución de almidón diluida cocida. Para acomodar el sistema de fabricación de papel, puede ajustarse el pH de la composición de recubrimiento de papel. Esto puede realizarse con cualquiera de los siguientes compuestos no limitativos: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, hidróxido de amonio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. 55

La composición de la invención se aplica al papel ya formado en una cantidad de desde 0,5 g/m² hasta aproximadamente 20 g/m², preferiblemente desde 1 hasta 10 g/m² y más preferiblemente desde 2 hasta 5 g/m².

60 Los siguientes ejemplos explican con más detalle la invención y demuestran que la adición de la composición descrita anteriormente ofrece una mejora de la resistencia en seco significativa cuando se aplica a sustratos de papel. Los ejemplos y datos presentados a continuación ilustran mejor los beneficios de la invención reivindicada y no pretenden ser limitativos.

65 Parte experimental

Procedimiento general para el tratamiento de papel

Se añadió una disolución que consiste en almidón de tapioca modificado y cocido (90°C, 40 minutos) y un producto de resistencia en seco a la línea de tangencia entre un solo rodillo de caucho de butilo y un solo rodillo de acero presionados entre sí a 40 psi. Se hicieron pasar hojas de papel a través del baño para proporcionar un recubrimiento uniforme. Se hicieron pasar dos veces hojas con mayores pesos de base a través del rodillo de la prensa encoladora para garantizar una humectación uniforme de la hoja y lograr la carga de almidón y aditivos deseada. Se secaron inmediatamente las muestras de prueba entre el fieltro y el acero de un secador de tipo tambor giratorio en condiciones que proporcionaron un contenido de humedad final de la hoja entre el 4 al 7%. Se varió la concentración de almidón y aditivos de resistencia en seco para obtener cada nivel de captación de peso buscado para el papel. Entonces se acondicionaron las muestras de papel tratadas (70°F, el 50% de humedad, al menos 24 horas) y se sometieron a prueba.

Pruebas de papel

15 Estallido de Mullen (Mullen) (TAPPI T-403)

Se usó esta prueba para medir la resistencia al estallido o resistencia a la perforación de las muestras de papel. Se sujetó con abrazaderas de manera segura la muestra de prueba acondicionada previamente entre dos anillos metálicos del aparato de prueba Mullen modelo C de B.F. Perkins, cubriendo completamente el diafragma de caucho. Se coloca una palanca de embrague en la posición hacia delante para aplicar presión hidrostática, expandiendo un diafragma de caucho hasta que la muestra de papel estalla. Cuando el ejemplar de muestra estalla, se mueve la palanca a la posición hacia atrás y se registra la resistencia al estallido en lb/in².

25 Ensayo de aplastamiento de anillo (RCT) (TAPPI T-822)

Se usó esta prueba para medir la resistencia a la compresión de las muestras de papel. Se utiliza el aparato de prueba de aplastamiento Lorentzen & Wettre para realizar esta prueba. A partir de muestras tratadas, se cortan tiras de 152,4 mm x 12,7 mm usando un troquel. Se introduce la tira deslizándola en el soporte de muestra que mantiene la muestra en forma de anillo. Se coloca el soporte de la muestra sobre el plato inferior. Se aplica una carga a velocidad constante de 12,5 mm/minuto hasta que falla la muestra, y se registra esta carga en lbf/6 in. Se realizan cinco réplicas en cada dirección de la máquina y transversal. El valor final notificado es la media geométrica del valor de dirección de la máquina y transversal.

35 Se miden las viscosidades Brookfield a 25°C a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se prepararon tal como se describe una serie de copolímeros de acrilamida con N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA) o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA). A una caldera de resina encamisada purgada con nitrógeno equipada con un agitador mecánico, condensador encamisado de agua, entrada de nitrógeno, termopar y dos orificios de adición, se le cargó con 330 g de agua desionizada y una disolución al 1% en peso de sulfato cúprico en agua desionizada (se ajustó la cantidad de sulfato cúprico en la disolución de polímero para tener 30 ppm de cobre basándose en acrilamida), 60 g de una disolución de acrilamida al 50%, 73,18 g de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA) y se ajustó el pH a 6 usando una disolución de ácido clorhídrico al 30% en peso. Se desgasificó la disolución con nitrógeno durante 1 h. Con la caldera a 40°C, se añadieron simultáneamente 25 g de una disolución de persulfato de amonio al 2% en peso, y 20,9 g de una disolución de metabisulfito de sodio al 2% en peso a la caldera durante un periodo de 30 min. [En el caso de los ejemplos 1-3: se empleó diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V-50 de Wako Chemicals USA, Inc.), como iniciador]. Durante el transcurso de la adición se observó una reacción exotérmica y se mantuvo la temperatura a menos de 70°C. Después de la adición completa, se elevó la temperatura hasta 65°C y se mantuvo durante tres horas adicionales. Se extinguió la polimerización enfriando la caldera hasta 25°C. La viscosidad Brookfield fue de 153 cP (unidad LV, n.º de eje 2, 60 rpm, 25°C, usado un recipiente de 4 oz), y la viscosidad específica reducida (el 1% en peso en NH₄Cl) fue de 0,65 dl/g, y el peso molecular (GPC) fue de 114000 Daltons. En la tabla 1 se describen otros materiales de poli(acrilamida-co-DMPMA) y poli(acrilamida-co-DMAEMA) que se sintetizaron.

TABLA 1: Síntesis de poli(acrilamida catiónica) y sus propiedades

Ejemplos	DMPMA (% en moles)	DMAEMA (% en moles)	MBA (% en moles)	Viscosidad Brookfield (cP)	Viscosidad específica reducida (dl/g)	% activo	Pm SEC (Daltons)
1-1	50	-	-	153	0,650	18,40	114000
1-2	50	-	0,07	273	0,828	18,10	232000
1-3	20	-	0,04	13877	2,656	13,30	-
1-4	5	-	0,03	836	0,983	18,45	13100

ES 2 641 302 T3

1-5	-	50	-	322	0,786	18,42	140000
1-6	-	50	0,05	1145	1,49	18,48	342000

Ejemplo 2

5 La patente estadounidense 6.303.723 enseña un procedimiento para la polimerización de clorhidrato de alilamina con acrilamida mediante lo cual se añade una disolución de iniciador a una mezcla de los dos monómeros. Sin embargo, considerando la gran diferencia entre las proporciones de reactividad de acrilamida y clorhidrato de alilamina, es difícil lograr una conversión cuantitativa de clorhidrato de alilamina durante su copolimerización con acrilamida. Esto da como resultado baja incorporación de clorhidrato de alilamina en el polímero y monómero residual en exceso que necesita ser retirado. El método descrito a continuación permite una copolimerización eficaz de acrilamida con clorhidrato de alilamina para lograr una conversión casi cuantitativa con propiedades de polímero controladas.

15 A un matraz de fondo redondo de 1 litro con cuatro cuellos purgado con nitrógeno equipado con un agitador mecánico, un condensador encamisado de agua, una entrada de nitrógeno, un termopar y dos orificios de adición, se le cargó con 100 g de agua desionizada, 6,02 g de alilamina seguido por la adición lenta de 11 g de una disolución de ácido clorhídrico al 37% en peso para ajustar el pH a 3 y se desgasificó con nitrógeno durante 1 h. Se sumergió el matraz en un baño de aceite precalentado a 80°C bajo purgado continuo con nitrógeno. Al recipiente de reacción se le añadieron simultáneamente 28,75 g de una disolución acuosa al 5% en peso de iniciador V-50 y 60 g de una disolución de acrilamida al 50% a través de diferentes orificios durante un periodo de 6 horas. Durante el transcurso de la adición, se mantuvo la temperatura a 80°C, y se mantuvo la reacción durante 15 h tras la carga. Se extinguió la polimerización enfriando el matraz hasta 25°C. La viscosidad Brookfield fue de 489 cP (unidad LV, n.º de eje 2, 60 rpm, 25°C, usado un recipiente de 4 oz), la viscosidad específica reducida (el 1% en peso en NH₄Cl) fue de 0,28 dl/g. En la tabla 2 se describen los materiales de poli(acrilamida-co-alilamina) que se sintetizaron

25 TABLA 2: Copolimerización de acrilamida con alilamina y sus propiedades

Ejemplos	MBA (% en moles)	Viscosidad Brookfield (cP)	Viscosidad específica reducida (dl/g)	% activo	<i>P_m</i> SEC (Daltons)
2-1	-	489	0,28	17,51	24100
2-2	0,04	1264	0,70	17,18	21100

Ejemplo 3

30 Se preparó un copolímero de acrilamida con N-vinilformamida mediante el procedimiento descrito a continuación. A una caldera de resina encamisada purgada con nitrógeno equipada con un orificio de vacío, un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno, un termopar, unos orificios de adición, se le cargó con 523,6 g de agua desionizada, 1,78 g de ácido fosfórico al 75% en peso y 2,61 g de una disolución de hidróxido de sodio acuosa al 25% en peso que dio como resultado un pH de disolución de 6,5. Se calentó la caldera hasta 80°C con agitación. Se redujo lentamente la presión en la caldera hasta 320 torr. Se preparó una disolución madre de acrilamida (disolución al 50% en peso) y N-vinilformamida con una proporción molar de 80:20% en moles y se ajustó a pH 6,5 con producto cáustico. Se añadieron 297,2 g de la disolución madre anteriormente mencionada durante 90 minutos. Con un tiempo de inicio de carga simultáneo, se añadieron 40,44 g de V-50 al 6% en peso durante un periodo de 170 min. Se mantuvo la temperatura de polimerización (78-79,5°C) y el vacío (320 torr) durante la adición. Después de que se completara la carga de V-50, se disminuyó el vacío hasta aproximadamente 350 torr, y se continuó la reacción durante 260 min adicionales. Se liberó el vacío para retirar una alícuota, denominada 3-1. Al resto de la reacción, se le añadieron 8,76 g de una disolución de bisulfito de sodio al 20%. Después de 5 min de agitación, se añadieron 53,5 g de una disolución de producto cáustico al 25% en peso durante un periodo de 15 min y se continuó la reacción durante 3 h adicionales a 80°C. Se retiraron las alícuotas después de intervalos de tiempo de 1 hora (denominada 3-2) y 2 horas (denominada 3-3), seguido por enfriamiento hasta temperatura ambiental y ajuste a pH 8 con ácido clorhídrico. Después de tres horas de hidrólisis, se extinguió el producto restante (denominado 3-4) enfriando la caldera hasta 40°C y ajustando el pH a 8. En la tabla 3 se exponen las composiciones determinadas mediante análisis de RMN de los productos resultantes.

50 TABLA 3: Copolimerización de acrilamida con N-vinilformamida y propiedades de su producto hidrolizado posterior

Ejemplos	Viscosidad Brookfield (cP)	Tiempo de hidrólisis	% hidrolizado en moles (determinado mediante análisis de RMN)	
		min	Acrilamida	Formamida
3-1*	5559	0	0	0
3-2	1722	60	30	50
3-3	1755	120	34	73
3-4	1662	180	34	73

*: Comparativo, no según invención

Ejemplo 4 – Comparativo - No según invención

Se preparó una mezcla de poliacrilamida catiónica y polivinilamina o polivinilamina modificada (aditivos de rendimiento del papel Hercobond® 6000, disponibles de Ashland Incorporated) mezclando las dos disoluciones de polímero. En un experimento típico, se cargó un tarro de 4 oz con 100 g disolución de poliacrilamida catiónica (PAM) tal como se prepara siguiendo el protocolo del ejemplo 1, a esta se le añadió este producto Hercobond® 6000 al 5% en peso (base sólida total). Se agitó la mezcla de polímeros en un agitador Lab Line® Orbit Environ durante 1 hora a 25°C.

TABLA 4: Mezcla de poliacrilamida catiónica con polivinilamina

Ejemplos	Denominación PAM	Polivinilamina
4-1	Ejemplo 1-4	Hercobond® 6350 al 2,5% en peso
4-2	Ejemplo 1-4	Hercobond® 6350 al 5,0% en peso

Ejemplo 5

Usando el método de aplicación al papel anteriormente descrito, se evaluaron las poliacrilamidas catiónicas para determinar el efecto sobre la resistencia de la hoja. Todas las series, excepto la 5-1, contenían el 3% en peso de ExcelSize 15 en la disolución de la prensa encoladora. Los copolímeros que contienen o bien dialilamina o bien dimetilaminopropilmetacrilamida proporcionan resistencia mejorada cuando se aplican a la superficie de hojas de soporte del cartón de cobertura reciclado. Las concentraciones de los aditivos indicados a continuación son en base seca del papel (Aditivo seco sobre peso seco del papel, "d/d").

TABLA 5: Efecto de aditivos a base de acrilamida sobre la resistencia en seco del cartón de cobertura reciclado. La hoja de soporte fabricada usando cartulina ondulada vieja china, peso base = 100 g/m², espesor 7,4 mil, ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado

Ejemplos	Aditivo	% de aditivo (d/d)	Datos de resistencia	
			Mullen (lb/in ²)	RCT (lbf/6 in.)
5-1	Sin almidón	-	19,0	21,3
5-2	Sólo almidón	-	24,2	29,1
5-3	2-2	0,50	28,2	30,3
5-4	2-2	1,00	33,0	35,5
5-5	1-1	0,50	26,6	28,6
5-6	1-1	1,00	32,0	36,4
5-7	1-3	0,30	27,6	34,7

Ejemplo 6

Usando el método de aplicación al papel anteriormente descrito, se evaluaron las poliacrilamidas catiónicas para determinar el efecto sobre la resistencia de la hoja. Todas las series, excepto la 6-1, contenían el 2% en peso de ExcelSize C155 en la disolución de la prensa encoladora. Los copolímeros que contienen metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo demuestran algo menos de mejora de la resistencia eficaz en comparación con copolímeros que contienen o bien dialilamina o bien dimetilaminopropilmetacrilamida. En el caso de poli(acrilamida-co-vinilformamida), la eficacia mejora cuanto más hidrolizado está el polímero. Las concentraciones de los aditivos indicados a continuación son en base seca del papel. (Aditivo seco sobre peso seco de papel)

TABLA 6: Efecto de aditivos a base de acrilamida sobre la resistencia en seco del cartón de cobertura reciclado. La hoja de soporte fabricada usando cartulina ondulada vieja americana, peso base = 198 g/m², espesor = 11,5 mil, ExcelSize C155 = almidón de tapioca oxidado y ligeramente catiónico.

Ejemplos	Aditivo	% de aditivo (d/d)	Datos de resistencia	
			Mullen (lb/in ²)	RCT (lbf/6 in.)
6-1	Sin almidón	-	58,1	84,4
6-2	Sólo almidón	-	69,8	98,7
6-3	1-1	0,5	77,6	105,8
6-4	1-1	1,0	81,6	115,4
6-5	1-5	0,5	68,4	106,9
6-6	1-5	1,0	73,4	109,2
6-7	1-6	0,5	74,6	107,4
6-8	1-6	1,0	74,0	112,6

ES 2 641 302 T3

6-9	2-1	0,5	73,6	107,1
6-10	2-1	1,0	80,4	108,6
Comparativo 6-11	3-1	0,5	66,0	98,0
Comparativo 6-12	3-1	1,0	72,4	106,3
6-13	3-2	0,5	71,6	105,9
6-14	3-2	1,0	71,1	109,4
6-15	3-3	0,5	73,7	105,2
6-16	3-3	1,0	76,0	107,9
6-17	3-4	0,5	73,4	109,6
6-18	3-4	1,0	77,9	109,0

Ejemplo 7

5 Usando el método de aplicación al papel anteriormente descrito, se evaluaron las poliacrilamidas catiónicas para determinar el efecto sobre la resistencia de la hoja usando cartulina ondulada vieja americana, una hoja de soporte fuerte. Todas las series, excepto la 7-1, contenían el 2% en peso de almidón ExcelSize 15 en la disolución de la prensa encoladora. El uso de aditivo catiónico mostró mejora de la resistencia, sin embargo, la mejora de la resistencia global observada es menor en comparación con la observada en cartulina ondulada vieja china. Las concentraciones de los aditivos indicados a continuación son en base seca en el papel.

10 TABLA 7 Efecto de aditivos a base de acrilamida sobre la resistencia en seco del cartón de cobertura reciclado. La hoja de soporte fabricada usando cartulina ondulada vieja americana, peso base = 198 g/m², espesor = 11,5 mil, ExcelSize 15 = almidón de tapioca oxidado

Ejemplos	Aditivo	% de aditivo (d/d)	Datos de resistencia	
			Mullen (lb/in ²)	RCT (lbf/6 in.)
7-1	Sin almidón	-	58,1	97,8
7-2	Sólo almidón	-	76,1	123,3
7-3	2-2	0,5	84,4	119,9
7-4	2-2	1,0	82,4	125,4
7-5	1-6	1,0	76,6	126,8
7-6	1-1	0,25	78,0	131,3
7-7	1-1	0,5	81,8	126,6

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento que comprende
 - 5 el componente a) copolímero catiónico que comprende de 0,01 a 100 por ciento molar de monómero catiónico, en la que dicho copolímero catiónico se prepara a partir de un monómero seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dietilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dimetilaminopropilo, cloruro de acrilamidapropiltrimetilamonio, cloruro de trimetilamonio propilmetacrilamida, dialquilalilamina, dialilamina y alilamina, y un comonómero seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamida de N-metilo, (met)acrilamida de N-etilo, (met)acrilamida de N,N-dimetilo, (met)acrilamida de N-isopropilo, ácido acrílico, N-vinilformamida, N-vinilacetamida y vinil-N-ftalimida,
 - 10 el componente b) almidón, o bien nativo o bien derivatizado, y
 - 15 opcionalmente, el componente c) un producto químico modificador de la viscosidad;
 - en la que la composición carece de precipitados, coagulados y geles.
- 20 2. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que la proporción de componente a) con respecto a componente b) es de desde 1:105 hasta 1:0,5.
3. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que la proporción de componente b) con respecto a componente c) es de desde 1:1 hasta 1:0,01.
- 25 4. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el componente a) copolímero catiónico comprende del 4 al 100 por ciento molar de monómero catiónico, preferiblemente del 7 al 100 por ciento molar de monómero catiónico, más preferiblemente del 15 al 50 por ciento molar de monómero catiónico.
- 30 5. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el componente a) tiene un peso molecular de desde 10.000 hasta aproximadamente 1.000.000 Daltons, preferiblemente de desde 50.000 hasta aproximadamente 600.000 Daltons, más preferiblemente de desde 100.000 hasta aproximadamente 250.000 Daltons.
- 35 6. Composición según la reivindicación 1, en la que se incorpora un monómero de reticulación en el componente a), en la que el monómero de reticulación se selecciona del grupo que consiste en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metilénbisacrilamida, metilén-bis-(met)acrilamida, etilén-bis-(met)acrilamida, hexametilén-bis-(met)acrilamida y divinilbenceno.
- 40 7. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el componente b) es almidón modificado o no modificado y se selecciona del grupo que consiste en almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de tapioca y combinaciones de los mismos.
- 45 8. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que la viscosidad de la composición es de menos de 800 cP a 60°C de temperatura, preferiblemente menos de 500 cP a 60°C de temperatura.
9. Procedimiento para fabricar papel con resistencia en seco mejorada que comprende aplicar la composición según la reivindicación 1 al papel ya formado recubriendo dicha composición sobre dicho papel ya formado.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la composición se aplica al papel formado en una cantidad de desde 0,5 g/m² hasta aproximadamente 20 g/m².
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición se aplica al papel formado en una cantidad de desde 1 hasta 10 g/m².
- 55 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la composición se aplica al papel formado en una cantidad de desde 2 hasta 5 g/m².